

超短パルスレーザー照射による鉄の高圧相ナノ結晶創製

大阪大学・工・生産科学専攻 佐野智一

1. はじめに

鉄は常温常圧下で bcc 構造 (α 相)、高温下で fcc 構造 (γ 相)、高圧下で hcp 構造 (ϵ 相) をとる。高温高圧下での新しい相 (β 相) の存在とその構造がこの十年議論されてきた[1-9]。

鉄の衝撃誘起 $\alpha - \epsilon$ 相転移は Minshall によって初めて報告され[10]、それらの相でのユゴニオ (定常平衡下での衝撃圧縮状態における圧力-体積曲線) は Bancroft らによって初めて測定された[11]。衝撃負荷における鉄の $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$ 相転移は Duvall らによって広くレビューされた[12]。Boettger と Wallace は鉄の衝撃誘起 $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$ 相転移の準安定性と動力学を調べ、準安定に関しては衝撃中での正方向と逆方向の転移に対する準安定経路は準静的圧縮下と基本的に同じで、動力学に関しては相転移緩和時間は衝撃強度に依存すると結論付けた[13]。非可逆相転移の場合、衝撃圧縮急速凍結(Shock Compression And Rapid Quenching: SCARQ)法によって高圧相を準安定状態で得ることが出来る。この方法を用いてグラファイトからダイヤモンドが合成された[14]。無拡散可逆転移を誘起するのに熱活性化が必要ないので、衝撃圧縮下でのこの転移は室温での準静的圧縮と対応する。100 GPa 以下では温度をいくらか補正したユゴニオは準静的圧縮下での圧力-体積曲線と良く一致する。しかしながら無拡散可逆転移の急冷凝固は理論的に不可能で、鉄の $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$ 転移はこの転移であるため SCARQ 法を用いて鉄の ϵ 相を凍結することは出来ない。

金属へのハイパワーパルスレーザー照射は金属中に衝撃波を誘起する[15]。強度 10^{12} W/cm² 以上のナノ秒あるいはサブナノ秒ハイパワーレーザー駆動衝撃はサブ TPa の圧力を誘起した[16,17]。2 つのハイパワーレーザー衝撃によって誘起された鉄の非常に高密度な双晶が観察され、短い特徴的な双晶が存在することから $\alpha - \epsilon$ 転移が起こったと推測された[18]。ハイパワーレーザー衝撃によって $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$ 転移が誘起されたと報告されたが[19]、 ϵ 相の結晶学的な証拠は示されていない。低フルエンスレーザーパルスは、急速凝固を伴う熱パルスとして振る舞う。高分解能 TEM を用いて鉄薄膜中のナノ秒パルス KrF エキシマレーザー誘起相転移が調べられ、 α 相と γ 相の間に $\alpha + \gamma$ の混相の発現が発見された[20]。 γ 相は通常の $\gamma \rightarrow \alpha$ マルテンサイト変態中に凝固するのではなく、レーザー加熱中の不完全 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態中に凝固することがわかった[21]。金属へのフェムト秒レーザー照射によって表面に負荷される瞬間的な反跳圧力が誘起され、その後温度波だけでなく衝撃波が金属中を伝播する[22-24]。すなわち、フェムト秒レーザー照射によって金属中に高温高圧状態が達成される。周波数領域干渉法によって金属薄膜中のフェムト秒レーザー誘起衝撃波が調べられた。アルミニウム薄膜がフェムト秒レーザー (10^{14} W/cm², 120 fs) に照射された時、同時に測定された衝撃速度と粒子速度がユゴニオに沿うと仮定して圧力は 0.1 - 0.3 TPa と見積もられた[25]。フェムト秒レーザーパルス(800 nm, 0.2 - 0.5 mJ, 130 fs)によって誘起された金属薄膜中の立上時間がサブピコ秒の時間分解能で測定された[26]。超高速時間分解 2D 顕微鏡を金属薄膜からの衝撃は発生測定に適用することにより、レーザー誘起衝撃波の動力学が調べられた

[27]。フェムト秒レーザーによる超高速過程のため、高温高圧相の一部が凍結されることが期待される。

本研究の目的は、鉄内のフェムト秒レーザー誘起相転移を調べ、転移相の構造を結晶学的に決定することである。本研究では結晶構造の決定に電子後方散乱回折パターン(Electron Backscatter Diffraction Pattern: EBSP)法を用いた。相転移が確認されたら、その駆動力について考察する。

