

フェムト秒レーザ駆動衝撃波によるシリコン高压構造の常圧下における残存

辻野 雅之^{*}, ^{**}, 佐野 智一^{*}, ^{***}, 尾崎 典雅^{****}, 坂田 修身[†]
 荒河 一渡^{††}, ^{***}, 大越 昌幸^{†††}, 井上 成美^{†††}, 森 博太郎^{††}
 兒玉 了祐^{****}, 小林 紘二郎^{††††}, 廣瀬 明夫^{*}

^{*}大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^{**}日本学術振興会特別研究員 DC (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^{***}JST CREST (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^{****}大阪大学 大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

[†]物質・材料研究機構 中核機能部門 高輝度放射光ステーション (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)

^{††}大阪大学 超高压電子顕微鏡センター (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 7-1)

^{†††}防衛大学校 (〒239-8686 神奈川県横須賀市走水 1-10-20)

^{††††}若狭湾エネルギー研究センター (〒914-0192 福井県敦賀市長谷 64-52-1)

(Received January 6, 2012)

Femtosecond Laser-Driven Shock Synthesis of High-Pressure Structure of Silicon

TSUJINO Masashi, SANO Tomokazu, OZAKI Norimasa, SAKATA Osami, ARAKAWA Kazuto, OKOSHI Masayuki,
INOUE Narumi, MORI Hirotarō, KODAMA Ryosuke, KOBAYASHI F. Kojiro, HIROSE Akio

We synthesized high-pressure structures of silicon, which have never remained after conventional compressions, using the femtosecond laser-driven shock wave. We analyzed the crystalline structures of the femtosecond laser-driven shock-compressed silicon with x-ray diffraction measurements and transmission electron microscope observations. We found that diffraction peaks of β -Sn, *Imma*, and simple hexagonal structures which were high-pressure structures of silicon existed in the x-ray diffraction patterns. We observed the β -Sn grain in the dark field image taken at the diffraction point of the (011) plane of the β -Sn structure, where the matrix diamond structure transformed satisfying the theoretical crystallographic orientation relationship using the transmission electron microscope. The size of the β -Sn grain is around 100 nm consisting of some crystalline grains around a few tens nm. We suggest that the high-pressure structures exist under atmospheric pressure with compressive stress from the surrounding structures. We expect the femtosecond laser-driven shock wave opens up a new way to fabricate the functional materials.

Key words : femtosecond laser, shock wave, silicon, high-pressure structures, synthesis

1. 緒 言

ものづくり技術の発展には、機能的な材料の創製だけでなく、その創製手法の開発も非常に重要である。本論文では前例の少ない圧力をパラメータとした材料創製に着目した研究を行った。手法としてテーブルトップの装置で MPa (メガパスカル) の低圧力から TPa (テラパスカル) の高圧力までを容易に達成することが可能なフェムト秒レーザ駆動衝撃波を用い、常圧下とは異なる機能的性を有する高压構造を、常圧下に創製することを目指した。

本研究では試料としてシリコンを用いた。シリコンは、常圧下で安定な Diamond 構造に対して、高压構造は金属であるため¹⁾、シリコンの新たな機能的性が期待できる。シリコンの圧力誘起の構造転移は、約半世紀にわたって盛んに研究が行われている。シリコンの高压構造には正方晶 β -Sn 構造 (11-13 GPa)²⁾⁻⁵⁾、斜方晶 (空間群 *Imma*) 構造

(13-16 GPa)⁶⁾⁻¹⁰⁾、単純六方晶 Simple Hexagonal (SH) 構造 (16-38 GPa)¹¹⁾⁻¹⁴⁾、斜方晶 (空間群 *Cmca*) 構造 (38-42 GPa)^{11),13),14)}、六方最密 (HCP) 構造 (42-79 GPa)^{11),13)-16)}、面心立方 (FCC) 構造が (79 GPa-)^{11), 14)-16)} が存在する。構造名の後の括弧内の圧力範囲は、各構造が安定な圧力範囲である。Fig. 1 に既知の圧力-温度範囲でのシリコンの平衡状態図を示す。シリコンの高压構造は、従来の圧縮法を用いた実験では常圧下に残存しない結晶構造である。シリコンの他の結晶構造には、高压構造から圧力解放時に生成する半導体や半金属である準安定相が存在する^{2),17)-24)}。

