

課題番号 :2022A-E12
利用課題名 (日本語) :ベッセルビーム微小爆発による透明結晶内部での高圧物質凍結に関する研究
Program Title (English) :Research on freezing of materials under high pressure by Bessel-beam driven micro-explosions in transparent materials
利用者名(日本語) :中村 浩隆¹⁾, 尾崎 典雅¹⁾, 上村 拳生¹⁾, 三好 雄大¹⁾, 太田 裕也¹⁾, 奈良 康永²⁾, Pikuz Tatiana¹⁾, Rapp Ludovic³⁾, Rode Andrei³⁾, 菖蒲 敬久⁴⁾, 富永 亜希⁴⁾, 瀬戸 雄介⁵⁾
Username (English) :H. Nakamura¹⁾, N. Ozaki¹⁾, G. Kamimura¹⁾, Y. Miyoshi¹⁾, Y. Ota¹⁾, Y. Nara²⁾, T. Pikuz¹⁾, L. Rapp³⁾, A. Rode³⁾, T. Shobu⁴⁾, A. Tominaga⁴⁾, Y. Seto⁵⁾,
所属名(日本語) :1) 大阪大学大学院工学研究科, 2) 浜松ホトニクス株式会社, 3) オーストラリア国立大学, 4) (国)日本原子力研究開発機構, 5) 大阪公立大学
Affiliation (English) : 1) Osaka Univ., 2) Hamamatsu photonics, 3) Australia National Univ., 5) JAEA., 6) Osaka Metropolitan University

キーワード：超高速ショック圧縮、フェムト秒レーザー、新物質新構造、凍結プロセス、微小爆発

1. 概要 (Summary)

圧力発生装置として一般的に知られている油圧プレスやダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた静的圧縮法に比べ、パルスレーザーを用いる動的超高速の圧縮法では、圧力温度の立ち上がりや解放、および冷却に要する時間を極端に短くすることができる。したがって、常温常圧では不可能と考えられていた高圧準安定構造が凍結することが期待されている。顕微鏡対物レンズのような高開口数のレンズを用いて、マイクロジュール程度のエネルギーのフェムト秒レーザーパルスを透明な材質内部に集光すると、圧力1000万気圧、温度1万度を超えるプラズマが固体内部に瞬間的に生成し、1ミクロン程度のサイズの微小爆発が起こる。これまでの研究により、単結晶アルミナから面心立方構造および体心立方構造のアルミニウムが、圧縮された状態で試料内部に凍結することが確認されている。

今年度の研究ではサファイア結晶とはその物性が大きく異なるシリカガラスにおいてベッセルビーム励起の微小爆発による物質の改質実験を行った。

常温・常圧でのシリカガラスの構造は6員環が支配的であり、これまでの静的な高圧実験で得られた3員環、4員環構造は数時間で6員環に戻ってしまうことがラマン散乱計測で観測されている。しかし、フェムト秒レーザー微小爆発での高速圧縮・急冷により高密度状態の凍結が実現できている可能性が示された。シリカガラスの屈折率は密度に依存しており、レーザーのエネルギー・強度分布を制御することで任意の屈折率

分布を持つシリカガラスを実現できることが期待できる。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

(目的, 背景)

1990年あたりから極短パルスレーザーに関する技術の急速な発展により、現在ではフェムト秒領域の時間幅、テラワットクラスのパワーを持つ、テーブルトップサイズレーザーパルスが一般に利用可能になっている。例えばエネルギー 5 μJ 、パルス幅 100 fs のレーザーパルスを直径 2.5 μm にまで集光すると、レーザーパワー 5 TW、レーザー光強度は 10^{15} W/cm^2 になり、真空中での光の電場振幅は 86 GV/m に相当する。その電場の大きさは原子のクーロン電場を大きく超えることになる。そのため、フェムト秒レーザーパルスの極限場を利用した研究が広く行われており、プラズマ物理、物質科学や医療応用などの分野で新展開が期待されている。

