

フェムト秒レーザー誘起ハイエントロピー合金の コンビナトリアル探索

徳島大学 大学院社会産業理工学研究部

准教授 富田 卓朗

(2020 年度 重点研究開発助成 課題研究 AF-2020201-A3)

キーワード：超短パルスレーザー、合金化、ハイエントロピー合金

1. 研究の目的と背景

1.1 研究の背景

従来の合金は一つの元素を基に生成されており、そこに性能向上のため少量の元素が添付されている。しかし、近年の研究において 3~5 種類またはそれ以上の元素を各 5 ~35at. % の等原子分率で合金化させることで、従来の合金より生体適合性及び耐摩耗性や強度などに優れた合金が形成されることが知られており、これらはハイエントロピー合金 (HEA) という名で注目を集めている。

一方で、超短パルスレーザー照射による初期段階に高温高圧状態が発生することが知られており、この状態から非熱緩和が誘起され試料への改質が起こる。試料表面に照射した場合、高温高圧状態は外側へと膨張し、制限した領域にこの状態を閉じ込めることができない。しかし、高温高圧状態を閉じ込めることができれば HEA のように特異な固溶体を生成することができる可能性がある。先行研究により、透明基板側から金属界面に向けレーザー照射を行うことで高温高圧状態を界面に閉じ込めることができる事が報告されており、この手法を用いることで固溶体生成の可能性が示唆された¹⁾。

レーザー照射による HEA への改質についての論文は多々報告されており、HEA 基板上のサブピコ秒シングルパルスレーザーアブレーション痕の元素分析を行った論文²⁾や HEA にレーザー照射を行い同組成のナノ粒子を生成した論文³⁾などがあるが、超短パルスレーザー照射による HEA 生成に対する報告はいまだない。超短パルスレーザーの高温高圧状態から引き起こされる非熱緩和による固溶体生成プロセスを解明することで、新奇 HEA の生成が期待される。そこで、本研究では以下の 4 項目について研究を行った。

1.2 超短パルスレーザー照射による Fe/Cr/Ni 薄膜への新規金属合金のパルス持続時間依存性⁴⁾

フェムト秒レーザー照射による高エントロピー合金 (HEA) の元素偏析抑制の可能性を検討した。n 型 SiC および p 型 GaN 基板の表面に、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni) の薄膜を蒸着した。Fe、Cr、Ni の膜厚はそれぞれ 12 nm、7 nm、11 nm であった。レーザー照射は、Fe 膜と基板の界面に焦点を合わせて基板側から行った。走査型透過電子顕微鏡(STEM) 明視野像と Fe、Cr、Ni の元素マップを重ね合わせると、フェムト秒レーザー改質領域では、ピコ秒レーザー改質領域よりも Fe、Cr、Ni が均一に混合していることがわかった。特に、Ni の分布は著しく均一性が向上した。言い換えれば、ピコ秒レーザー改質領域よりもフェムト秒レーザー改質領域の方が、Ni 混合物の均質性が高かった。ピコ秒レーザーのパルス幅は原子拡散に十分な長さであったが、レーザー照射後の冷却過程で偏析が生じた。

1.3 フェムト秒およびピコ秒レーザー照射による Cu-Sn 合金系の高温相の凍結⁵⁾

GaN 上に蒸着した Cu と Sn の二層膜の GaN との界面部分にフェムト秒とピコ秒のレーザー照射を行った。レーザーの波長は 1030 nm、繰り返し周波数は 1 MHz で、パルス幅は 0.65 ps と 38 ps であった。その後、集束イオンビーム(FIB)装置で試料を薄片化し、透過型電子顕微鏡(TEM)で断面を観察した。得られた相の格子定数は、制限視野回折パターンから同定した。データ解析では、5%以内の誤差で識別可能な場合、まず β -Sn 相と ϵ 相を同定し、同定が不可能な場合は高温相を採用した。照射領域では、低いフレンスと短いパルス時間では Cu と Sn のみが検出された。一方で、Cu と Sn の合金である δ 相は、比較的高いフレンスと長いパルス時間で形成された。この高温相は、ピコ秒レーザー照射特有のもので、従来の熱力学的プロセスでは得られないものである。これらの知見は、レーザーと材料の相互作用に関する理解を深め、様々な用途向けに特性を調整した先端材料を開発するための基礎となるものである。

