フェムト秒レーザー駆動衝撃による鉄の高圧相凍結

佐野 智一, 森 裕章, 大村 悦二, 宮本 勇
(大阪大学大学院工学研究科生産科学専攻)

Femtosecond-Laser-Driven Shock Quenching of the High-Pressure Phase of Iron

SANO Tomokazu, MORI Hiroaki, OHMURA Etsuji and MIYAMOTO Isamu

Department of Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

(Received 10 February / Accepted 12 May 2004)

The quenching of the ϵ phase of iron, which has not been observed under a conventional shock compression, was attained using a femtosecond laser. The crystalline structure in a recovered iron sample was determined using an electron backscatter diffraction pattern method and an electron diffraction pattern method. A small quantity of the γ phase of iron also existed. Thermodynamic state inside the shock front has to be known because the shock induced phase transition occurs inside the shock front. Therefore, the temperature inside the shock front was calculated using thermodynamic equations. It was found that the ϵ phase was induced by the shock itself but not the γ phase. The γ phase was suggested to be induced as an intermediate structure between the α - ϵ transition. The femtosecond laser driven shock may have the potential to quench high-pressure phases which has not been attained using conventional methods.

Keywords:

femtosecond laser, shock wave, iron, high-pressure phase, quenching, inside temperature

1. 緒 言

フェムト秒レーザーを金属に照射すると、入射したフェムト秒レーザーのエネルギーは金属中の自由電子によって吸収され、金属表面の薄層が 100 - 1,000 eV まで急速に加熱される。この時、熱伝導によって駆動された超音速温度波が乱されていないターゲット内を伝播する。加熱された物質の厚さが増加すると温度波は減速する。同時に、加熱された物質の真空中への流体力学的膨張、すなわちアブレーションが始まり、物質内部への力学的衝撃が駆動される[13]。このような状況では、レーザー強度にも依存するが、温度波が固体中を通常 100 - 200 nm にわたって伝播し[1]、温度波頭速度が音速に近づいた時、衝撃波頭が温度波頭に追いつく。そして最終的に衝撃波が先行し、乱されていない物質中を伝播する[4]。衝撃圧力強度は、伝播距離が増加するにつれて連続的に 0 に近づいていく。しかしながら、衝撃波頭背後領域は熱的に平衡のままである[4, 5]。

本研究ではターゲットとして鉄を用いた。50.2 GPa, 2,000 K 以下の鉄の平衡状態図は確立されている[6, 8]。すなわち低温低圧領域の α 相 (bcc), 高温低圧領域の γ 相 (fcc) および δ 相 (bcc), および高圧領域の ϵ 相 (hcp) である。

鉄の衝撃誘起 α - ϵ 相転移は、最も有名な高圧相転移の一つである。鉄の α - ϵ 相転移は Minshall によって初めて示され[9]、それら 2 相領域でのユゴニオは Bancroft らによって初めて測定された[10]。衝撃波の時間プロファイル

author's e-mail: sano@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

が測定され、衝撃誘起 $\alpha \rightarrow \epsilon$ 転移を完了するには約 180 ns 要することが示された[11]。レーザー駆動衝撃波の数ナノ秒というパルス幅と比較するとこの相転移は非常にゆっくりしている。この相転移の機構は未解明であるが、熱活性化を必要としないプロセスであり、相の存在比は時間の関数としてではなく圧力の関数として変化するので、無拡散変態であると論じられた[12]。さらに、衝撃負荷後の試料中に凍結された ϵ 相は観察されないの、鉄の衝撃誘起 α - ϵ 相転移は完全可逆であると考えられてきた。

フェムト秒レーザーが照射され、その影響を受ける領域は高温高圧状態になることが予想されるが、フェムト秒レーザー照射によって誘起される相転移は未だ調べられていない。本論文では、フェムト秒レーザー照射後の鉄の結晶構造を解析し、母相の α 相と異なる結晶構造が凍結していたら、その機構を考察する。結晶構造は、電子線後方散乱回折パターン (Electron Backscatter Diffraction Pattern: EBSP) [13]、および透過電子線回折法を用いて分析する。

