

ナノ秒時間分解シングルショットラウエ回折によるレーザー誘起衝撃圧縮過程の研究

一柳光平¹, 佐藤篤志^{1,2}, 野澤俊介¹, 富田文菜^{1,2}, 中村一隆³, 足立伸一^{1,4}, 腰原伸也^{1,5}

¹ERATO-JST, ²東工大理工, ³東工大応セラ研, ⁴KEK 物構研, ⁵東工大フロンティア

Laser-induced shock compression process probed by single-shot time-resolved Laue diffraction

Kouhei ICHIYANAGI¹, Tokushi SATO^{1,2}, Shunsuke NOZAWA¹, Ayana TOMITA^{1,2}, Kazutaka G. NAKAMURA³, Shin-ichi ADACHI^{1,4}, Shin-ya KOSHIHARA^{1,5}

¹ERATO, Japan Science and Technology Agency,

²Department of Materials Science, Tokyo Institute of Technology,

³Materials and Science Laboratory, Tokyo Institute of Technology,

⁴Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,

⁵Frontier Research Center, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

極限環境下の原子、分子の格子変形を理解し制御することは、隕石の衝突や高圧物性のような地球科学の分野だけでなく、日常生活を守るための建物の材料設計などにおいても重要である。これまでに、各種半導体や鉄、銅などを試料として、レーザー誘起X線を用いたレーザー衝撃圧縮による半導体の格子応答、鉄の圧力誘起相転移現象の時間分解X線回折測定 [1-5]、もしくは、放射光X線の準単色光パルスを用いた半導体表面における弾性波伝播過程の時間分解X線回折測定などが行われてきた [6-10]。しかしながら、弾塑性転移や構造相転移を含む衝撃圧縮過程は複雑であり、その全貌の解明のためには一次元の歪み伝播過程だけでなく、3次元の格子変形全体を時間分解観測する必要がある。また、より高圧での衝撃圧縮のような不可逆現象を単発で測定するためには、1パルス当たりの光子数の高いX線パルス光源が不可欠であることは言うまでもない。これまでに、ESRF、APSやSPring-8などの放射光施設において、可逆的な光誘起化学反応、光誘起相転移、レーザー照射によるパルスエコーの伝播過程などが幅広く研究されているが [9-10]、我々は不可逆なレーザー衝撃誘起相転移近傍の現象を原子レベルで調べるために、PF-ARの大強度シングルバンチモードの特性を生かしたシングルショットの時間分解ラウエ回折測定法を開発した。

本稿では、ナノ秒時間分解ラウエ回折測定法と、時間分解ラウエ回折測定によって得られたCdS単結晶のレーザー衝撃圧縮過程を紹介する。

2. 実験

NW14Aは、ERATO腰原非平衡ダイナミクスプロジェクトによりPF-ARの大強度シングルバンチを生かしたサブナノ秒時間分解X線測定の専用ビームラインとして建設された [11]。ポンプ光源であるNd:YAGレーザー(Continuum社, Powerlite8000)の繰り返し周波数、波長、パルス幅、レーザーパワーは、それぞれ10 Hz、1064 nm、10 ns、860 mJである。プローブ光源であるX線は、周期長20 mmのアンジュレータU20から得られる1次光(ピークエネルギー16 keV、エネルギーバンド幅15%)の白

色X線パルスを二次元集光して用いている。X線パルスの1パルスあたりの光子数は約 10^9 個である。シングルショットのナノ秒時間分解ラウエ回折装置は、PF-ARのRF加速周波数(508.58 MHz)を基準信号とし、その分周信号を外部トリガーとしてX線パルスとNd:YAGレーザーを同期させている(Fig. 1)。PF-ARの周回周波数で出射する794 kHzのX線パルス列を、高速回転チョッパー(X線パルスセレクター)により1/840分周し945 HzのX線パルス列にする。レーザーのトリガー信号はRF基準信号を分周した945 Hzをさらに100分周(9.45 Hz)した電気信号を外部トリガーとしてNd:YAGレーザーを同期させる。X線とレーザーの遅延時間はデジタル遅延制御器(Stanford Research System社, DG535)により制御した。約1ミリ秒の開閉時間を持つX線シャッターで945 HzのX線パルスから1パルスのみを取り出し、これに同期して、約50ミリ秒の開閉時間を持つレーザーシャッターで9.25 Hzのレーザーパルスから1パルスを取り出すことによりシングルショットのナノ秒時間分解ラウエ回折の測定システムを構築した。