シリコンの高压構造を常圧下に残存させるために、フェムト秒レーザ駆動衝撃波を用いた。フェムト秒レーザを物質に照射すると、被照射物質のアブレーションが起こる²⁵⁾⁻²⁸⁾。アブレーションの反跳力によって、物質内部に衝撃波が駆動される。アブレーションはレーザ強度に依存するため、パルス幅が短く高強度を達成することが可能な

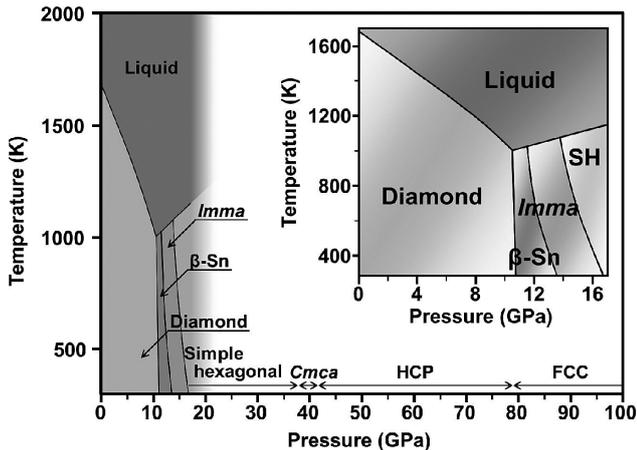


Fig. 1 Temperature-pressure phase diagram of silicon⁵⁾. Melting curve and phase boundaries are not determined above 16 GPa.

フェムト秒レーザーでは、高圧力を負荷する衝撃波を駆動することが可能である。達成される衝撃圧力は本研究と同程度の条件下で数百 GPa であると報告されている²⁹⁾。フェムト秒レーザー駆動衝撃波は、一般にフェムト秒レーザーの熱影響部より試料の深くまで伝播するため、レーザーによる熱影響がない衝撃波のみの影響部が生成する。物質に衝撃波を負荷した際には、エントロピー増加に伴い熱が発生する。しかし集光照射したフェムト秒レーザー駆動衝撃波では、衝撃波負荷領域が限定されるため、発生した熱が周辺領域に吸収され、急冷効果が得られる。ゆえに圧力負荷時に生成した構造を、常圧下に残存させることが可能であると考えられる^{30),31)}。またフェムト秒レーザー駆動衝撃波は、他の手法で駆動される衝撃波とは異なる独自の特徴を有している。他手法で駆動される衝撃波は、圧力の立ち上がりから立ち下がりまでの時間がナノ秒からマイクロ秒の時間範囲で、最高到達圧力が保持される持続時間が存在する。対してフェムト秒レーザー駆動衝撃波は圧力の立ち上がりから立ち下がりまでの時間が数十から数百ピコ秒と非常に短く、最高到達圧力の持続時間も存在しない³²⁾⁻³⁴⁾。この現象にも圧縮下で生成した構造が常圧下で安定もしくは準安定の構造に相転移する際の原子の動きを阻害する効果があると考えられる。ゆえにフェムト秒レーザー駆動衝撃波では、従来圧縮法では常圧下に残存しない高压構造を、常圧下に残存させることが可能であると考えられる。

本研究では、フェムト秒レーザー駆動衝撃波の材料創製法としての応用を目指し、フェムト秒レーザー駆動衝撃波がシリコンに与える結晶構造変化を、特に高压構造に着目して明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

試料には鏡面仕上げされた純度 99.99999999%(11N)、ノンドープのシリコンウエハを用いた。試料厚さは $525 \pm 25 \mu\text{m}$ 、試料表面の結晶面は(100)面である。ウエハを約 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ のサイズにガラス切りによって切り出し試料として実験に用いた。この試料表面にエネルギーの

