課題番号	:2018A-E15
利用課題名(日本語)	:レーザー照射回収試料のX線回折診断
Program Title (English)	:X-ray diffraction post analysis of laser irradiated targets
利用者名(日本語)	:松岡 健之1),尾崎 典雅2),向井 啓一郎2),細見 実2),片桐 健登2),宮西 宏併3,
	瀬戸 雄介 4
Username (English)	: <u>T. Matsuoka¹⁾, N. Ozaki²⁾, K. Mukai²⁾, M. Hosomi²⁾, K. Katagiri²⁾, K. Miyanishi³⁾,</u>
	Y. Seto ⁴⁾
所属名(日本語)	:1) 大阪大学先導的学際研究機構, 2) 大阪大学大学院工学研究科,
	3) 大阪大学レーザー科学研究所, 4) 神戸大学大学院理学研究科
Affiliation (English)	: 1) Osaka University OTRI, 2) Osaka University,
	3) Institute of Laser Engineering Osaka University, 4) Kobe University

キーワード: 準安定構造の凍結、レーザー照射回収試料、X線回折

<u>1. 概要</u>

パワーレーザーを照射した後回収した試料に残存する構 造をX線回折により分析した。シリコン試料について、高 圧構造である単純六方晶(SH)構造の検出を目指したと ころ、回折角度分解能以内で SH 構造および BC8 構造 を含む多数の準安定構造と考えられるピークを検出した。 チタンカーバイト(TiC)については、ダイヤモンドの検出 を目指したところ、ダイヤモンドないし母相由来の Ni と考えられるピークが検出された。

2. 実験

シリコンには、レーザー照射回収試料以外では残存 が確認されていない高圧構造である、 β Sn 構造(Si-II)、Imma 構造(Si-XI)および単純六方晶(SH)構 造(Si-V)の残存が確認されている[1]。本研究では、 これらシリコンの金属相のうち予備実験で存在が示 唆されている SH 構造を放射光 X 線回折により検出 することを目的とする。また、高効率太陽電池の材料 として有望である準安定相であるシリコンの BC8 構 造[2]について、結晶性について調べる。

ー方チタンカーバイト(TiC)については、大型ナ ノ秒レーザーを照射し、数百万気圧の衝撃圧力を印可 済みの回収試料にダイヤモンドが残存しているかを 確認し、これまで生成がされていないポストダイヤモ ンド[3]の生成に向けた基礎データを取得する。

シリコンは、厚み 525 μmの単結晶(100) カ ットウェハを 4 mm 角に切り出し、波長 800 nm、 パルス幅 25 fs、集光強度 1.7×10¹⁸ W/cm²のレーザ



図.1.フェムト秒レーザー照射済みのシリコン試料顕微鏡写真.

ーを真空下で照射した。図.1 にレーザー照射痕の顕微 鏡写真を示す。

TiCは、厚み 2 mm の板を 10 mm 角程度に切り出 し、大阪大学レーザー科学研究所の激光12号レーザー、 波長 351 nm、パルス幅 2.5 ns、集光強度 6×10¹² W/cm² (試料1) および10¹³ W/cm² (試料2)で照射した試 料を1個ずつ準備した。レーザー衝撃波で印加した圧力 温度条件を図.2 に示す。試料1は衝撃圧縮時の温度が ダイヤモンドの溶融温度以下であり、試料2は溶融温度 以上である。試料1の顕微鏡写真を図.3 に示す。

実験は大型放射光施設 SPring8、日本原子力機構専用 ビームライン BL22XU、応力・イメージング測定装置で 行われた。X線回折は透過配置(試料に対してX線が垂 直入射)とし、30.047 keV のX線を試料上で 50 μ m に 集光照射した。X線検出器は Pilatus3R 300K をカメラ 長 254.14 mm に設置した。シリコンについては、予備 実験で SH 構造を検出したレーザー照射痕中心にX線を 集光し、試料の上下あおり角度(ϕ)と水平方向角度(ω) に揺動を与えた。角度範囲は ϕ を-10°から+10°まで



図.2. TiC、ダイヤモンド相図上における衝撃圧縮時の試料の 温度、圧力値(青線、TiC 衝撃圧縮曲線、赤線 TiC 溶融 線、オレンジ領域ダイヤモンド固相領域).



図.3. TiC 試料1表面顕微鏡写真.R 空間スキャンした方向.

5°刻み、 ω はそれぞれの ϕ に対して-5°から+5°ま で 0.1°刻みとして、各角度で 100 秒間露光した。 ϕ 、 ω の方向を図.4 に示す。TiC は試料に対してX線を垂 直入射((ϕ , ω)=(0°,0°))と固定し、半径方向(図.3 中の R)方向にスキャンした。



3. 結果と考察

シリコン試料については、母相以外の多数の回折スポ ットが検出された。一例として回折角度の分解能である 0.02°以下にSH構造と一致する回折スポットを図.5に 示す。図.6に試料をφ、ω軸で揺動することによって得 られた各々の画像に観測された回折スポットの信号強 度を回折角度(2θ)でプロットした。図.6において◇ は母相の回折角度を示す。縦線で示した実験データのう ち、母相に近い灰色線は母相に対して -0.055°から 0.12°シフトしており残留応力による歪がかかってい ることがわかる。母相以外の実験データは縦の赤線で示 した。

