

ジルコン型化合物の衝撃圧縮下高速度構造相転移過程のその場観察 In-situ observation of shock-induced phase transitions in Zircon-type compounds

岸村浩明¹, 吉市祐人¹

¹防衛大学校機能材料工学科

〒239-8686 神奈川県横須賀市走水 1-10-20

Hiroaki KISHIMURA^{1,*} and Yuto YOSHIICHI¹

¹Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy
1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239-8686, Japan

1 はじめに

ジルコン ($ZrSiO_4$) は地球惑星科学的に重要な化合物の一つであり、地球の衝突クレーターや月隕石に含まれている物質である。岩石の年代測定での U-Th-Pb 同位体系ではジルコンが使われることから、いかにジルコンが衝撃変成をするのかを調べることは重要な課題であり、これまでも衝撃圧縮回収実験が行われている[1]。一方、材料の特性に大きな影響を与えるものは、その材料の結晶構造である。ジルコン型化合物の YVO_4 はレーザー媒質としても使われる蛍光体ホスト材料であるが、圧力誘起構造相転移により蛍光スペクトルを変えることが出来ると報告されている[2]。圧力印加は相転移での結晶構造変化を通じて材料特性を制御できるプロセッシングの一手法とも考えられ、このためにも相転移メカニズムの理解が必要である。

衝撃圧縮下の極短時間の内に起こる構造相転移の過程を明らかにするためには、実際に相転移の経過を追跡し、構造変化を X 線回折法 (XRD) で直接的にその場観察することは非常に有力な手段である。ポンププローブ法により、圧力印加に同期して、時々刻々変化する物質内部の様子をその場観察することにより、一連の相転移過程を調べることができる。この方法には高い時間分解能で、高強度な X 線を用いた測定ができる装置が必要であり、その X 線と同期が可能な圧力印加手段が必要になる。PF-AR の NW14A に設置されているパルスレーザーは、PF-AR のもたらす 100 ps パルス幅 X 線と容易に同期をとることが可能であるため、レーザー照射によって発生する圧力パルスが誘起する結晶内部の圧力誘起相転移の動的な過程を調べることが可能である。そこで本研究では、 YVO_4 での実験を行うための手法の確立のための第一歩として、 Y_2O_3 セラミックスを試料としてのレーザー光照射により生じる構造相転移過程の検出を試みた。

2 実験

試料として、市販の $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の透明な多結晶 Y_2O_3 板 (神島化学製) を用意した。これを予め Al を薄く蒸着しておいた PET フィルムの Al

と反対側の面にエポキシ樹脂で接着した。これを試料ホルダーに取り付け、真空引きした実験チャンバーに設置した。レーザー照射によって、集光位置での試料は吹き飛ばされるが、残った試料は回収をして、励起波長 532 nm で集光径 20 μm のラマン散乱分光 (NR5100, JASCO) で評価した。

衝撃圧力は Nd:Glass レーザー (10.5J/パルス、パルス幅 12 ns、波長 1064 nm) を用いて与え、試料上での集光径を 500 μm と 250 μm の 2 条件とした。それぞれでのレーザー強度は、450 GW/cm^2 と 1700 GW/cm^2 であった。

X 線パルスはエネルギー 15.6 keV で、試料上に $450 \times 250\text{ }\mu\text{m}^2$ のサイズで照射した。X 線回折測定では、X 線パルスが試料を透過して得られるデバイシユエーリングを、下流側にある直径 165 mm の 2 次元 CCD カメラ (Mar-CCD165, Rayonix Inc., IL, USA) で記録した。レーザー光と X 線との遅延時間を調整することで、レーザー照射衝撃圧縮中の結晶構造の時間変化を記録した。

3 結果および考察

図 1 に、初期試料と、1700 GW/cm^2 を照射し X 線の遅延時刻 31.4 ns での 1 次元 X 線回折プロファイル、および衝撃後から衝撃前試料の強度を引いた差分プロファイルを示す。 $2\theta = 14.9^\circ$ と 17.2° に見えるピークは、 Y_2O_3 の立方晶 C 型の (222) と (400) 面に由来するピークである。レーザー照射衝撃圧縮中の試料の XRD プロファイルでは、Bragg ピーク強度が弱まる一方で、高角度側に広がっていることがわかる。加えて、 $2\theta = 16.5^\circ$ を中心としたブロードなピークが見られる。本研究で使用した試料の厚さが 0.1 mm と厚く、X 線回折が透過配置であるため、レーザー照射衝撃圧縮中であっても、まだレーザー照射衝撃圧縮されていない部分からの成分、衝撃波により圧縮されている常圧相の成分、および相転移されて生じた高圧相の成分が同時に XRD プロファイルに見られていることには注意する。観察された高角度側への広がりには常圧相の圧縮、 $2\theta = 16.5^\circ$ を中心としたブロードなピークは高圧相のピークと考えられる。

450 GW/cm²では遅延時刻 6.7 ns から 27.8 ns で測定し、1700 GW/cm²では遅延時刻 15.4 ns から 35.8 ns で測定をした。450 GW/cm²では遅延時刻 11.8 ns で Bragg ピークの高角度側への広がりが見られるようになり、2θ=16.5° を中心としたブロードな成分も検出できるが、時間による変化やそれぞれの構造解析をするには不十分な強度であった。