2. 実 験

2.1 実験方法

ターゲットとして多結晶鉄チップ (純度 99.99%, $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) を用いた。結晶粒サイズを大きくするために、1,200 K, 10^{-3} Pa オーダの真空中で 72 時間アニールし

た．得られた結晶粒サイズは mm オーダであった．用いたレーザーは，Spectra-Physics 社製フェムト秒レーザーシステム（波長 800 nm，パルス幅 120 fs，ガウシアン空間強度分布，直線偏光）である．鏡面研磨した鉄表面に，焦点距離 70 mm の単レンズを用いて集光したフェムト秒レーザー（強度 10^{14} W/cm²）をアルゴン雰囲気中で照射した．ミリメートルオーダの結晶粒サイズに対してレーザーの集光径は約 50 μ m であるので，1 レーザーパルスは単結晶に照射していることになる．EBSP 解析用試料に対しては，レーザーを試料表面で走査し，1 点あたり 2,000 パルス照射し，溝を形成した．レーザー照射後の試料を樹脂埋めした後，溝に対して垂直方向の断面を鏡面研磨し，EBSP 解析システム（Oxford Instruments plc, TexSEM Laboratories Inc.）を装備した FE-SEM（日本電子株式会社製 JSM-6500 F）を用いて解析した．透過電子線回折解析用試料に対しては，表面の 1 点あたりに 1 パルスのレーザーを照射し，照射部近傍の横断面を薄膜化し，透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）（加速電圧 200 kV）で観察した．

2.2 実験結果

EBSP 解析部分の走査電子顕微鏡像を Fig. 1(a)に，EBSP 解析結果を Fig. 1(b)に示す．ここで，赤色，黄色，緑色はそれぞれ α ， ϵ ， γ 相を示し，黒色はアブレーションによって除去され，樹脂が埋まっている部分である．粒サイズが数 nm 程度の ϵ 相の結晶粒が，溝の底部から深さ 4 μ m あたりに点在していることがわかる．また， ϵ 相の結晶粒に混じって γ 相の結晶粒もわずかに存在することがわかる．

得られた TEM 像と，像の中心位置における電子線回折パターンを Fig. 2(a)に示す．TEM 像より，試料中に多くの同一方向へのスリップラインが入っていることがわかる．これは，試料中にすれ，あるいはすべりが入ったことを意味する．得られた電子線回折パターンの解析結果を Fig. 2 (b), (c)に示す．解析の結果，この試料は ϵ 相および γ 相であることが示された．

Fig. 1 (a) SEM image of the area analyzed using the EBSP method, and (b) EBSP mapping data of iron, where red, yellow, and green colors indicate the α , ϵ , and γ phases, respectively.

3. 考察

EBSP および透過電子線回折解析結果より，フェムト秒レーザー照射後の鉄には，従来の衝撃圧縮法では凍結されない高圧相の ϵ 相が凍結していることが確認された．また，微量の γ 相も存在することがわかった．

本研究で用いたフェムト秒レーザーのパルス幅は 120 fs である．この 120 fs という時間と，デバイ温度におけるフォノンの振動周期とを関連づけることによって，この時間の短さを示す．高圧での ϵ 相のデバイ温度は約 700 K である[4]．このフォノンの振動周期は 70 fs で，120 fs はフォノン振動 2 回分にかかる時間であることを意味する．これは相転移を駆動するのに十分長いとは思えず，これはフェムト秒レーザーパルスそのものが ϵ 相を合成したのではないことの証明である．したがって ϵ 相は従来法と同様の衝撃波によって誘起されたと考えられる．

EBSP 解析結果から， ϵ 相は深さ 4 μ m あたりに存在することが示された．一方，フェムト秒レーザー照射による熱影響領域は深さ 100 - 200 nm 程度である[1]．したがって， ϵ 相の存在する領域はフェムト秒レーザーによる熱影響はなく，したがってフェムト秒レーザー駆動衝撃波そのもの

Fig. 2 (a) TEM image and electron diffraction pattern, (b) and (c) key diagrams of the laser irradiated iron. This result indicates that this sample consists of the ϵ phase and a small amount of the γ phase.