レーザーと物質との相互作用は、ピコ秒の時間スケールを境に熱的過程、非熱的過程の領域に区分される。境界となる時間スケールは自由電子から格子イオンへの衝突緩和時間により決まる。通常、この緩和時間は金属の場合は数ピコ秒、絶縁体の場合は数10ピコ秒となる。

緩和時間よりも長いパルス幅のレーザーを物質に照射した場合、レーザーの強電界により電離した物質中

の電子数は、再結合による減少の割合よりも衝突イオン化の割合が大きくなり電離が指数関数的に進行する。この状態をアバランシェイオン化といい、これが起こると非常に大きな熱エネルギーが発生してしまうため、温度上昇や応力緩和などを経て物質の状態が大きく変化する[1]。

一方、衝突緩和時間よりも短いパルス幅のレーザーでは、電子温度が格子イオン温度よりも十分に高い非平衡状態(2 温度状態)を経て、レーザーが照射された後に格子イオンの加熱が始まる非熱的過程となり、レーザーのエネルギーを材料の熱拡散速度に比べ十分に早く照射部に集中して注入することができるため、熱の影響が小さく、効率と精度の良い微細加工も可能となる。さらに、 TW/cm^2 クラスを超えるレーザー集光領域では、格子系において数万から数千度レベルまでの温度上昇が起き、その急激な熱膨張でテラパスカルレベルの応力が発生しうる。この大きな応力は、おおよそ音速で律則される物質の力学的な応答時間で急激に緩和される。以上のような温度と圧力の高速の減衰から、高エネルギー密度状態の高圧構造や準安定構造の凍結の可能性が見出されている[2,3]。

これまでの研究において Al_2O_3 (コランダム、サファイア) 内部にフェムト秒ガウシアンビームを集光照射した試料で分離した Al が凝集・結晶化した、約 50 GPa の残留応力下にある高密度 Al の回折線を検出することに成功している[4-6]。また以前の実験においては、ガウシアンビームの空間時間分布の特性から、その高圧相の生成量が極微小であったという欠点を持っていたが、長焦点という特長を持つベッセルビームを用いて“円筒状”の微小爆発を起こすことで、凍結された高圧物質の生成量を二桁増大させることを達成した。

今年度の研究ではサファイア結晶とはその物性が大きく異なるシリカガラスにおいてベッセルビーム励起の微小爆発による物質の改質実験を行った。シリカガラスは高温・高圧状態にすることでその中距離構造が変化することが知られている。シリカガラスは 4 面体構造がリング上に結合しており、常温常圧状態では主に 6 員環構造で構成されている。しかし、高温・

高圧にすることでその一部が 3 員環・4 員環などに変化し、その物性が大きく変動する[7-8]。特にシリカガラスの屈折率は密度と比例関係にあることが知られており、もしレーザー照射によりガラス内部でその屈折率を 3 次元的に変化することができるようになればファイバー材料や半導体材料として、様々な応用が期待できる。

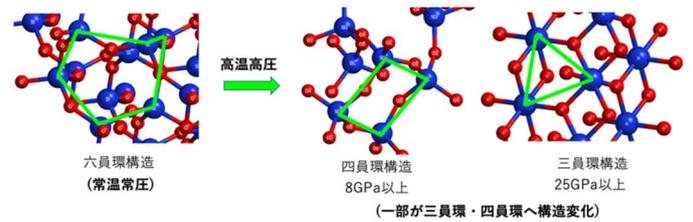


図 1. シリカガラスの中距離構造モデル図。常温常圧では主に 6 員環構造で構成されているが高温高圧状態にすることでその一部が 3 員環・4 員環などの構造に変化する。

(実験方法)

図 2. に透明試料内部に微小爆発を誘起するレーザー実験のセットアップを示す。波長 1030 nm のフェムト秒レーザーを、アキシコンレンズと対物レンズによってベッセルビームとし、結晶試料内部に集光照射した。このベッセルビームを試料面 $50 \times 100 \mu m^2$ の領域に計 500 ショット分入射させた。レーザーのパルスエネルギーは偏光子を用いておよそ $4 \mu J/pulse$ までの範囲で制御し、微小爆発が生じると同時に試料に深刻なクラックが発生しない条件となるように調整した。2 $\mu J/pulse$ の場合、集光位置での対応するレーザー強度はおおよそ $I \sim 10^{14} W/cm^2$ となる。