CdS単結晶はこれまでの衝撃実験によってa軸圧縮により2.92 GPaで、c軸圧縮により3.25 GPaでウルツ鉱型から岩塩型構造に相転移することが報告されている [12-16]。またGuptaらは、衝撃銃を用いた時間分解分光測定と理論計算によって、数ナノ秒の寿命の中間相の存在を示唆して

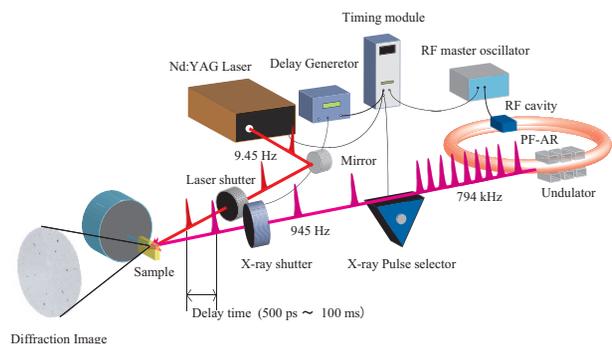


Figure 1
Schematic view of time-resolved Laue diffraction system at NW14A beamline.

いる。CdS 単結晶は c 軸圧縮した場合にウルツ鉱型構造からの六方晶系の (0001) 面の六角形の原子配列が二次元的に 4 原子配列に並び変わるマルテンサイト構造相転移し、その原子位置の再配列の過程で短寿命の中間相が存在すると示唆されている [13]。我々は、CdS の衝撃圧縮に伴う格子変形と構造相転移の過程を、シングルショットのナノ秒時間分解ラウエ回折測定により直接観測することを試みた。

数万気圧の衝撃波が固体中を伝播すると、衝撃圧縮された部分は衝撃波進展に伴うせん断破壊や衝撃波の反射によって、その結晶性は最終的に完全に破壊される (Fig.2(a))。このため衝撃圧縮過程の測定時間は圧縮状態が慣性によって保たれたナノ秒オーダーのごく短い時間に観測しなければならない。測定試料は $\phi 50.4 \text{ mm} \times 50 \text{ }\mu\text{m}$ の CdS(001) ウエハーからカットした $5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 50 \text{ }\mu\text{m}$ の小片試料を多数製作し、レーザー照射面に Al アブレタを $500 \text{ }\text{\AA}$ 蒸着させ、両面にフィルムを接着した (Fig. 2(b))。X線は CdS 単結晶の c 軸と平行になるように入射し、レーザーは X線に対して約 15° の角度で入射した [17]。Al 層のアブレタは CdS 表面でレーザー照射によりアブレートし、そのレーザーアブレーションによる膨張により CdS 表面から衝撃波が発生する。レーザーと X線の集光径はそれぞれ $250 \text{ }\mu\text{m}^2$, $400 \text{ }\mu\text{m}\phi$ でそれぞれサンプル表面に集光照射した。400 mJ のレーザーを集光照射したとき、