1.4 Au/Ni/Cr/Fe への超短パルスレーザー照射による合金化(投稿準備中)

超短パルスレーザー照射による多元系合金形成の調査のために、窒化ガリウム基板上に蒸着した金、ニッケル、クロム、鉄の金属多層膜に基板側から超短パルスレーザー照射を実施した。分析手法としては、まずレーザー照射後の試料を集束イオンビーム装置により加工し、その後試料の断面を透過型電子顕微鏡で観察した。結晶の同定は制限視野回折図形から行った。結果として、パルス時間幅 10 ps と 300 fs で照射した領域の両方で、常温でも安定である Fe_2O_3 に加え、高温相で 1083 K 以下に下がると分離して

しまう AuNi や Cr_{0.18}Fe_{0.45}Ni_{0.37} が確認された。また、パルス時間幅の長い 10 ps で照射された領域で酸化物の検出が多かったことから、パルス幅の依存性も見受けられる結果が得られた。

1.5 Fe/Cr/Ni への超短パルスレーザー照射による新規合金の生成（投稿準備中）

超短パルスレーザー照射による、新合金を生成することの解明を目的とする。金属元素として、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)を選定した。高い耐食性を持っている Cr は、他の金属に比べ強度や延性に優れている Ni と組み合わせて、合金として使用することが多い。また、Fe は電気伝導性や熱伝導性に優れており、最もよく利用される金属である。積層膜は透明材料の GaN の上に蒸着し、積層膜と透明材料の境界にレーザーの焦点を合わせる。透明材料側からレーザー照射を行い、レーザー照射による圧力を閉じ込める。透明な材料の上に Fe、Cr、Ni を 12 nm、7 nm、11 nm の膜厚で作製したサンプルを電動ステージでレーザー光を走査させて照射する。ここで、影響を受けた領域において制限視野回析の分析により、レーザー照射によって生成された生成物の調査を行う。38 ps、0.09 J/cm² のレーザー改質部において、最も存在の可能性が高い生成物の候補は、Cr_{0.5}Fe_{0.5}、Fe の酸化物と Cr の酸化物であった。Cr_{0.5}Fe_{0.5} が生成された可能性が高いことから、超短パルスレーザーの急熱急冷効果により、高温環境で安定な Cr_{0.5}Fe_{0.5} を、室温環境まで冷却することができたと考えられた。この点において、超短パルスレーザーの急熱急冷効果を示唆する結果が得られた。

1.6 本研究の狙いと本報告について

本研究では当初、20 nm 程度の薄膜に焦点を合わせ、透明材料側からフェムト秒レーザーを照射することにより、超短パルスレーザー特有の急熱急冷現象を利用した、従来の熱的手法では不可能な、新奇合金が形成できると考えた。その結果、フェムト秒レーザー照射に伴う合金形成では比較的長いパルス時間幅の方が合金形成に有利なことが分かったため、本報告では紙面の制約もあることから本申請後半時期で得られた、ピコ秒領域のパルス時間幅のレーザー照射による合金生成の結果について述べる。具体的には 1.3 と 1.4 の結果について詳しく述べる。

2. 実験方法

2.1 照射レーザーと光学系

レーザー照射は東京大学物性研究所小林研究室の土屋氏、小林教授のご協力により照射を行った。レーザー照射系及び構築については高橋孝氏の論文に詳細がある⁶⁾。ここでは詳細は省き、簡単に照射系について説明する。

まず発振器について説明する。パルス形状の安定性を持たせるために偏光保持(PM)ファイバーを用いた発振器の開発を行った。このファイバーを用いることで温度変化な

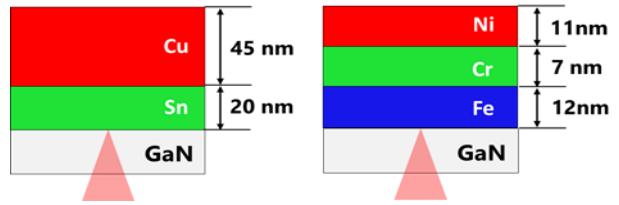


図 1 GaN 基板上に蒸着した金属膜

どによる偏光の変化を抑えることができる。偏光保持ファイバーを用いると非線形偏波回転を用いたモード同期が使えないため、NALM を用いたモード同期を採用した。

発振器から得られたスペクトル形状は三つ山であったため、両端の山を除去し中心の山を抽出することができれば、ガウス分布に近いスペクトルが得られる。そこで 4f 光学系を用いたスペクトル整形を行った。回折格子には、回折効率が高い透過型回折格子を用いた。溝本数は 1000 line/mm で偏光に無依存な回折格子である。焦点距離 100 mm のレンズを用いて集光している。スペクトルの切り出しはスリットを用いて行っており、手動ステージと組み合わせて中心波長とスペクトル幅が調整できるようになっている。レーザーを折り返す際に $\lambda/4$ 板を用いて偏光を 90 度回転させ、偏光ビームスプリッターで取り出している。それにより同軸でアライメントすることができ、レンズや回折格子による収差の影響が小さくなる。