の影響のみが及ぼされたと考えられる．衝撃誘起構造相転移は衝撃波頭内部で起こるため，この機構を考えるには衝撃波頭内部の熱力学状態を知る必要がある．そこで，熱輸送を陰に含む衝撃内部温度法 [16, 17] を用いて，圧力の関数として衝撃波頭内部の温度を求める．衝撃波頭内部は局所的に熱力学的に平衡であり [4, 5, 15]，熱力学状態は次式で示される．

$$C_V \frac{dT}{dV} + \frac{\gamma}{V} C_V T = -(p - p_E), \quad (1)$$

ここで， C_V はレイリー線上の定積比熱， T は温度， V は比体積， γ はグリュナイゼン係数， p は圧力， p_E は圧力 p の熱弾性成分で，すべて衝撃波頭内部の状態である．定積比熱として，

$$C_V = 3Nk_B + \Gamma_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^g T, \quad (2)$$

を用いた [16]．ここで， N は単位質量あたりの原子数， k_B はボルツマン定数， V_0 は周囲状態の比体積， $\Gamma_0 = 0.091$ J/kgK²， $g = 1.34$ である．既知のユゴニオ関数として，改訂された Brown らの衝撃データ [17] を用いる．フェムト秒レーザー駆動衝撃波によって達成されると考えられ，溶融の生じない 230 GPa 以下の圧力に対して計算を行った．

先にも述べたように衝撃波頭内部は局所的な熱力学平衡状態にあるので [4, 5, 15]，衝撃波頭内部および背後の熱力学状態は平衡状態図上で議論することができる．得られた

衝撃波頭内部の温度を圧力の関数として Fig. 3 に示す．Fig. 3(a) は衝撃圧力 50 GPa，(b) は 100 GPa，(c) は 150 GPa，(d) は 230 GPa に対する結果である．ここで鉄の相図として， α - γ - ϵ 三重点に Bundy のデータ [7] を， γ - ϵ - 液体三重点と溶融曲線に Anderson と Isaak のデータ [18] を適用した．

50 GPa 以上のいずれの衝撃圧力に対しても，内部温度は ϵ 相の安定な領域にあることがわかる．また，いずれの衝撃圧力に対しても，内部温度は常に γ 相転移温度以下である．すなわちフェムト秒レーザー駆動衝撃波は， ϵ 相を直接的に誘起するが， γ 相は直接的には誘起しない．

本研究と同様の条件(波長 800 nm，パルス幅 120 fs，レーザー強度 10^{14} W/cm²)でフェムト秒レーザーをアルミニウム薄膜に照射したとき形成される衝撃圧力は 100 - 300 GPa [2]，立ち上がり時間は数 ps [3] であると測定された．一方，鉄の衝撃誘起 α - ϵ 相転移緩和時間は約 180 ns である [11]．フェムト秒レーザー駆動衝撃波の時間プロファイルは本研究では測定しておらず，また今まで誰にも測定されたことはないが，パルス幅数 10 ns のナノ秒レーザー駆動衝撃波よりも短いと考えられる．したがって，フェムト秒レーザー駆動衝撃波のパルス幅は，鉄の衝撃誘起 α - ϵ 相転移緩和時間よりも短いと考えられる．

鉄の bcc - hcp 相転移は無拡散変態である．転移モデルとしては，fcc 構造を中間介在相として含む bcc - fcc - hcp の三段階プロセスが妥当であるとされている [12, 19]．少量の bcc - fcc 変態の後，bcc 相と fcc 相の格子整合のため

Fig. 3 Calculated temperatures inside the overdriven shock wave (bold dashed curves) for the shock amplitude of (a) 50, (b) 100, (c) 150, and (d) 230 GPa.