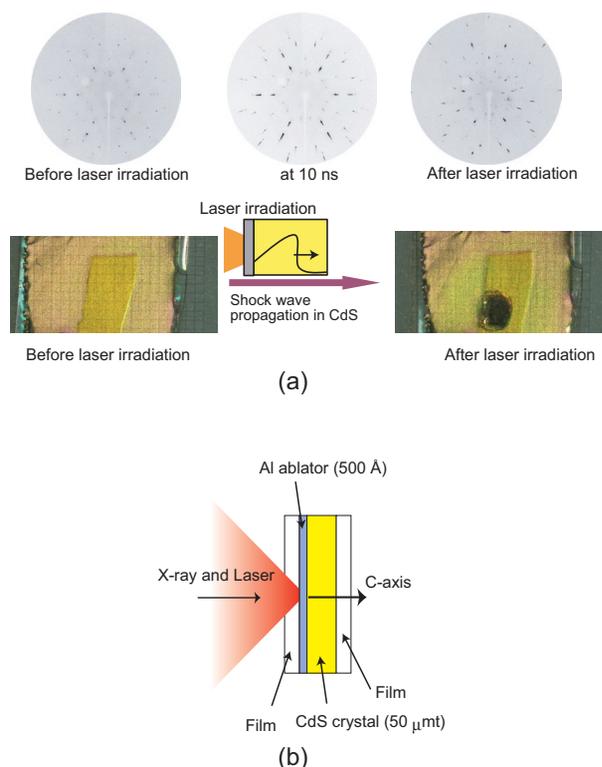


Figure 2
 (a) The Laue images are before laser irradiation, under shock loading at 400 mJ irradiation, and after laser irradiation, which corresponding to the pictures of sample from the view of rare surface. (b) Schematic diagram of the sample. Thicknesses of CdS, the Al ablator and the film are $50 \text{ }\mu\text{m}$, $500 \text{ }\text{\AA}$, and $25 \text{ }\mu\text{m}$, respectively. c-axis is parallel to the direction of shock loading.

照射後結晶性は完全に破壊され、照射中心部はレーザー誘起衝撃波によりすべて吹き飛ばすことを確認した。したがって、シングルショットのラウエ回折測定ごとにサンプルを交換し、遅延時間ごとに取得したラウエ回折像を時系列に並べて衝撃波伝播に伴う格子変形の解析を行った。

3. 結果

860 mJ のレーザーパルスを試料表面に集光照射したときの CdS 単結晶の時間分解ラウエ回折像を Fig. 3 に示す。CdS 単結晶のウルツ鉱型構造に帰属される 6 回対称の回折点が明瞭に観測される。レーザー照射後、0 ns から 12 ns にかけてすべての回折点が高角シフトを示し、その後回折点は 22 ns では原点方向にブロードニングしながら戻る。6 回対称を示す最も強度の高いピークは、それぞれ (201) , (-201) , (-221) , $(2-21)$, (021) , と $(0-21)$ である。反射強度を 2 θ プロットすると、 (201) と (302) の両方で衝撃波伝播に伴うピークシフトが見られた (Fig. 4(a))。6-9 ns の間に (302) に 3 つのピークが観測された。これはこれまで報告されている定常状態の初期相、中間相と、衝撃圧縮された初期相と考えられる。約 15 ns でほぼサンプル全体が衝撃圧縮され、照射裏面に衝撃波が到達したことを示す。さらに裏面で衝撃波が反射し、圧力解放波が裏面から照射面に向かって進展する様子が観測された。これらのピークの高角側へのシフトは CdS 結晶のレーザー照射面から c 軸方向にレーザー誘起衝撃波が伝播したことを示す。また 15 ns 以降にピークが原点方向へシフトしているのは、衝撃波がサンプル裏面で反射し、照射表面に戻る過程に対応する。この衝撃圧縮過程がもし等方的な圧縮であれば、格子定数に比は一定に保たれるため、ラウエ回折点の位置は移動しないはずである。しかしながら実際には、ラウエ回折のブラッグ点の高角側への移動が観測されたことから、この衝撃圧縮は c 軸方向に弾性的な一軸圧縮であることが明らかになった。また各回折点のシフトはブラッ