スペクトル整形されたレーザーパルスをファイバーアンプによって 1 W 以上まで増幅する。増幅されたレーザーパルスは回折格子対を通ってパルス圧縮される。パルス圧縮されたレーザーパルスは $\lambda/2$ 板と偏光ビームスプリッターによって出力の調整を行い、メカニカルシャッターによってパルスの切り出しを行う。このメカニカルシャッターの最小開閉時間は 10 ms である。シャッターによって切り出されたレーザーパルスを非球面レンズで集光し、試料に照射する。アブレーションの有無はプラズマ発光を用いて判断しており、ダイクロイックミラーを用いて可視光領域の光を取り出し、フォトダイオードを用いて検出している。回折格子と $\lambda/2$ 板、試料が設置されている 3 軸ステージはそれぞれ自動ステージになっておりコンピュータを用いて制御することが可能である。これによりレーザーパラメータを変えながら自動で加工を行うことができる。

照射系セットアップのパラメータは中心波長が 1030 nm、繰り返し周波数が 1 MHz、パルス時間幅が 0.65~35 ps、走査速度が 1.5 mm/s、ライン長さ 1 mm、ライン本数 3 本、ライン間隔が同フルエンス時は 20 μm でフルエンス変更時は 50 μm、レーザーフルエンスが 0.01~0.15 J/cm²、スポット径が 3.3、3.5 μm である。

2.2 試料の作製

試料として図 1 のように GaN 基板上に Sn/Cu と Fe/Cr/Ni を蒸着させたものを用いた。GaN 基板側からレーザー光を

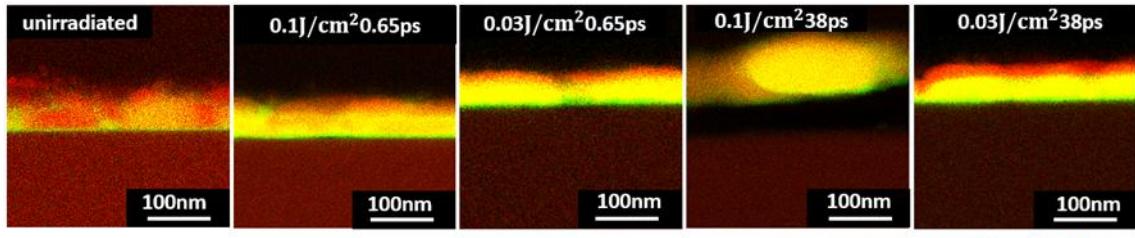


図 2 Sn/Cu の元素マッピング像

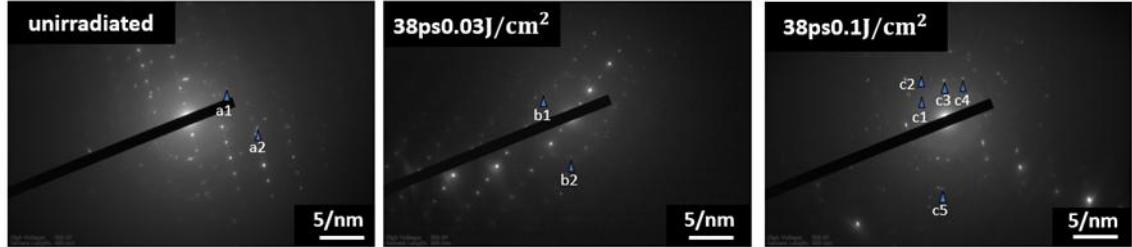


図 3 Sn/Cu の SAED 像

入射させ、金属界面に向けて照射させる。照射完了後、FIB 装置を用いて試料を分析可能な厚さである 100 nm 程度に薄片化し、TEM で分析を行う。エネルギー分散型 X 分光(EDS)分析から、各金属元素の元素マッピング像を取得後、混在化の調査を行い、SAED 分析から、格子面間隔(d 値)を求め、レーザー照射によって発生した生成物の特定を行った。