2. 実験

多結晶鉄 (純度 99.99%) の結晶粒径を大きくするために 900°C の真空中 (10^{-3} Pa) で 72 時間アニールした。得られた粒径は mm オーダーであった。照射したレーザーのスポットサイズは 100 μ m 以下であり、これは得られた粒径と比較して十分小さいので、レーザーは鉄の単結晶を照射したことになる。鏡面研磨した上記の鉄の表面に、フェムト秒レーザー (スペクトラ・フィジックス社製 Spitfire、波長 800 nm、パルス幅 120 fs、フルエンス 2.5 J/cm²、強度 1.6×10^{13} W/cm²、パルス数 2000 pulses) を、アルゴン雰囲気中で照射した。コロイダルシリカで鏡面研磨したレーザー照射部の縦断面に電子ビームを照射し、EBSP 解析装置を用いてレーザー照射部近傍の結晶構造を調べた。本研究では EBSP 解析装置として、日本電子社製 FE-SEM (JSM-6500F) に付属の Oxford Instruments 社製 INCA Crystal 300 と、同じく日本電子社製 FE-SEM (JSM-6500F) に付属の TexSEM Laboratories 社製 EBSP 解析システムを用いた。

3. 結果と考察

3-1 EBSP 解析による結晶構造決定

レーザー照射部近傍の EBSP 解析結果を図 1 に示す。図 1(a) はレーザー照射部近傍の SEM 像を示す。この図においてレーザーは下から上に向かって照射された。図 1(a) の四角に囲まれた部分の EBSP マッピングデータを図 1(b) に示す。赤色、黄色、緑色はそれぞれ α 相、 ϵ 相、 γ 相を示す。レーザー照射部の底から深さ約 4 μ m までの範囲内に ϵ 相が点在していることがわかる。また、 γ 相は存在していない。同じ箇所の回折チャネリングパターンを図 1(c) に、それらのパターンに指数付けしたものを図 1(d) に示す。図 1(d) 中で赤線が α 相、紫色が ϵ 相を示す。この結果も ϵ 相が存在して γ 相が存在していないことを示す。これらの実験結果から、この相転移には衝撃圧縮が有効であることが示された。

吸収されたレーザーエネルギーは、レーザー照射後 1, 100 ps オーダー後にそれぞれ熱拡散とアブレーションを引き起こす。このことは、アブレーション時の表面への圧力負荷によって駆動される衝撃波はレーザー照射後 100 ps オーダー後に金属中を伝播し出すことを示す。熱拡散としての温度波は、アブレーション前に表面からサブ μ m 以内の深さで急激に減衰し、消滅する[23]。表面から深さ数 μ m オーダーの衝撃波は乱されていない金属中を伝播する。従って、 ϵ 相が存在する領域の衝撃波は定常状態で熱力学的に平衡である。この状態にある衝撃圧縮状態は、ユゴニオ関数で表すことが出来る。

3-2 衝撃温度計算

ここでは、定常平衡下での衝撃圧縮状態を示す熱力学恒等式を導く。用いるキャラクターは、 P : pressure, V : specific volume, T : temperature, S : specific entropy, E : specific internal energy, C_V : constant-volume specific heat, γ : Grüneisen parameter, subscript 0: an ambient state, subscript H : a shock compressed state である。

衝撃圧縮下での熱力学恒等式は、

$$TdS = dE + PdV. \quad (1)$$

である。適切な熱力学恒等式

$$TdS = C_V dT + \frac{\gamma}{V} C_V T dV, \quad (2)$$

が Wallace によって導かれた[28]。Walsh と Christian [29]に従って、式(1)をユゴニオに沿って状態 0 から状態 H まで積分すると、次式が得られる。

$$\int_{S_0}^{S_H} T_H dS = (E_H - E_0) + \int_{V_0}^{V_H} P_H dV. \quad (3)$$

ユゴニオに沿うエネルギー保存則は次式で表される。

$$E_H - E_0 = \frac{1}{2}(P_H + P_0)(V_0 - V_H). \quad (4)$$

式(4)を式(3)に代入すると、

$$\int_{S_0}^{S_H} T_H dS = \frac{1}{2}(P_H + P_0)(V_0 - V_H) + \int_{V_0}^{V_H} P_H dV. \quad (5)$$