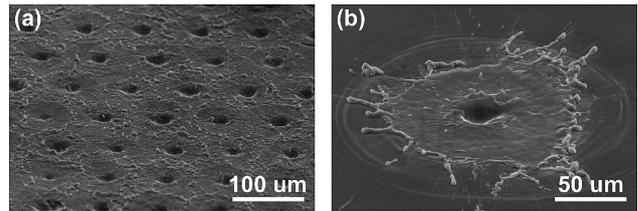


Fig. 2 SEM images of femtosecond laser irradiated silicon surface. The samples were tilted 60 deg from horizontal at the SEM observations. (a) Sample for XRD. Multiple pulses irradiated without overlap. Interval between each pulse was $80 \mu\text{m}$. About a hundred craters were exposed to x-ray at the measurement. (b) Sample for TEM before sample preparation. Single pulse irradiated. The sample was fabricated using FIB for the TEM observation.

空間分布がガウス分布のフェムト秒レーザー(TSA, Spectra-Physics Inc.)パルスを空气中、室温下で、各レーザーパルスが隣同士で影響を与え合うことのない間隔で集光照射した。レーザーの波長は 800 nm 、パルスエネルギーは 5.5 mJ 、パルス幅は 130 fs であった。

試料の解析には X 線回折法(XRD: X-Ray Diffraction)と透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope; H-800, Hitachi High-Tech. Co.)を用いた。XRD の測定で用いた試料の照射パルスの間隔は $80 \mu\text{m}$ である。レーザー照射した試料表面形状を Fig. 2(a)に示す。XRD は SPring-8 の放射光 X 線を用い、フォトンフラックスが大きく、平行性の優れた X 線ビームを有し、精度の高い測定が可能である表面界面構造解析ビームライン(BL13XU)で測定を行った³⁵⁾。X 線の波長は 1.000 \AA である。フェムト秒レーザー駆動衝撃波による結晶構造の変化は試料表層ほど顕著であると考えられるため、入射角を固定し X 線の試料への侵入深さを制限することが可能な斜入射 XRD を用いた。入射角は 0.1 deg とし、検出器角度 δ の刻みは 0.02 deg とした。入射角 0.1 deg はシリコンの臨界角 0.144 deg 以下であるが、試料表面粗さがあるため、試料に X 線が侵入することが可能である。得られた回折パターンに存在する回折波をガウス分布によりフィッティングを行い、回折ピーク角を導出した。生成した結晶構造を同定するために、レーザー未照射の試料に対して測定を行い、照射を行った試料の回折パターンと比較を行った。TEM 観察に用いた試料は、フェムト秒レーザーを一パルスのみを照射した。照射によって形成されたクレータ部を、集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam; FB-2000, Hitachi High-Tech. Co.)を用いて、初期表面に対して垂直に切り出し、薄片化を行い、レーザー照射部断面を観察した。FIB による加工前の試料の表面形状を Fig. 2(b)に示す。FIB による加工を行う前に試料表面にプラチナ薄膜を作製し、試料へのイオンビームによる影響を防いだ。加工中も、装置内でタングステン保護膜を堆積させ試料へのイオンビームによる影響を防いだ。

3. 実験結果および考察

3.1 X線回折測定

フェムト秒レーザー照射を行った試料と、照射前の試料に対するXRDの測定結果をFig. 3に示す。上方の回折パターンが照射後の試料から得られたものであり、下方の回折パターンが照射前の試料から得られたものである。レーザー照射前の試料の回折パターンにおいて約37 degに存在するブロードな回折波は、シリコンの自然酸化膜であるアモルファスの二酸化シリコンから得られた。他の回折波は存在しないため、レーザー照射後の試料から得られるアモルファスの二酸化シリコンのブロードな回折波以外は、全て新たに生成した構造から得られた回折波である。レーザー照射後の回折パターンにおいて、常圧下で安定な構造であるDiamond構造から得られた回折波が三つ存在した。この測定角度領域で得られるDiamond構造の結晶面からの回折波が全て検出された。よって単結晶である母材のDiamond構造が多結晶化していることが明らかとなった。Diamond構造の回折波は、Fig. 2(a)の試料表層に存在するレーザー照射によって形成された溶融再凝固層と、衝撃波の影響によって起こる多結晶化によって微細化されたDiamond構