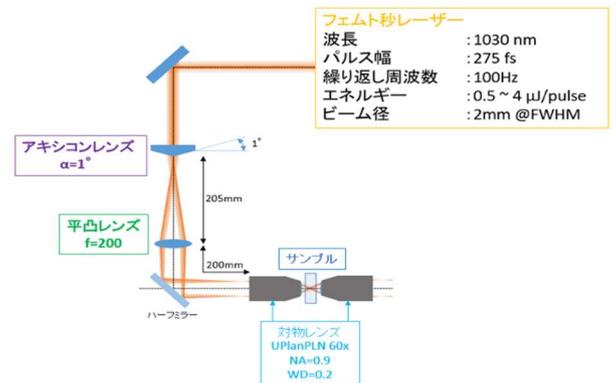


図 2. ベッセルビーム誘起微小爆発実験配置

微小爆発の回収試料に凍結している物質の構造を明らかにするため、SPring-8 のビームライン BL22XU において X 線回折実験 (XRD) を行った。X 線光子エネルギーは十分な透過能をもつ 30 keV とした。実験セットアップの概略図を図 3 に示す。X 線はベリリウムレンズによって集光されたのち、試料直前の 4 象限スリットによって、 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ に切り出して使用した。検出器には高ダイナミックレンジの Pilatus 300K を使い、長時間露光を行うことで試料内部に存在する微量の高圧物質の検出を行った。X 線の照射は大気中で行った。試料観察領域を ϕ 回転中心に固定し、 0.1° 刻みで回転させながら回折パターンを取得することで、粉末 X 線回折に相当する観察を行なった。

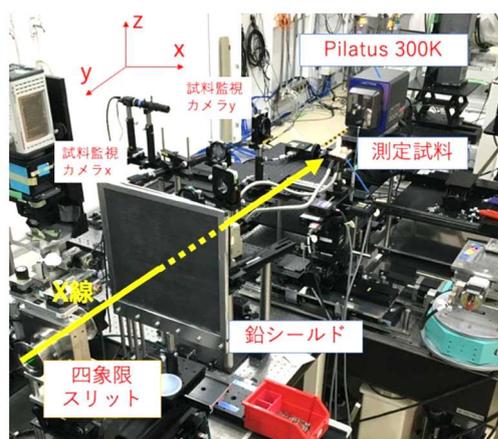


図 3. X 線回折実験のための実験配置図

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

レーザーエネルギー $2 \mu\text{J}/\text{pulse}$ の条件で集光した SiO_2 試料から得られた XRD パターンの典型的な例を図 4(左)に示す。XRD での観察では Si の回折スポットは観測できず、また SiO_2 以外からの回折線も観測されなかった。これはこの結果から原因を断定するのが難しいが SiO_2 の熱伝導率は Al_2O_3 に比べて $1/20$ 程度であるため、ボイド周辺での冷却に 20 倍ほど時間がかかり、レーザーのパルス幅が 275fs であることから冷却時間が SiO_2 の緩和時間を超えているためと思われる。これを確認するために来年度に 40fs のパルス幅のレーザーを使用して同様の Si 生成実験を行う予定である。

図 4. は横軸散乱ベクトル Q としたときの母相とレーザー照射 (エネルギー $1.17 \mu\text{J}$, $1.65 \mu\text{J}$, $2.05 \mu\text{J}$) それぞれ散乱強度 I のグラフを示している。ただし散乱ベクトル Q は次の式を用いて散乱角 2θ と X 線の波長 λ から導出される。

