

課題番号 : 2020A-E10
利用課題名(日本語) : 物質表面および内部へのフェムト秒レーザー照射試料の X 線回折分析
Program Title (English) : X-ray diffraction observations of femtosecond laser-irradiated samples
利用者名(日本語) : 尾崎 典雅¹⁾, 瀬戸 雄介²⁾, 小倉 広之¹⁾, 上林 大介¹⁾, 宮川 鈴衣奈³⁾, 奈良 康永⁴⁾, 片桐 健登¹⁾, 遠藤 康平¹⁾, 橋田 昌樹⁵⁾, 宮西 宏併⁶⁾, Andrei Rode⁷⁾, Rapp Ludovic⁷⁾
Username (English) : N. Ozaki¹⁾, Y. Seto²⁾, H. Ogura¹⁾, D. Kamibayashi¹⁾, R. Miyagawa³⁾, Y. Nara⁴⁾, K. Katagiri¹⁾, K. Endo¹⁾, M. Hashida⁵⁾, K. Miyanishi⁶⁾, A. Rode⁷⁾, and L. Rapp⁷⁾
所属名(日本語) : 1) 大阪大学, 2) 神戸大学, 3) 名古屋工業大学, 4) 浜松ホトニクス株式会社, 5) 京都大学, 6) 理研, 7) オーストラリア国立大学
Affiliation (English) : 1) Osaka Univ., 2) Kobe Univ., 3) Nagoya Institute of Technology, 4) Hamamatsu Photonics K.K., 5) Kyoto Univ., 6) RIKEN, 7) Australia National Univ.

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大型プレスやダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた静圧縮法に比べ、フェムト秒レーザーパルスを用いる超高速の方法では、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压準安定構造が残存することが期待されている[1-3]。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[2]。

本研究では、内部集光した試料に残存する新しい高压準安定物質の確認と、生成量などについて検討するため、X 線回折(XRD)による試料分析実験を行なった。特にベッセルビーム内部集光[4]の回収試料について初めてデータ取得を実施した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

2.1 研究目的

本研究グループは、これまで確認されていない物質やその構造を実験的に実証すること、さらには効率よくそれらを回収する方法論を確立することを目標として研究を展開してきた。ここでは、極短パルスレーザーを透明試料内

部に集光することで急速凍結された物質の構造を、X 線回折により明らかにすることを目的として実験を実施した。アルミナ(Al_2O_3)に対して、アキシコンレンズを用いたベッセルビーム内部集光により、高アスペクト比円柱状の微小爆発(ベッセルポイド)を誘起し、アルミ高压構造凍結だけでなく、単純なマイクロポイドに比した生成量の増大について世界で初めて検討した。同じく極短パルスレーザー照射によって試料表面に形成された微細周期構造における結晶性や高压構造との関係を調べ、試料内部および表面造形における物質構造の制御に関する新たな検討も開始した。

2.2 ベッセルビーム内部集光による微小爆発試料

図 1 に、本実験で用いたベッセルビームを生成するための実験系の様子と概略図を示す。使用したレーザーは、波長 1030 nm、パルス幅 275 fs、繰り返し周波数 100 Hz、ビーム径 2.08×1.97 mm @FWHM であった。このレーザーを $\alpha = 1^\circ$ のアキシコンレンズで集光しベッセルビームを生成した。その後、平凸レンズ($f = 200$)と 60 倍対物レンズ(UPlanPLN: NA = 0.9, WD = 0.2)を用いた 4f 光学系によりベッセルビームの縮小を行い、試料内部に集光させた。

まず試料のない状態で、試料下流にあるアライメント用の対物レンズで集光径やレーザー強度をモニターしながら、ベッセルビームパターン最適化を行い、その後、照射面側から表面観察用の CCD カメラでモニターしながら所望の位置に透明試料を配置した。試料ホルダーが取り付けられている