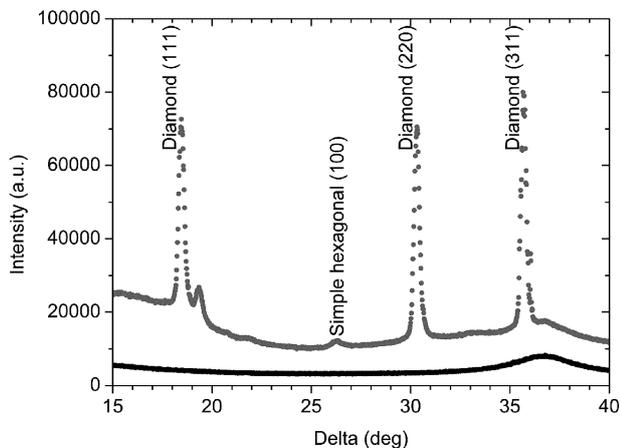


Fig. 3 XRD patterns of femtosecond laser irradiated silicon (Upper pattern) and unirradiated silicon (Lower pattern). Step angle of δ : 0.02 deg, exposure time per a step: 10 s, incident angle: 0.1 deg.

造から得られたと考えられる。次に約26 deg付近の回折波を同定した結果、シリコンの高压構造であるSH構造であった。よって本実験において、フェムト秒レーザー駆動衝撃波をシリコンに負荷することにより、従来法では常圧下に残存したことの無い高压構造の残存が達成された。他の回折波はレーザー照射によって形成した酸化物である二酸化シリコンや、過去に常圧下での存在の報告があるシリコンの圧力誘起の準安定相である。さらに詳細な解析を行うため、X線の入射方向および露光領域を変更して二つの測定を行った。それらの結果をFig. 4に示す。上方二つの回折パターンがレーザー照射後の試料から得られた回折パターンであり、最下部の回折パターンがレーザー照射前の試料から得られた回折パターンである。レーザー照射後の試料から得られた回折パターンに対して、実験方法の項で述べたフィッティングを行った結果、得られた曲線を各回折パターンの下に示す。これらの測定結果から β -Sn構造、

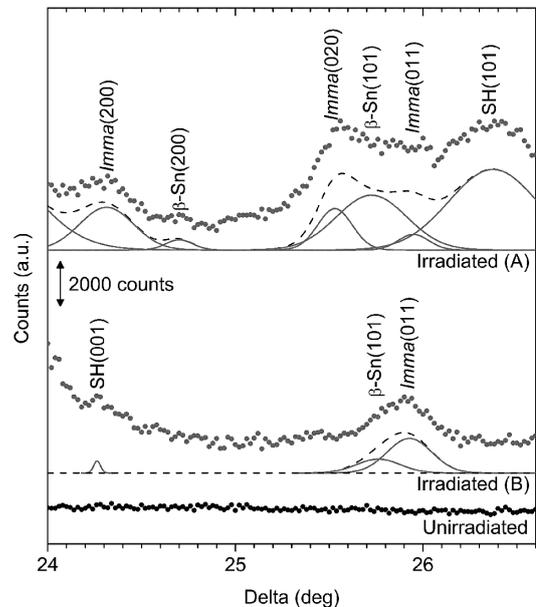


Fig. 4 XRD patterns and peak fittings of femtosecond laser irradiated silicon (Upper and middle patterns) and unirradiated silicon (Lower pattern). Step angle of δ : 0.02 deg, exposure time per a step: 5 s, incident angle: 0.1 deg.

Table 1 Assignment of Gaussian fitted diffractions observed in XRD measurements for femtosecond laser irradiated silicon and comparison between observed d -spacings and actual d -spacings of high-pressure phases of silicon.

Patterns	Angle (deg)	d_{obs} (Å)	Phase	hkl	d_{act} (Å)	Difference (%)
(A)	24.31	2.374	<i>Imma</i>	200	2.374	0.03
	24.70	2.338	β -Sn	200	2.334	0.14
	25.53	2.263	<i>Imma</i>	020	2.251	0.54
	25.73	2.246	β -Sn	101	2.242	0.17
	25.95	2.227	<i>Imma</i>	011	2.220	0.32
	26.37	2.192	SH	100	2.204	-0.54
(B)	24.26	2.379	SH	001	2.381	-0.06
	25.76	2.243	β -Sn	101	2.242	0.04
	25.93	2.229	<i>Imma</i>	011	2.220	0.40