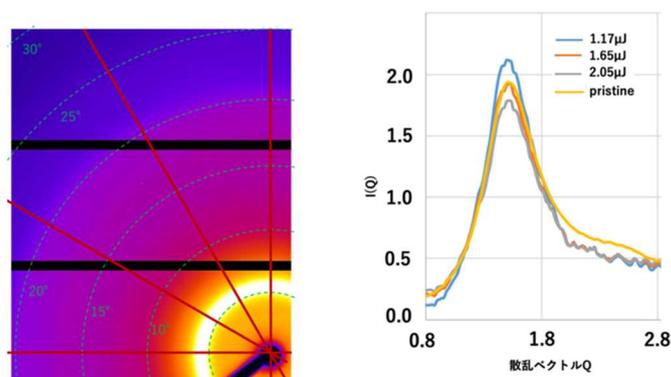


図 4. (左) レーザーエネルギー $2 \mu\text{J}/\text{pulse}$ の条件で集光した SiO_2 試料から得られた XRD パターン (右) 横軸散乱ベクトル Q としたときのそれぞれ散乱強度 I の第 1 ピーク ($Q=1.5-1.6$) 付近の分布

第 1 ピーク ($Q=1.5-1.6$) は周期 $d=4.2$ に相当し、 SiO_4 の 4 面体構造の周期性を表している [9]。このピーク的位置が変わらずに強度がレーザーのエネルギーに反比例して下がっているのがわかる。この結果は SiO_4 の 4 面体構造を維持したまま、その他の構造が変化したことを意味している [10]。また、 $Q=1.8-2.8$ の領域ではレーザーエネルギーに依存した変化が無く、母相の場合の強度が強くなっている。これは母相の 4 面体構造同士の結合角の分布が広がっていることを示しており、6 員環構造が支配的になっていることを表している。それに対し、レーザーを照射した場合は半値幅が狭くなっていることから 3 員環、4 員環が母相に比べて増えていることを示している。

また、レーザーエネルギーが大きいほど第 1 ピークが小さくなっているのはレーザーエネルギーが大きいほど急冷が始まる温度 (ガラス転移温度) が高いため、密度が減少していると考えられる [9]。さらに全体の密度が減少しているにもかかわらず第 1 ピークの位置が変動していないことからレーザーエネルギーが大きい

ほど 3 員環が多いことが示唆されており、微小爆発での発生圧力が高かったこと、急冷によりその圧力状態を凍結できていることを示唆している。

これらの 3 員環、4 員環、6 員環の大小は XRD パターンからの推測に過ぎず、断定することは今のところできていない。しかし、ラマン散乱計測を行うことでそれぞれの量を比較することが可能なため、その実験でこの推測が正しいか断定できると考えている。来年度その計測を計画している。

常温・常圧でのシリカガラスの構造は 6 員環が支配的であり、これまでの静的な高圧実験で得られた 3 員環、4 員環構造は数時間で 6 員環に戻ってしまうことがラマン散乱計測で観測されている。しかし、フェムト秒レーザー微小爆発での高速圧縮・急冷により高密度状態の凍結が実現できている可能性が示された。シリカガラスの屈折率は密度に依存しており、レーザーのエネルギー・強度分布を制御することで任意の屈折率分布を持つシリカガラスを実現できることが期待できる。

(参考文献)

[1] E.G. Gamaly et al., High Energy Density Phys. 8, 13(2012).

[2] E.G. Gamaly et al., New Journal of Phys. 15, 025018(2013).

[3] E.G. Gamaly et al., Phys. Rev. B 73, 214101(2006).

[4] S. Juodkazis et al., Phys. Rev. Lett. 96, 166101(2006).

[5] A. Vailionis et al., Nature Communications. 2, 445(2011).

[6] L. Rapp et al, Sci. Rep. 6, 34286 (2016).

[7] N. Kitamura et al., Phys. Rev. B, 50, 132 (1994).

[8] R. J. Hemley et al., Phys. Rev. Lett., 57, 747 (1986).

[9] R. Bruckner, Journal of Non-crystalline Solid, 5 123 (1970).

[10] Y. Onodera et al., NPG Asia Materials, 12, 85 (2020).

4. その他・特記事項 (Others)

特になし