3. 実験結果

3.1 Sn/Cu2 層膜への超短パルスレーザー照射

図 2 に Sn/Cu へレーザー照射を行った際の元素マッピング像を示す。未照射部で Sn、Cu の混在化が確認されるが、蒸着時に融点の低い Sn を下に積層させその上に Cu を積層させたことで、Sn の層に Cu が侵入してしまったと考えられる。レーザー照射部である 0.65 ps、0.03 J/cm² 及び 0.1 J/cm²、38 ps、0.03 J/cm² では上部に Cu の層が残っているが、下部では一様に混在化していることが分かる。また、照射の影響により、表面形状も滑らかになっており、38 ps、0.1 J/cm² では金属膜が剥離しているため、0.03 J/cm² と比べ Cu の層がなくなり一様に混在化していることが分かる。元素マッピング像で混在部を定量分析すると、38 ps、0.03 J/cm² でのみ Cu : Sn が 3 : 1 で混在化し、その他のパラメータでは Cu : Sn は 4 : 1 の比率で混在化していることが分かった。

次に図 3 に示す SAED 像から解析を行った。これらには基板の GaN の斑点および金属膜の斑点両方がみられた。これらの像から GaN の斑点を除外し、金属のみの斑点を調べたところ、0.65 ps では β Sn および Cu 以外の斑点は見つかなかった。しかし、表 1 に示すように未照射部では純 Cu、 β Sn 以外の斑点が 2 つ確認され、それらは α Sn であることが分かった。また、38 ps、0.03 J においても斑点が 2 つ確認され、それらは Sn/Cu の中間層である ϵ 相の化合物であった。38 ps、0.1 J/cm² では斑点が 5 つ見つか

り、それらは中間層である ϵ 相、 δ 相、 γ 相であることが分かった。これらから、パルス幅が長く高フルエンスの時、集光部では 500~600 °C 近いエネルギー状態に達し Sn/Cu の δ 相が生成されることが明らかになった。また、合金生成には比較的時間幅の長いパルスによる拡散時間の確保及び高フルエンスでの瞬間的な温度上昇が必要であることも判明した。生成された固溶体の組成は未照射部での膜厚の比率とほぼ同等であったため、蒸着時の膜厚制御で生成される相の制御を行える可能性がある。

表 1 Sn/Cu の SAED 像による生成物の候補

番号	d 値	元素
a1	0.167	α Sn [1 3 0]
a2	0.12	α Sn [2 1 1]
b1	0.236	ϵ Cu3Sn [0 20 0]
b2	0.219	ϵ Cu3Sn [0 0 2]
c1	0.252	δ Cu41.5Sn10.5 [4 4 4]
c2	0.165	ϵ Cu3Sn [2 10 2]
c3	0.222	ϵ Cu3Sn [0 0 2]
c4	0.19	γ Cu3Sn [3 1 1] δ Cu41.5Sn10.5 [6 6 4] [8 4 4]
c5	0.119	ϵ Cu3Sn [4 2 2] [2 30 2] [4 20 1]

3.2 Fe/Cr/Ni3 層膜への超短パルスレーザー照射

図 4 と図 5 に Fe/Cr/Ni へレーザー照射を行った際の元素マッピング像を示す。高いフルエンスでは 2 相状態になり、中間フルエンスでは、Fe と Cr と Ni が均質に混在化している事が分かる。また、低いフルエンスでは Fe/Cr/Ni 積層膜の形状を保つ事が分かる。以上から、金属の混在度とフルエンスに依存性が認められる。また、パルス時間幅が増大すると、フルエンスの変更に対する金属の混在度が急激に変わることも分かった。

次に 38 ps、0.09 J/cm² のレーザー改質部において発生した生成物の特定のため、図 6 に示す SAED 像から解析を行った。A~D の 4 つの回析点から d 値を求め、物質検索を行った結果を表 2 に示す。その結果、生成された物質の