Imma 構造, SH 構造の三種の高圧構造を検出することに成功した. 回折ピークの同定結果を, 既知の高圧構造の結晶構造データ⁸⁾と比較した結果一覧を **Table 1** に示す. 検出された回折波から得られた面間隔と高圧構造の面間隔との誤差は全て 1% 以下であった. **Fig. 3** と **Fig. 4** において計三つのレーザ照射後の試料から得られた回折パターンを示したが, X 線の入射方向および露光領域の違いによって得られる回折パターンの形状が異なっていた. この理由は高圧構造が配向性を有しているためであると考えられる.

3.2 透過電子顕微鏡観察

透過電子顕微鏡観察によって得られた試料の断面像を **Fig. 5(a)** に示す. レーザは像の上側から入射しており, 上方が試料表層, 下方が試料内部である. 像内のほぼ全域である灰色の領域が観察対象であるシリコンである. シリコンの上部に存在する黒色の領域は FIB 加工中に堆積させたタングステン保護膜である. シリコンの表層 1 μm 程度は熔融再凝固の特徴である小傾角粒界が存在していることを確認した. ゆえに表層 1 μm 程度はレーザ加熱による熔融再凝固層であることが明らかとなった. 試料内部には格

子欠陥が導入されており, シリコンの塑性変形が起こっていた. シリコンはほぼ全域が *Diamond* 構造として存在していることが回折像から確認され, 従来の圧縮法で生成する準安定相の存在は確認されなかった.

次に高圧構造の直接観察を行うために, β-Sn 構造を観察対象として **Fig. 5(b)** に示す暗視野像を取得した. 暗視野像は, 母相の *Diamond* 構造から高圧構造である β-Sn 構造へと, 相転移機構に基づいた方位関係を維持して相転移したと仮定した際に¹⁴⁾, β-Sn 構造の (011) 面から得られる回折波⁸⁾の位置で結像した像である (**Fig. 5(c)**). ゆえに条件を満たす β-Sn 構造の結晶粒は像内で輝度が高い白色の領域として示される. **Fig. 5(d)** に示すように試料表層の熔融再凝固層の下部に回折条件を満たす 100 nm 程度の β-Sn 構造が確認された. なお *Diamond* 構造と β-Sn 構造から得られる回折波は回折源となる面間隔が異なるため, *Diamond* 構造の微細粒は検出されない. 微細粒からより表層側の熔融再凝固層内の輝度の高い領域は, *Diamond* 構造の結晶粒界や屈曲した領域であると考えられる.

従来圧縮法では残存せず常圧下では不安定と考えられるシリコンの高圧構造が常圧下に存在するには, 周囲からの外力が必要であると考えられる³⁶⁾. フェムト秒レーザ駆動衝撃波によって残存する高圧構造は微細粒として存在しており周囲からの影響を受けやすいため³⁷⁾, 周囲の *Diamond* 構造から拘束力を受けることによって, 残存が達成されているのではないかと考えられる. 本実験で作製した TEM 試料の厚さは 100 nm から 200 nm 程度である. 薄片化された試料内では, 周囲の *Diamond* 構造からの拘束力が存在し難いため, 高圧構造が存在することが困難であると考えられる. 本実験で TEM 試料内でも, 高圧構造が存在することが可能である理由を考える. **Fig. 5(d)** が示す通り, β-Sn 構造は複数の結晶粒から構成されており, それぞれの結晶粒径は 10 nm から数十 nm である. ゆえに試料の膜厚に対して結晶粒径が相対的に十分小さいために, 薄膜下においても存在し続けることが可能となり, TEM での観察を行うことができたと考えられる.

4. 結 言

本研究では, 圧力をパラメータとして利用する材料創製の一手法の確立を目指し, テーブルトップの装置で容易に高圧力を達成することが可能なフェムト秒レーザ駆動衝撃波がシリコンに与える結晶構造変化を明らかにした. 特に様々な物質において新たな機能性を有する高圧構造は, 材料創製の対象として重要であるため, フェムト秒レーザ駆動衝撃波により, 従来法による圧力負荷後に常圧下に残存したことの無いシリコンの高圧構造について調べた.