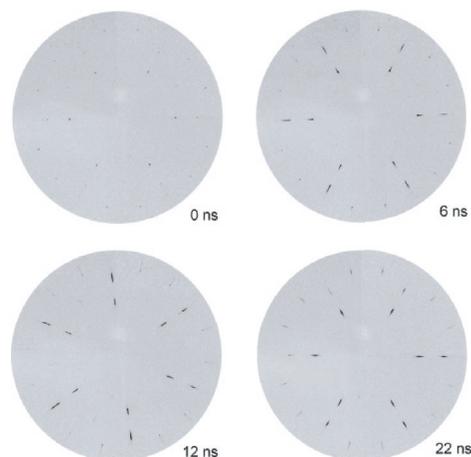


Figure 3
 The Laue patterns of the CdS single crystal are obtained by time-resolved Laue diffraction measurement. The data at each delay times are taken as snapshot; the delay times are 0, 6, 12, and 22 ns. All peaks shift to the higher angle side and move back to their original position depending on the process of shock wave loading.

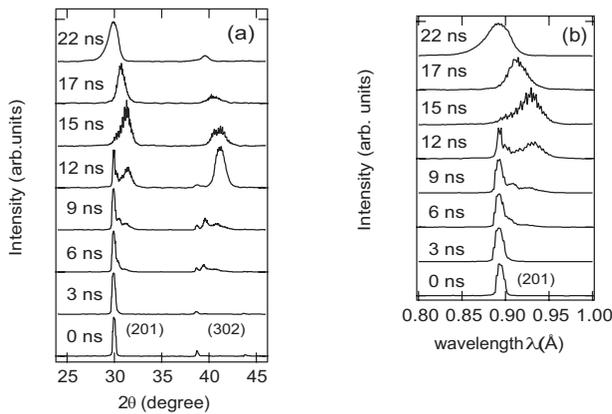


Figure 4
 (a) (201) and (302) peaks on the sixfolding axis are plotted from time-resolved Laue diffraction images of CdS single crystal. Laser intensity was 860 mJ. The laser-induced shock wave propagates through the sample. (b) The shift of the wavelength range for (201) of Bragg condition under shock-wave loading is plotted as a function of the delay time.

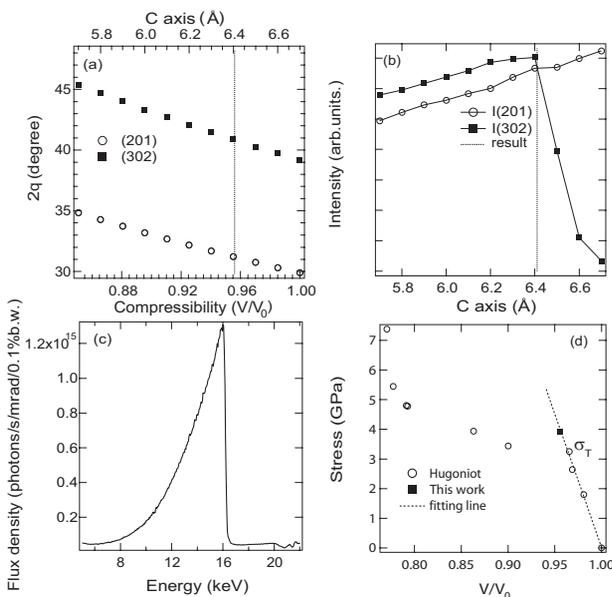


Figure 5
 (a) Uniaxial compression dependence of the peak shift. The uniaxial compression dependence of the open circle, the square, shows the (201) and (302) peak shifts, respectively. (b) Calculation of the intensity change with decreasing length of the c-axis. The plotted intensity changes of (201) and (302) are shown by an open circle, a square, respectively. The open circle shows the most intense peak on the sixfolding axis at ambient pressure. (c) White x-ray spectrum from the undulator. (d) Stress-relative volume plane of the CdS single crystal. τ_1 is the phase transition point, $\sigma_{\tau_1}=3.25$ GPa. The filled circle is the Hugoniot data of CdS crystal(Ref. 13 and 15). The filled square is the result of laser-induced shock compression. The dotted line is a smooth fit in the elastic region.