本実験で得られた回折ピークと文献値(既知の準安定 構造や、レーザー照射後に凍結が報告されている構造) の回折角度の比較を図.7に示す。図.7(a)-(c)の縦の赤線 は実験で得られた回折ピークのうち母相以外のピーク を示す。つまり図.6の縦の赤線と同じである。文献値の 回折ピークの角度はデータ点で示した。図.7(a)ではダイ ヤモンドアンビルセルによる静圧縮で残存することが 知られている構造である Si-III、Si-IV、Si-VIII、Si-IX との比較を示す。図.7(b)では文献1の実験で凍結が報告 されている高圧構造である Si-II、Si-V、Si-XI および、 フェムト秒レーザー照射で残存した可能性があると報 告されている[4] Si-XII を比較した。図.7(c)はフェムト 秒レーザーを酸化被膜付きシリコンに内部集光して凍 結したと報告のあった構造である、st12、bt8、t32、t32*、 m32、m32*[5]との比較を示した。図 7(a)から最も強度 の強いスポットを含む 7.22°(図中 A)、8.79°(B)、 19.58°(F)付近のピークが Si-III であると考えられる。 また 14.12°(D)のピークは Si-IV に近い。以上から既知 の凍結可能な構造である Si-III と Si-IV を除くと、 10.84°(C)と 16.98°(E)とその付近の回折ピークが新 しい構造の可能性がある。



図.5. (a) 回折スポット画像, (b)ラインプロファイル.



図.6. 回折スポットの信号強度.赤線と灰色線は実験データ.
◇は母相の回折角度のみを示す.赤線、灰色線の区別は本文中参照.



図.7. 実験データと文献値(a) Si-III、IV、VIII、IX.(b) Si-II、
V、XI、XII、(c) st12、bt8、t32、t32*、m32、m32*との比較.構造データは○、△、および*で回折角度のピーク位置を示してある.文献値の縦軸の値はデータ点が見やすいようにずらしてあり物理的な意味はない.構造名称は図中に凡例で示した.

図.7(b)から 10.84°付近のピーク C は Si-V (SH 構造)、 Si-XI (Imma 構造) が近い。図.7(b)から E 付近の 16.98°のピークは Si-XII 構造とよく一致する。 図.7(c)に関して比較をしたが 10.84°と一致する面はないため、10.84°のピークは Si-V の可能性が高い。 ここでは母相から近いピークを考察から外したが、 図.6 の 22.82°のピークは SH 構造の 012 面と角度分解能の範囲で一致しており SH 構造からの回折スポットの可能性がある。今回の角度揺動範囲ではとらえられなかったが、角度範囲を拡大することにより、SH の他の面かつ母相とは異なる回折角を示す面を観測する必要がある。

TiC 試料1で得られた回折画像を図.8に示す。母相

である TiC はリング状に観測されている。一方で母相に 含まれる Ni は照射痕外側ではスポット状を示すが、中 心に近づくにつれてリング状となることからレーザー 照射により細粒化している様子がわかる。1 次元化した 回折強度プロファイルのダイヤモンドピークの回折角 度付近を図.9 に示す。レーザー照射痕の中心から 100 µm ステップで半径方向に空間スキャンしたプロファ イルを示した。母相 TiC のピークは 11°、母相由来の Ni ピークは 11.6°と 13.3°に検出されている。照射痕 の外側から内側に進むにつれて、ダイヤモンドピークで ある 11.50°付近の強度が増大する。この傾向は二つの TiC 試料で共通であり、ダイヤモンドが合成され残存し た可能性と、Ni の結晶粒が大きくなった可能性がある。 本実験での回折角分解能は 0.02°であり、



図.8. TiC 試料 1 のX線回折画像. (a) 照射痕中心、(b) 中心から 1000 μmの位置をプローブしたデータである.



 図.9. TiC 試料X線回折強度プロファイル. (a) 試料 1、(b)試料 2
のプロファイル. 縦軸は強度. 各プロファイルは上からレ ーザー照射痕中心(R = 0)で下に行くほど照射痕の外側を X線でプローブしたデータである. R 方向ステップは 100 µm. 図中縦の点線はダイヤモンド、TiC、Niの回折角度の 理論値であり、一点鎖線は R=0 における強度ピークの角 度である.

ダイヤモンドと Ni のピーク分離は難しく、分解能を 上げた計測が必要である。試料 2 で観測されている 12.7°付近のピークは、TiC、Ni、ダイヤモンドいず れの構造でも説明がつかないため今後高圧構造を含 めて検討する必要がある。

4. その他・特記事項

参考文献

[1] 辻野他、レーザー加工学会誌 19,54,(2012).

[2] S. Wippermann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 046804 (2013).

[3] Martinez-Canales *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 045704 (2012).

[4] Smith et al., J. Appl. Phys. 112, 083518 (2012).

[5] Rapp *et al.*, Nat. Commun. **6**:7555 doi: 10.1038/ncomms8555 (2015).

謝辞

本研究は、JSPS 科研費(16H02246)及びコンポン研 究所の支援のもとで進められました。本実験の遂行に あたり協力いただいた JAEA 菖蒲研究員、QST 城研究 員の諸氏に深く謝意を表します。