フェムト秒レーザを照射したシリコンに対して, XRD 測定を行った結果, シリコンの高圧構造である β-Sn 構造, *Imma* 構造, SH 構造の存在を確認した. 高圧構造は母相の *Diamond* 構造に対して相対的に存在量は少なく, 配向性を有していると考えられる. TEM 観察を行った結果, 暗視野像において β-Sn 構造の結晶粒を観察することに成

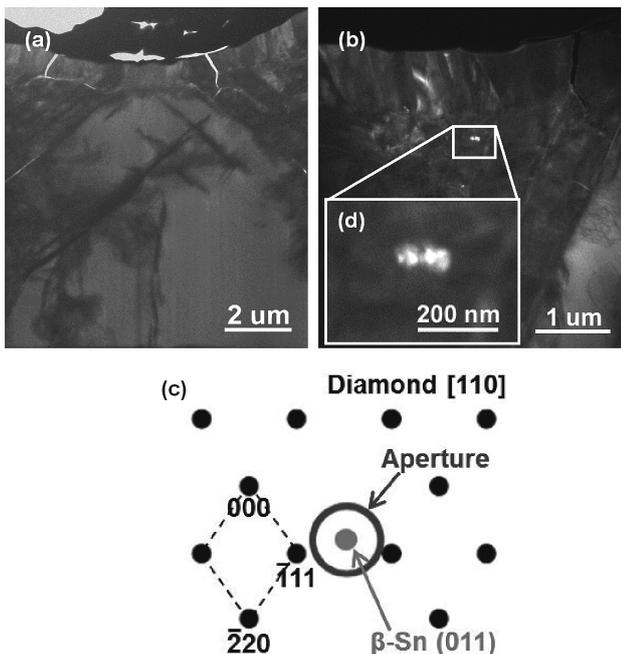


Fig. 5 TEM images of cross section below crater formed by femtosecond laser irradiation. The sample was fabricated with the FIB after the femtosecond laser-driven shock compression. (a) Bright field image of sample. (b) Dark field image taken at the diffraction spot of β-Sn (011) shown in (c). The bright grain shows β-Sn structure. (c) Theoretical diffraction spot of β-Sn (011), where the matrix diamond structure transforms satisfying the theoretical crystallographic orientation relationship, on [110] diffraction pattern of diamond structure. The dark field images were taken using the diffraction spot of β-Sn (011), inserting the aperture. (d) Crystalline grains of β-Sn structure. The synthesized β-Sn structure consists of some crystalline grains around a few tens nm.

功した。β-Sn 構造は約 100 nm のサイズであり、十 nm から数十 nm の結晶粒で構成されていた。微細粒として高圧構造が存在しているために、周囲の構造からの影響を受けやすい状態であり、何らかの拘束力が働くことによって常圧下での存在が維持されているのではないかと考えられる。

以上の様にフェムト秒レーザー駆動衝撃波によりシリコンの高圧構造を常圧下に残存させることに成功した。この結果により、フェムト秒レーザー駆動衝撃波が機能性高圧構造を常圧下で創製する手法として、今後の発展が期待できる。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」、科学研究費補助金・基盤研究(S) (No. 22224012)、科学研究費補助金・基盤研究(C) (No. 21560759)、および科学研究費補助金・特別研究員奨励費(21・825)の支援のもとに実施した。また、放射光実験は財団法人高輝度光科学研究センターの承認を得て(課題番号 2006B1383, 2006B1553, 2007A1638, 2007B1681, 2008A1738)、SPring-8 の BL13XU にて実施した。