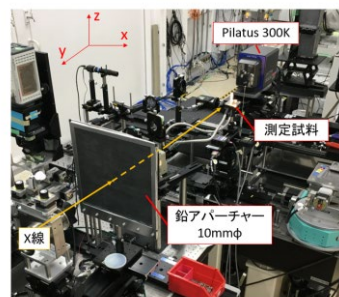
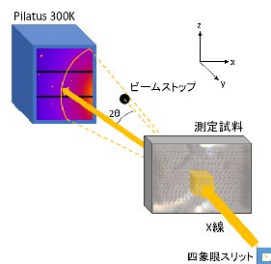
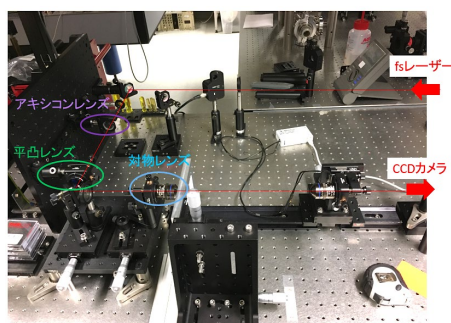


図 2. X 線回折実験のセットアップ。

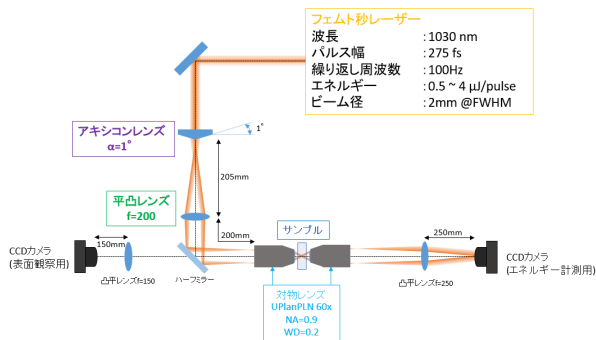


図 1. 実験セットアップ(写真と概念図)。

自動ステージを操作することで、ベッセルビーム微小爆発を縦 $5 \mu\text{m}$ 、横 $4 \mu\text{m}$ の間隔で 500 個作成した。レーザーエネルギーは偏光子を用いておよそ $0.5 \sim 4 \mu\text{J/pulse}$ の範囲で、試料自体が壊れないように調整した。典型的な $2 \mu\text{J/pulse}$ の条件では、集光位置でのレーザー強度はおよそ $1 \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$ であった。また、大気中での 0 次ベッセルビームの断面径は $1.5 \mu\text{m}$ (@FWHM)、光軸方向の長さは $72 \mu\text{m}$ (10%強度位置) であった。

作成した Al_2O_3 のベッセルビーム微小爆発試料を、電子顕微鏡と収束イオンビームを用いて加工痕位置まで削り出したうえで観察したところ、試料表面からおおよそ $25 \mu\text{m}$ 深さの位置からベッセルポイドができていたことがわかった。光軸に垂直な方向と平行な方向のポイドのサイズはそれぞれ $0.188 \mu\text{m}$ 、 $11.05 \mu\text{m}$ であり、おおよそ 100 に達する高アスペクト比であった。これらは集光位置や集光径などの実験条件から予測されるものとよく一致していた。ポイドに沿って白く見える層が観察され、ガウシアンポイドの結果と同様に、ベッセルポイド周辺に圧縮された物質が存在するシェルが形成していることが予測された。

2.3 X 線回折測定条件

X 線回折による観察実験は、高輝度放射光施設 SPring-8 のビームライン BL22XU において行われた。実験構成

の概略図を図 2 に示す。光子エネルギー 30.02 keV の X 線はベリリウムレンズによって集光されたのち、試料手前の 4 象限スリットによって、 $20 \times 20 \mu\text{m}$ 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い、試料の保持のためにジュラコン製のターゲットホルダーを作成した。ターゲットホルダは XYZ 方向の 3 軸平行移動ステージと、 ϕ 方向の回転ステージで構成されたターゲットステージに設置した。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。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