グ条件を満たすX線の波長変化に対応させると Fig. 4(b) のようになる。このとき衝撃波速度はピーク位置の時間変化から 4.5 ± 0.5 km/s と見積もられ、これまで測定されている相転移点付近の縦波音速と良く一致する [15]。

アンジュレータ光源 U20 の 1 次光スペクトル (Fig. 5(c)) を用いて c 軸長の変化に対する (201) と (302) のピークシフトを計算すると Fig. 5(a) のようになる。CdS 結晶

が c 軸方向に一軸圧縮されることにより c/a の格子定数比が変化し、回折点のピークが高角側へシフトする。15 ns での (201) のピークは 2θ 方向に最大 31.24° まで移動しており、このシフト量から c 軸方向に 4.4% 圧縮されたことが分かった。特に観測された回折点(302)のピーク強度は、15 ns でピーク強度が急峻に増加する。(201) と (302) のピーク強度変化をアンジュレータ U20 の 1 次光スペクトルを用いたブラッグの回折条件を c 軸圧縮に対するピーク強度変化として Fig. 5(b) に示す。各回折点は一軸圧縮されたとき、ピーク強度はX線パルスのスペクトルに依存して強度が変化する。一軸圧縮におけるブラッグの回折条件の変化により、c 軸で約 4% 以上圧縮された場合 (302) 点は急峻にピーク強度が変化することを示している。これにより CdS 単結晶は約 6 ns の間 4.4% の衝撃圧縮を受けたと結論した。

今回観測された一軸圧縮による体積変化を音速測定によって報告されている CdS 単結晶の衝撃圧縮の圧力-比体積の相図 (Hugoniot 曲線) 上にプロットすると、本実験による観測点は、CdS 単結晶のウルツ鉱型構造から岩塩型構造への相転移点 (3.25 GPa) を越えており、弾性域から外挿すると圧力値は 3.92 GPa と見積もられる。Gupta らの衝撃圧縮された CdS 結晶の時間分解分光測定の結果から約 6 GPa まで弾性応答をし、また約 4 GPa で 10 ns 以上の相転移時間が必要であると報告している [12]。以上の結果から、本実験では、相転移圧を越えているにもかかわらず衝撃圧力保持時間が 10 ns 以下であるために、初期相である CdS 単結晶のウルツ鉱型構造を保っている過渡状態が観測されたと結論した。

4. まとめ

今回我々は、シングルショットのナノ秒時間分解ラウエ回折測定システムを構築し、レーザー誘起衝撃波伝播中の CdS 単結晶の格子変形の観測に成功した。Nd:YAG レーザーの集光照射により発生した衝撃波によって CdS 単結晶が c 軸方向に一軸圧縮され、衝撃波伝播中における各回折点のシフトが c/a の格子定数比に対応することを明らかにした。また相転移点以上の圧力条件下で、CdS 単結晶の初期相 (ウルツ鉱型構造) が過渡的に生成している状態を観測することに成功した。以上の結果は、我々が開発した時間分解シングルショットラウエ回折測定法が、ナノ秒の時間分解能で結晶格子全体の変形を観測し、さらに衝撃波誘起によるナノ秒オーダーで起こるマルテンサイト相転移などの構造変化の観測を可能にする極めてユニークかつ有効な手法であることを示している。今後我々はこの時間分解ビームライン NW14A をさらに高度化して、衝撃超高压のような極限環境下における原子、分子ダイナミクスを明らかにしてゆきたいと考えている。