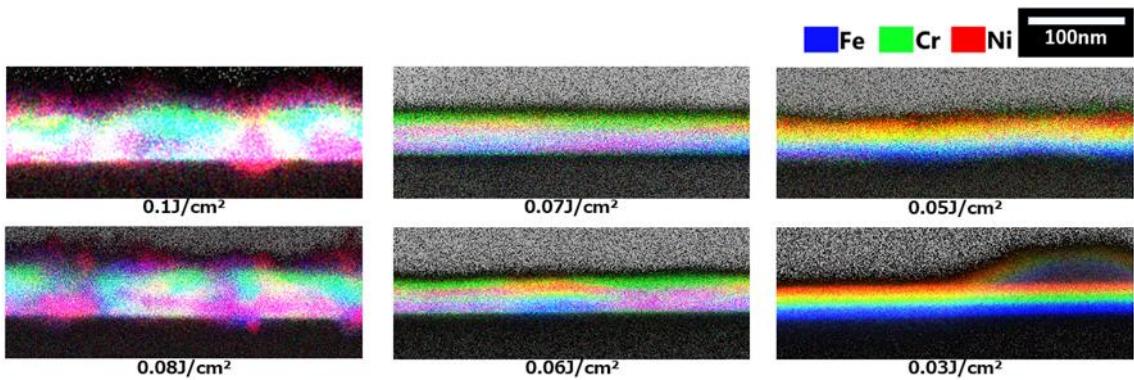


図 4 0.65 ps のレーザー照射における元素マップ

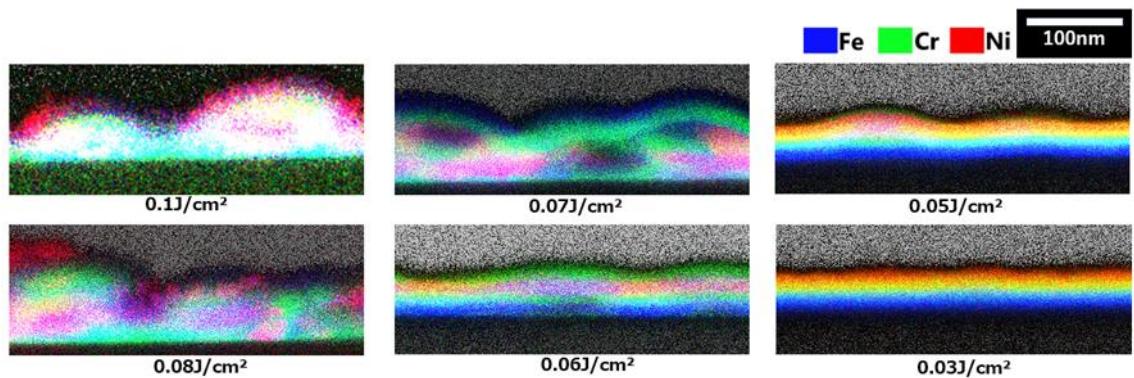


図 5 38 ps のレーザー照射における元素マップ

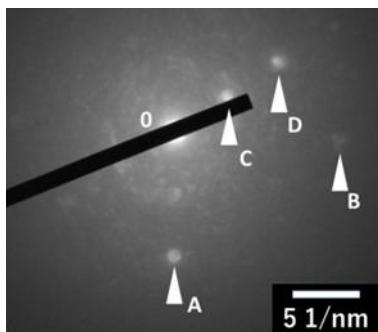


図 6 Fe/Cr/Ni の SAED 像

候補が複数あり、生成物を絞り込むことができなかった。しかし、ナノビームによる電子線回折の性質から、10 nm の領域を見るため、組成が違う多種の金属粒が回析に寄与していないと考えられ、候補の絞り込みがある程度可能である。

図 7 に示すライン分析の結果から、酸素の分布に優位な値が確認できる。また、図 8 で示す定量分析の結果でも酸素が 33.83% 存在していることから、酸化物が必ず存在すると分かる。Fe と Cr のグラフが酸素のグラフの変化と一致するため、Fe の酸化物と Cr の酸化物が形成される可能性が高いと考えられる。生成物の候補から、金属元素 1 つあたりの酸素原子の数が最も少ない酸化物を選び、酸化できる金属元素の量を求めた。表 2 より、金属元素 1 つあた

りの酸素原子の数が最も少ない酸化物と、酸化できる金属元素の量を表 3 に示す。

表 3 を見ると、33.83% の酸素元素では、Fe を 22.37%、または Cr を 22.55% 酸化できる事が分かる。ここで図 8 の定量分析結果を見ると、Fe が 28.37%、Cr が 24.05% 存在するため、Fe と Cr を全て酸化できない事が分かる。なお、Ni は 13.74% 存在するため、Ni は全て酸化されている可能性がある。また、SAED 像から Cr 単体の d 値がなかったことから、全ての Cr が他の元素と化合していると分かる。よって酸化物を除く Cr を含む生成物の候補は $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ 、 CrFeNiO_4 であった。Ni は全て酸化する可能性が残るため、 $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ が最も存在の可能性が高いと考えられる。高温で形成される $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ を室温環境に取り出せたことは、超短パルスレーザーの急熱急冷効果が確認できたと言える。