が得られる。式(2)を式(1)と同様に積分すると、

$$\int_{S_0}^{S_H} T_H dS = \int_{T_0}^{T_H} C_{VH} dT + \int_{V_0}^{V_H} \frac{\gamma_0}{V_0} C_{VH} T_H dV, \quad (6)$$

となり、ここで $\gamma/V = \gamma_0/V_0$ を仮定した。式(5)と(6)を V_H に関して積分し纏めると、

$$C_V \frac{dT}{dV} + \frac{\gamma_0}{V_0} C_V T = \frac{1}{2} \frac{dP}{dV} (V_0 - V) + \frac{1}{2} (P - P_0), \quad (7)$$

が得られる。ここで subscript H は省略した。この式を用いて、衝撃波頭背後の温度 T を正確に求めることが出来る。

衝撃温度 T を図 2 に示す。衝撃温度は γ 相の存在する温度より常に低いことが分かる。このことは、衝撃圧縮は $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 転移を誘起しないことと一致する。また、衝撃温度は ε 相内を通り、 β 相が存在すると仮定すると β 相内も通る。このことは衝撃圧縮は $\alpha \rightleftharpoons \varepsilon$ 転移だけでなく、十分な圧力下では ε β 転移も誘起することを示す。

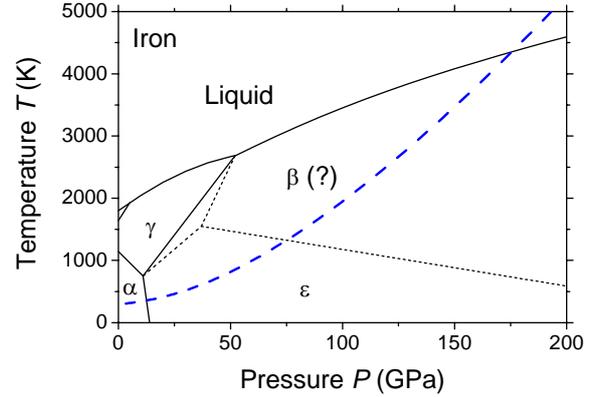


FIG. 2. Calculated shock temperature T (dashed line). Dotted lines indicate $\gamma - \varepsilon$, $\gamma - \beta$, $\varepsilon - \beta$ boundaries assuming β phase exists.

4. 終わりに

EBSP 解析システムを用いて鉄のフェムト秒レーザー誘起相転移を調べた。得られた結果を以下に示す。

1. 衝撃圧縮下では理論的に凍結不可能である鉄の ε 相がフェムト秒レーザー照射によって誘起され、凍結された。
2. EBSP 解析システムを用いて、 ε 相が存在する証拠が結晶学的に示され、その結晶サイズは nm オーダーであることが示された。
3. 鉄のフェムト秒レーザー照射によって $\alpha \rightleftharpoons \varepsilon$ 転移が誘起され、フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮がこの転移に有効であることが示された。
4. 衝撃温度計算から、フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮は $\alpha \rightleftharpoons \varepsilon$ 転移だけでなく、もし β 相が存在するとしたら $\varepsilon \rightleftharpoons \beta$ 転移も誘起することが示された。
5. この実験方法は、 β 相の存在と結晶構造を調べる潜在能力を持っていることが示唆された。

5. 文献

- [1] S.K. Saxena, G. Shen, and P. Lazor, "Temperatures in Earth's core based on melting and phase transformation experiments on iron," *Science* 264, 405-407 (1994).
- [2] S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky, P. Häggkvist, Y. Cerenius, G. Shen, and H.K. Mao, "Synchrotron x-ray study of iron at high pressure and temperature," *Science* 269, 1703-1704 (1995).
- [3] C.S. Yoo, J. Akella, A.J. Campbell, H.K. Mao, and R.J. Hemley, "Phase diagram of iron by in situ x-ray diffraction: Implications for Earth's core," *Science* 270, 1473-1475 (1995).
- [4] S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky, and P. Häggkvist, "X-ray evidence for the new phase beta-iron at high temperature and high pressure," *Geophys. Res. Lett.* 23, 2441-2444 (1996).
- [5] S.K. Saxena and L.S. Dubrovinsky, "Detecting phases of iron," *Science* 275, 94-96 (1997).
- [6] C.S. Yoo, J. Akella, A.J. Campbell, H.K. Mao, and R.J.