レーザーエネルギー $2 \mu\text{J/pulse}$ の条件で集光した Al_2O_3 試料から得られた X 線回折パターンの典型的な例を図 3 に示す。右の拡大図に示すように、標準状態の母相 Al_2O_3 からのものとは異なる回折スポットが多数確認できた。また、試料を回転させることで同様に回折スポットが観察された。それらは主に、 11.86° 、 11.6° 、 8.35° の 2θ 回折角に集中して現れていることがわかった。 $2\theta = 11.86^\circ$ 、 11.60° のピークについては、 Al_2O_3 由来の回折線がこの角度に存在しえないため、

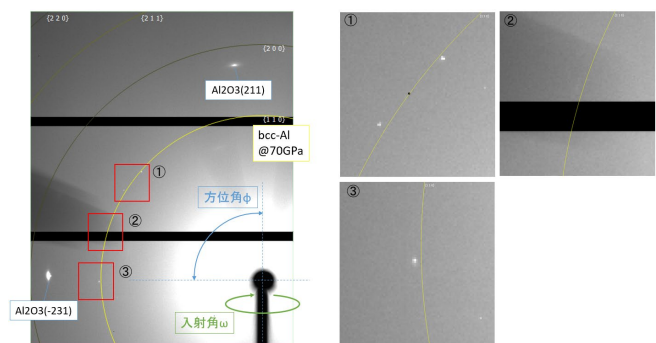


図 3. X 線回折像(図中の円は bcc-Al@70GPa の予測)。

Al₂O₃ から分離した Al が凝集・生成した fcc-Al 構造および bcc-Al 構造由来であると考えられる。同等のエネルギー密度による、過去のガウシアンビーム集光試料に関する測定の結果から、ボイドの周辺では 70 GPa 程度の残留応力が推定されており、本実験のベッセルビーム集光でも、同程度の残留応力が印加されていることが予測される。このとき、このふたつの回折角は、bcc-Al で最強となる{110}面、もしくは fcc-Al で最強となる{111}面からに相当する回折線のピーク位置と一致することからも、間接的にサブ 100 GPa レベルの残留応力状態が残存していることを示唆している。特に bcc-Al であると仮定すれば、約 80 GPa の残留応力の下で高圧構造が凍結したということになる。特に、いくつかの画像においては、同じ結晶粒からと考えられる回折スポットが検出された。80 GPa 圧力下の bcc Al の結晶が存在する場合には、方位角がちょうど 60°異なる等価な{111}回折スポットが検出器上に現れていたことから、ベッセルボイド周辺には圧縮された bcc-Al が凍結されている可能性が高いといえる。

この bcc-Al と考えられる回折ピーク強度について、過去のガウシアンビーム集光試料と比較検討した。2019 期のガウシアンビーム集光試料実験時と同じ CeO₂ 標準試料の回折強度の比較から補正を行い、ベッセルビーム集

光された試料において約 44 倍程度のピーク強度の増加が確認された。この値は、それぞれの実験におけるボイドの体積比と大まかに一致することから、妥当なものであると結論付けられる。すなわち、ベッセルビーム集光の場合にはシングルショットでの高圧相凍結が効率的に行えると同時に、単に生成量を増加させられるだけでなくそのメカニズムを解明するための XFEL のような短パルス X 線を用いたその場リアルタイム観察[5]に最適な手法であるといえる。

4. その他・特記事項 (Others)

4.1 参考文献

- [1] S. Juodkazis et al., Phys. Rev. Lett. 96, 166101(2006).
- [2] A. Vailionis et al., Nat. Commun. 2, 445(2011).
- [3] L. Rapp et al., Nat. Commun. 6, 7555 (2015).
- [4] L. Rapp et al, Sci. Rep. 6, 34286 (2016).
- [5] V. Anand et al., J. Phys. Photonics 3, 024002 (2021).

4.2 謝辞

本研究は、文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP)JPMXS0118067246、および株式会社コンボン研究所の支援のもと進められました。