参 考 文 献

- 1) Minomura, S. and Drickamer, H.G.: Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III-V compounds, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**-5, (1962), 451.
- 2) Wentorf, R.H. and Kasper, J.S.: Two New Forms of Silicon, *Science* **139**-3552, (1963), 338.
- 3) Jamieson, J.C.: Crystal Structures at High Pressures of Metallic Modifications of Silicon and Germanium, *Science*, **139**-3556, (1963), 762.
- 4) Crain, J., Piltz, R.O., Ackland, G.J., Clark, S.J., Payne, M.C., Milman, V., Lin, J.S., Hatton, P.D. and Nam, Y.H.: Tetrahedral structures and phase transitions in III-V semiconductors, *Phys. Rev. B* **50**-12, (1994), 8389.
- 5) Voronin, G.A., Pantea, C., Zerda, T.W., Wang, L. and Zhao, Y.: *In situ* x-ray diffraction study of silicon at pressures up to 15.5 GPa and temperatures up to 1073 K, *Phys. Rev. B* **68**-2, (2003), 020102.
- 6) Needs, R.J. and Martin, R.M.: Transition from β-Sn to simple hexagonal silicon under pressure, *Phys. Rev. B* **30**-9, (1984), 5390.
- 7) Chang, K.J. and Cohen, M.L.: Solid-solid phase transitions and soft phonon modes in highly condensed Si, *Phys. Rev. B* **31**-12, 7819 (1985).
- 8) McMahon, M.I. and Nemes, R.J.: New high-pressure phase of Si, *Phys. Rev. B* **47**-13, (1993), 8337.
- 9) Lewis, S.P. and Cohen, M.L.: Theoretical study of high-pressure orthorhombic silicon, *Phys. Rev. B* **48**-21, (1993), 16144.
- 10) McMahon, M.I., Nemes, R.J., Wright, N.G. and Allan, D.R.: Pressure dependence of the *Imma* phase silicon, *Phys. Rev. B* **50**-2, (1994), 739.
- 11) Olijnyk, H., Sikka, S.K. and Holzapfel, W.B.: Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa, *Phys. Lett.* **103A**-3, (1984), 137.
- 12) Hu, J.Z., Merkle, L.D., Menoni, C.S. and Spain, I.L.: Crystal data for high-pressure phases of silicon, *Phys. Rev. B* **34**-7, (1986), 4679.
- 13) Hanfland, M., Schwarz, U., Syassen, K. and Takemura, K.: Crystal Structure of the High-Pressure Phase Silicon VI, *Phys. Rev. Lett.* **82**-6, (1999), 1197.
- 14) Katzke, H., Bismayer, U. and Tolédano, P.: Theory of the high-pressure structural phase transitions in Si, Ge, Sn and Pb, *Phys. Rev. B* **73**-13, (2006), 134105.
- 15) Duclos, S.J., Vohra, Y.K. and Ruoff, A.L.: hcp-to-fcc Transition in Silicon at 78 GPa and Studies to 100 GPa, *Phys. Rev. Lett.* **58**-8, (1987), 775.
- 16) Duclos, S.J., Vohra, Y.K. and Ruoff, A.L.: Experimental study of the crystal stability and equation of state of Si to 248 GPa, *Phys. Rev. B* **41**-17, (1990), 12021.
- 17) Kasper, J.S. and Richards, S.M.: The Crystal Structures of New Forms of Silicon and Germanium, *Acta Cryst.* **17**-6, (1964), 752.
- 18) Yin, M.T.: Si-III (BC-8) crystal phase of Si and C: Structural properties, *Phys. Rev. B* **30**-4, (1984), 1773.
- 19) Biswas, R., Martin, R.M., Needs, R.J. and Nielsen, O.H.: Complex tetrahedral structures of silicon and carbon under pressure, *Phys. Rev. B* **30**-6, (1984), 3210.
- 20) Besson, J.M., Mokhtari, E.H., Gonzalez, J. and Weill, G.: Electrical Properties of Semimetallic Silicon III and Semiconductive Silicon IV at Ambient Pressure, *Phys. Rev. Lett.* **59**-4, (1987), 473.
- 21) Nemes, R.J., McMahon, M.I., Wright, N.G., Allan, D.R. and Loveday, J.S.: Stability and crystal structure of BC8 germanium, *Phys. Rev. B* **48**-13, (1993), 9883.
- 22) Crain, J., Ackland, G.J., Maclean, J.R., Piltz, R.O., Hatton, P.D. and Pawley, G.S.: Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon, *Phys. Rev. B* **50**-17, (1994), 13043.
- 23) Piltz, R. O., Maclean, J. R., Clark, S. J., Ackland, G. J., Hatton, P. D. and Crain, J.: Structure and properties of silicon XII: A complex tetrahedrally bonded phase, *Phys. Rev. B* **52**-6, (1995), 4072.
- 24) Pfrommer, B.G., Côté, M., Louie, S.G. and Cohen, M.L.: *Ab initio* study of silicon in the R8 phase, *Phys. Rev. B* **56**-11, (1997), 6662.
- 25) Chichkov, B.N., Momma, C., Nolte, S., Alvensleben, F. von and Tünnermann, A.: Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl. Phys. A* **63**-2, (1996), 109.
- 26) Jandeleit, J., Urbasch, G., Hoffmann, H.D., Treusch, H.-G. and Kreutz, E.W.: Picosecond laser ablation of thin copper films, *Appl. Phys. A* **63**-2, (1996), 117.
- 27) Nolte, S., Momma, C., Jacobs, H., Tünnermann, A., Chichkov, B.N., Wellegehausen, B. and Welling, H.: Ablation of metals by ultrashort laser pulses, *J. Opt. Soc. of America B* **14**-10, (1997), 2716.
- 28) Mannon, P.T., Magee, J., Coyne, E., O'Connor, G.M. and Glynn, T.J.: The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air, *Appl. Surf. Sci.* **233**-1-4, (2004), 275.
- 29) Evans, R., Badger, A.D., Falliès, F., Mahdieh, M., Hall, T.A., Audebert, P., Geindre, J.-P., Gauthier, J.-C., Mysyrowicz, A., Grillon, G. and Antonetti, A.: Time- and Space-Resolved Opti-