- Hemley, "Response to Detecting phases of iron," *Science* 275, 96 (1997).
- [7] O.L. Anderson, "Iron: Beta phase frays," *Science* 278, 821-822 (1997).
- [8] D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, and D. Häusermann, "The orthorhombic structure of iron: An in situ study at high-temperature and high-pressure," *Science* 278, 831-834 (1997).
- [9] S.S. Saxena and P.B. Littlewood, "Iron cast in exotic role," *Nature* 412, 290-291 (2001).
- [10] S. Minshall, "Investigation of a polymorphic transition in iron at 130 k.b.," *Phys. Rev.* 98, 271 (1955).
- [11] D. Bancroft, E.L. Peterson, and S. Minshall, "Polymorphism of iron at high pressure," *J. Appl. Phys.* 27, 291 (1956).
- [12] G.E. Duvall and R.A. Graham, "Phase transitions under shock-wave loading," *Rev. Mod. Phys.* 49, 523 (1977).
- [13] J.C. Boettger and D.C. Wallace, "Metastability and dynamics of the shock-induced phase transition in iron," *Phys. Rev. B* 55, 2840 (1997).
- [14] H. Hirai and K. Kondo, "Modified phases of diamond formed under shock compression and rapid quenching," *Science* 253, 772-774 (1991).
- [15] R.M. White, *J. Appl. Phys.* 34, 2123 (1963).
- [16] F. Cottet and J.P. Romain, "Formation and decay of laser-generated shock wave," *Phys. Rev. A* 25, 576-579 (1982).
- [17] F. Cottet, J.P. Romain, R. Fabbro, and B. Faral, "Measurements of laser shock pressure and estimate of energy lost at 1.05- μm wavelength," *J. Appl. Phys.* 55, 4125-4127 (1984).
- [18] T. de Rességuier and M. Hallouin, "Interaction of two laser shocks inside iron samples," *J. Appl. Phys.* 90, 4377-4384 (2001).
- [19] J.P. Romain, M. Hallouin, M. Gerland, F. Cottet, and L. Marty, " $\alpha \rightarrow \epsilon$ phase transition in iron induced by laser generated shock waves," *Shock Waves in Condensed Matter - 1987* (Elsevier, New York, 1988), p. 787-790.
- [20] V.S. Teodorescu, L.C. Nistor, J. Van Landuyt, and M. Dinescu, "TEM study of laser induced phase transition in iron thin films," *Mater. Res. Bull.* 29, 63-71 (1994).
- [21] V.S. Teodorescu, I.N. Mihăilescu, M. Dinescu, N. Chitică, L.C. Nistor, J. Van Landuyt, and A. Barborică, "Laser induced phase transition in iron thin film," *J. Phys. IV* 4, 127-130 (1994).
- [22] P. Celliers and A. Ng, "Optical probing of hot expanded states produced by shock release," *Phys. Rev. E* 47, 3547 (1993).
- [23] A. Ng, A. Forsman, and P. Celliers, "Heat front propagation in femtosecond-laser-heated solids," *Phys. Rev. E.* 51, 5208 (1995).
- [24] K. Widmann, G. Guethlein, M.E. Foord, R.C. Cauble, F.G. Patterson, D.F. Price, F.J. Rogers, P.T. Springer, R.E. Steward, A. Ng, T. Ao, and A. Forsman, "Interferometric investigation of femtosecond laser-heated expanded states," *Phys. Plasmas* 8, 3869 (2001).
- [25] R. Evans, A.D. Badger, F. Fallières, M. Mahdieh, T.A. Hall, P. Audeberg, J.-P. Geindre, J.-C. Gauthier, A. Mysyrowicz, G. Grillon, and A. Antonetti, "Time- and space-resolved optical probing of femtosecond-laser-driven shock waves in aluminum," *Phys. Rev. Lett.* 77, 3359-3362 (1996).
- [26] K.T. Gahagan, D.S. Moore, D.J. Funk, R.L. Rabie, S.J. Buelow, and J.W. Nicholson, "Measurement of shock wave rise times in metal thin films," *Phys. Rev. Lett.* 85, 3205-3208 (2000).
- [27] K.T. Gahagan, D.S. Moore, D.J. Funk, J.H. Reho, and R.L. Rabie, "Ultrafast interferometric microscopy for laser-driven shock wave characterization," *J. Appl. Phys.* 92, 3679-3682 (2002).
- [28] D.C. Wallace, "Irreversible thermodynamics of flow in solids," *Phys. Rev. B* 22, 1477-1486 (1980).
- [29] J.M. Walsh and R.H. Christian, "Equation of state of metals from shock wave measurements," *Phys. Rev.* 97, 1544-1556 (1955).