6. 謝辞

阪大レーザー研の弘中陽一郎氏には実験にアドバイスを頂きました。心より感謝致します。

引用文献

- [1] D. H. Kalantar *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 075502 (2005).
 [2] D. H. Kalantar *et al.*, Phys. Plasmas **10**, 1569 (2003).
 [3] Y. Hironaka *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77**, 1967 (2002).
 [4] H. Kishimura *et al.*, J. Chem. Phys. **117**, 10239 (2002).
 [5] A. Loveridge-Smith *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2349 (2001).
 [6] S. H. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 26104 (2005).
 [7] M. F. DeCamp *et al.*, J. Synchrotron. Rad. **12**, 177 (2005).
 [8] Y. M. Sheu *et al.*, Phys. Rev. B. **78**, 045317 (2008).
 [9] H. Ihee *et al.*, Science **309**, 1223 (2005).
 [10] Y. Hayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 115505 (2006).
 [11] S. Nozawa *et al.*, J. Synchrotron Rad. **14**, 313 (2007).
 [12] S. M. Sharma and Y. M. Gupta, Phys. Rev. B **58**, 5964 (1998).
 [13] M. D. Kundson *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 11704 (1999).
 [14] M. D. Kundson and Y. M. Gupta, J. Appl. Phys. **91**, 9561 (2002).
 [15] Z. P. Tang and Y. M. Gupta, J. Appl. Phys. **81**, 7203 (1997).
 [16] Z. P. Tang and Y. M. Gupta, J. Appl. Phys. **64**, 1827 (1988).
 [17] K. Ichiyangi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 231918 (2007).

(原稿受付日：2008年10月1日)

著者紹介

一柳 光平 (Kouhei ICHIYANAGI)



科学技術振興機構・ERATO 腰原非平衡
ダイナミクスプロジェクト博士研究員
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
高エネ機構内 腰原プロジェクト 事務所
TEL:029-879-6185 FAX:029-879-6187
e-mail:ichiyana@post.kek.jp

佐藤 篤志 (Tokushi SATO)



東京工業大学理工学研究科
物質科学専攻 博士後期課程
科学技術振興機構・ERATO 腰原非平衡
ダイナミクスプロジェクト
非常勤技術員
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
高エネ機構内 腰原プロジェクト 事務所

TEL:029-879-6185 FAX:029-879-6187

e-mail:sato.t.ah@m.titech.ac.jp

野澤 俊介 (Shunsuke NOZAWA)



科学技術振興機構・ERATO 腰原非平衡
ダイナミクスプロジェクト
博士研究員
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
高エネ機構内 腰原プロジェクト 事務所
TEL:029-879-6185 FAX:029-879-6187
e-mail:noz@post.kek.jp

富田 文菜 (Ayana TOMITA)

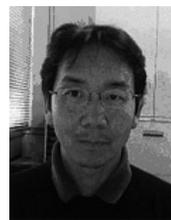


東京工業大学理工学研究科
物質科学専攻 博士後期課程
科学技術振興機構・ERATO 腰原非平衡
ダイナミクスプロジェクト
非常勤技術員
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
高エネ機構内 腰原プロジェクト事務所

TEL:029-879-6185 FAX:029-879-6187

e-mail: atomita@chem.titech.ac.jp

中村 一隆 (Kazutaka G. NAKAMURA)



東京工業大学応用セラミックス研究所
准教授
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区
長津田町 4259
TEL:045-924-5397 FAX:045-024-5339
e-mail:nakamura.k.ai@m.titech.ac.jp

足立 伸一 (Shin-ichi ADACHI)



高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所 准教授
科学技術振興機構・ERATO 腰原非平衡
ダイナミクスプロジェクト
分子動画グループリーダー
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL:029-879-6022 FAX:029-864-3202

e-mail:shinichi.adachi@kek.jp

腰原 伸也 (Shin-ya KOSHIHARA)



東京工業大学フロンティア
研究センター 教授
科学技術振興機構・ERATO 腰原非平衡
ダイナミクスプロジェクト
プロジェクトリーダー
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1
TEL:03-5734-2449 FAX:03-5734-2440

e-mail:skoshi@cms.titech.ac.jp