fcc 相が準安定になる可能性があり、したがって転移の次の段階は追加的な圧力あるいは長い待ち時間なしには進行しない。すなわち、追加的な圧力が不足し、もしくは待ち時間が十分でないとき、一部の γ 相が ε 相に転移できず、 γ 相が残存する。すなわち、本研究で形成したフェムト秒レーザー駆動衝撃波は、 α - ε 相転移を駆動するのに十分高い圧力はあるがパルス幅が短いため、 α - ε 転移によって誘起された ε 相の他に、 α - ε 転移の中間介在相である γ 相が誘起されたと考えられる。誘起された ε 相および γ 相が凍結された理由としては、衝撃立下時間が衝撃立上時間と同等に短く、 ε - α 転移および γ - α 転移が完了しなかったためと考えられる。

4. 結 言

フェムト秒レーザーを鉄に照射し、照射後の結晶構造をEBSP 法および電子線回折法によって解析した結果、従来の衝撃圧縮法では凍結不可能である高圧相の ε 相が凍結されることが確認された。また、 γ 相も凍結されていることが確認された。衝撃波頭内部の温度を計算した結果、 ε 相は衝撃圧縮そのものによって誘起され、 γ 相は α - ε 転移の中間介在相として誘起されることが示唆された。

本研究では金属のフェムト秒レーザーアブレーションによって駆動された衝撃波を用いて高圧相を誘起、凍結した。その機構ははっきりとは解明されていないが、鉄以外の材料にも適用されることが考えられる。そうすると、従来の衝撃圧縮法では凍結不可能であった高圧相を、本手法を用いることにより凍結することが可能になる。本手法は、新物質（高圧相）創製という新しい学問分野および産業分野を開拓する有力なツールである。

参 考 文 献

- [1] A. Ng, A. Forsman and P. Celliers, Phys. Rev. E 51, 5208 (1995).
- [2] R. Evans, A.D. Badger, F. Fallies, M. Mahdih, T.A. Hall, P. Audebert, J.-P. Geindre, J.-C. Gauthier, A. Mysyrowicz, G. Grillon and A. Antonetti, Phys. Rev. Lett. 77, 3359 (1996).
- [3] K.T. Gahagan, D.S. Moore, D.J. Funk, R.L. Rabie, S.J. Buelow and J.W. Nicholson, Phys. Rev. Lett. 85, 3205 (2000).
- [4] R.J. Trainor and Y.T. Lee, Phys. Fluids 25, 1898 (1982).
- [5] R. Pakula and R. Sigel, Phys. Fluids 28, 232 (1985).
- [6] H.M. Strong, J. Geophys. Res. 64, 653 (1959).
- [7] F.P. Bundy, J. Appl. Phys. 36, 616 (1965).
- [8] R. Boehler, Geophys. Res. Lett. 13, 1153 (1986).
- [9] S. Minshall, Phys. Rev. 98, 271 (1955).
- [10] D. Bancroft, E.L. Peterson and S. Minshall, J. Appl. Phys. 27, 291 (1956).
- [11] L.M. Barker and R.E. Hollenbach, J. Appl. Phys. 45, 4872 (1974).
- [12] F.M. Wang and R. Ingalls, Phys. Rev. B 57, 5647 (1998).
- [13] B.L. Adams, S.I. Wright and K. Kunze, Metall. Trans. A 24, 819 (1993).
- [14] Y. Sano and A. Abe, J. Appl. Phys. 89, 105 (2001).
- [15] T. Sano and Y. Sano, J. Appl. Phys. 90, 3764 (2001).
- [16] J.M. Brown and R.G. McQueen, J. Geophys. Res. 91, 7485 (1986).
- [17] J.M. Brown, J.N. Fritz and R.S. Hixon, J. Appl. Phys. 88, 5496 (2000).
- [18] O.L. Anderson and D.G. Isaak, Am. Mineral. 85, 376 (2000).
- [19] W.G. Burgers, Physica 1, 561 (1934).