図 2 は 1700 GW/cm²で遅延時刻 28.0 ns での XRD プロファイルに Le Bail 解析をした結果である。解析では常圧の立方晶 C 型と高压相の単斜晶 B 型を参照にしている。図 2(a)はレーザー照射衝撃圧縮前の XRD プロファイルで、Bragg ピークは C 型のみである。図 2(b)はレーザー照射衝撃圧縮中の XRD プロファイルで、C 型に加え B 型を考慮してフィットすると、実験で測定されたプロファイルをうまく説明できることがわかった。このことから、レーザー衝撃圧縮中に C 型から B 型への圧力誘起構造相転移が起こっていて、その相転移が起こるにはレーザー照射により発生した衝撃波が到達して数ナノ秒後という短い時間しかかからないことがわかる。しかし、この解析でも例えば B 型の割合などの定量的な解析をするには、不十分な強度であることがわかった。

450 GW/cm²でのレーザー照射衝撃圧縮では、試料のレーザーが照射された箇所の一部を回収することができた。試料のラマン散乱測定を行ったところ、C 型のピークに加え、B 型のピークも観察できた。このことから、450 GW/cm²でのレーザー照射衝撃圧縮でも、不可逆的な C 型から B 型への構造相転移が起こったことがわかった。

4 まとめ

Y₂O₃でのレーザー照射衝撃圧縮中に、ナノ秒オーダーで起こる圧力誘起構造相転移の証拠が得られたが、構造変化過程を追跡するには X 線回折強度が不十分である。

謝辞

Le Bail 解析は防衛大学校機能材料工学科下野聖矢講師によるものです。ご協力に感謝します。

参考文献

- [1] K. Kusaba, Y. Syono, M. Kikuchi, K. Fukuoka, Earth. Planet. Sci. Lett. **72**, 433-439 (1985)
- [2] H. Kishimura, S. Shimono, H. Abe, Physica B, **641**, 414104 (2022)

* kisimura@nda.ac.jp

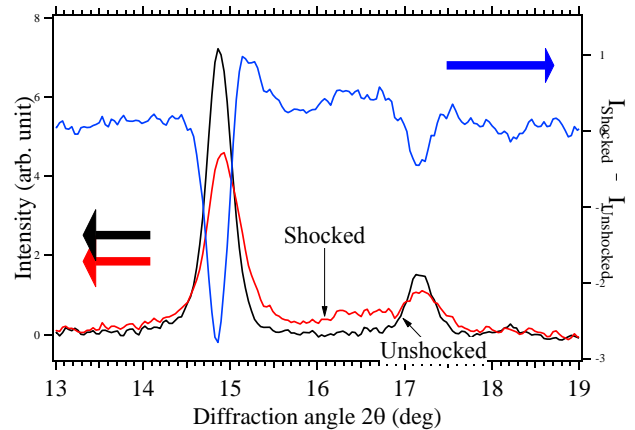


図 1 1700 GW/cm²照射時、遅延時刻 31.4 ns

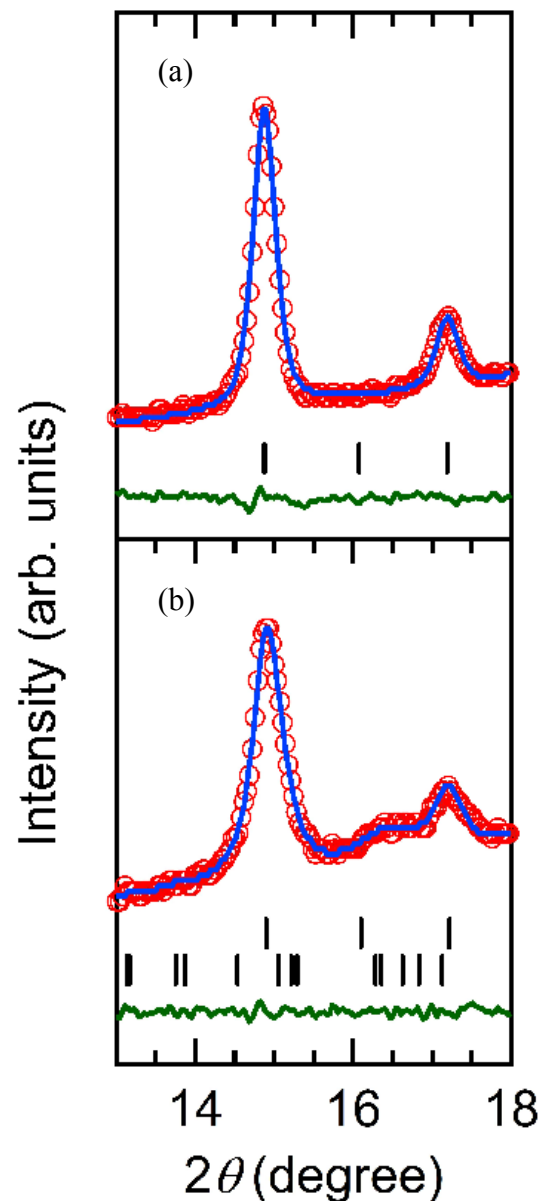


図 2 1700 GW/cm²照射時、遅延時刻 28.0 ns での XRD プロファイルの Le Bail 解析結果。赤の○が実験結果、青の実線がフィット結果