- cal Probing of Femtosecond-Laser-Driven Shock Waves in Aluminum Phys. Rev. Lett. **77**-16, (1996), 3359.
- 30) Sano, T., Mori, H., Ohmura, E. and Miyamoto, I.: Femtosecond laser quenching of the ϵ phase of iron, Appl. Phys. Lett. **83**-17, (2003), 3498.
- 31) Sano, T., Mori, H., Sakata, O., Ohmura, E., Miyamoto, I., Hirose, A. and Kobayashi, K.F.: Femtosecond laser driven shock synthesis of the high-pressure phase of iron, Appl. Surf. Sci. **247**-1-4, (2005), 571.
- 32) Funk, D.J., Moore, D.S., Gahagan, K.T., Buelow, S.J., Reho, J.H., Fisher, G.L. and Rabie, R.L.: Ultrafast measurement of the optical properties of aluminum during shock-wave breakout, Phys. Rev. B **64**-11, (2001), 115114.
- 33) Moore, D.S., McGrane, S.D. and Funk, D.J.: Chapter 2 Ultra-short Laser Shock Dynamics in Shock Wave Science and Technology Reference Library Vol. 2, Springer, Berlin (2007).
- 34) Cuq-Lelandais, J.P., Boustie, M., Berthe, L., Resseguier, T. de, Combis, P., Colombier, J.P., Nivard, M. and Claverie, A.: Spallation generated by femtosecond laser driven shocks in thin metallic targets, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**-6, (2009), 065402.
- 35) Sakata, O., Furukawa, Y., Goto, S., Mochizuki, T., Uruga, T., Takeshita, K., Ohashi, H., Ohata, T., Matsushita, T., Takahashi, S., Tajiri, H., Ishikawa, T., Nakamura, M., Ito, M., Sumitani, K., Takahashi, T., Shimura, T., Saito, A. and Takahashi, M.: Beamline for surface and interface structures at SPring-8, Surf. Rev. Lett. **10**-2-3, (2003), 543.
- 36) Tsujino, M., Sano, T., Ogura, T., Okoshi, M., Inoue, N., Ozaki, N., Kodama, R., Kobayashi, K.F., and Hirose, A.: Formation of High-Density Dislocations and Hardening in Femtosecond-Laser-Shocked Silicon, Appl. Phys. Express **5**-2, (2012), 022703.
- 37) Tsujino, M., Sano, T., Sakata, O., Ozaki, N., Kimura, S., Takeda, S., Okoshi, M., Inoue, N., Kodama, R., Kobayashi, K.F., and Hirose, A.: Synthesis of submicron metastable phase of silicon using femtosecond laser-driven shock wave, J. Appl. Phys. **110**-12, (2011), 126103.