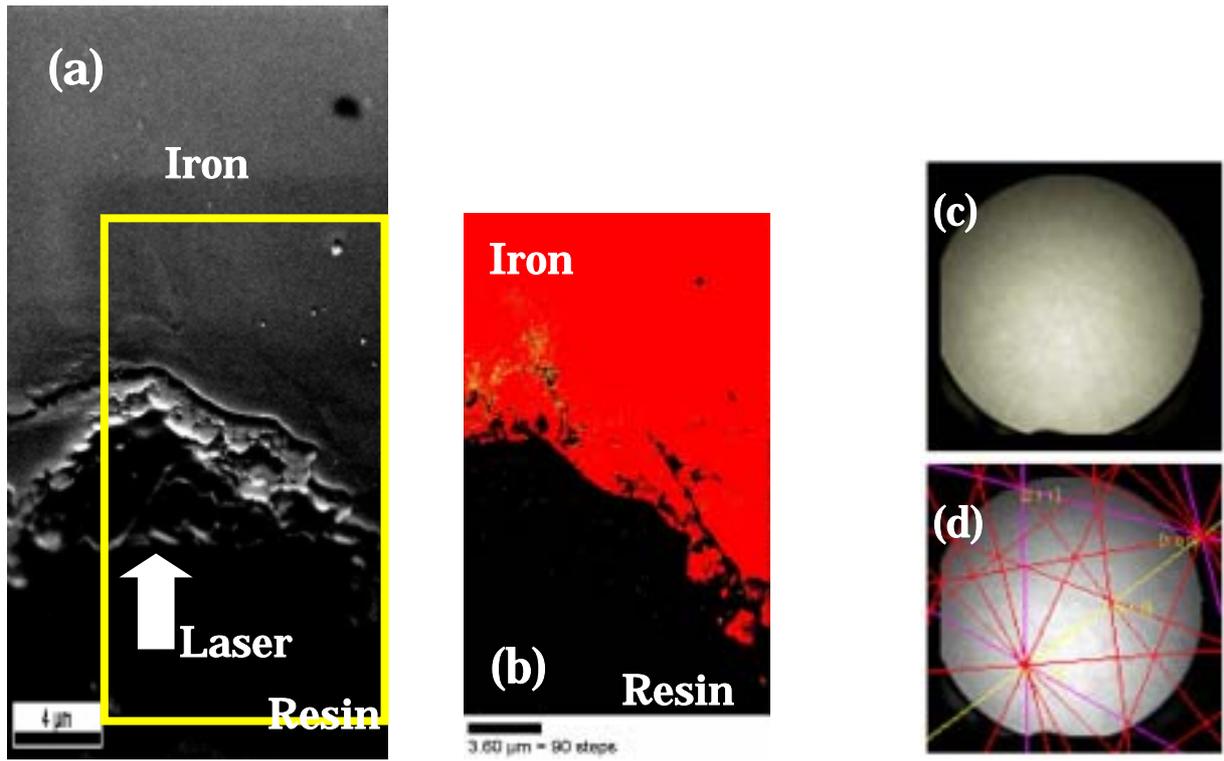


FIG. 1 (a) SEM image of laser irradiated part. Laser irradiated upwards in this image. The area surrounded by the lines were analyzed by EBSD system. (b) EBSD phase mapping data. Red: α phase, Yellow: ϵ phase, Green: γ phase, Black: resin. ϵ phase exists around $4 \mu\text{m}$ deeper from the bottom. γ phase dose not exist. (c) Diffracted channeling patterns at the point where ϵ phase exists. (d) Orientation was determined for each pattern. Red line: α phase, Purple line: ϵ phase.