4. まとめ

本研究においてワイドバンドギャップ半導体上に蒸着した金属薄膜にワイドバンドギャップ半導体側からフェムト秒レーザー及びピコ秒レーザー光を集光照射することによって、多元素の金属合金、特に超短パルスレーザー照射でしか生成出来ないような新奇金属合金の生成を目指して研究を行った。その結果、フェムト秒レーザー照射よりもピコ秒レーザー照射の方が原子拡散を誘起することができるという観点から、合金化に有利であるという結

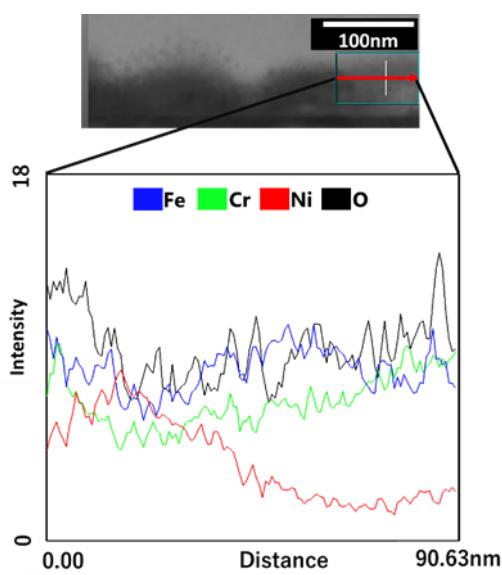


図 7 ライン分析の領域と結果

表 3 定量分析結果

Quantitative analysis results			
O 33.83%	Fe 28.37%	Cr 24.05%	Ni 13.74%

論が得られた。さらに、Sn/Cuへの2層膜へのピコ秒レーザー照射によって、通常は高温でしか観測されない相が常温で凍結していることを確認した。他にも、Fe/Cr/Ni₃層膜への超短パルスレーザー照射で Cr_{0.5}Fe_{0.5}を室温環境下で観測することに成功した。本報告で詳しくは触れなかつたが、他にも4元系への超短パルスレーザー照射によって新奇合金相の観測がなされつつあり、超短パルスレーザー照射によるハイエントロピー合金創成への扉は開かれつつあると感じている。一方で4元系においては、SAEDを用いた合金の同定が困難になってくるという問題も明らかになってきつつあり、今後、合金相の同定に関して新しい手段を導入する必要性を感じている。

謝 辞

本研究は天田財団の2020年度重点研究開発助成課題研究（AF-2020201-A3）により行われた。ここに深く感謝申し上げます。

表 2 Fe/Cr/Ni の SAED 像による生成物の候補

A d値 0.105[nm]			B d値 0.0794 [nm]		
化学式	格子面間隔[nm]	誤差[%]	化学式	格子面間隔[nm]	誤差[%]
Fe _{0.834} Ni _{0.1566}	0.1051	-0.0951	Fe _{0.5} Ni _{0.5}	0.0799	-0.626
Fe _{0.95} Ni _{0.05}	0.1045	0.478	Fe _{0.95} Ni _{0.05}	0.0789	-0.634
Fe ₂ O ₃	0.1057	-0.662	FeNi	0.08	0.750
Fe ₂ O ₃	0.105	0.000	FeNi ₃	0.08	0.750
Fe ₃ O ₄	0.1049	0.0953	Cr _{0.25} Ni _{0.75}	0.079	-0.506
NiO	0.1045	0.478	Ni	0.0788	-0.761
Cr ₂ O ₃	0.1042	0.768	Ni	0.0789	-0.634
Cr ₂ O ₂	0.1042	0.768	CrFeNiO ₄	0.08	0.750
Fe _{0.25} Ni _{0.75} O	0.1048	0.191	Cr ₂ O ₂	0.079	-0.506
Fe ₂ NiO ₄	0.1044	0.575			
C d値 0.211 [nm]			D d値 0.106 [nm]		
化学式	格子面間隔[nm]	誤差[%]	化学式	格子面間隔[nm]	誤差[%]
Fe	0.2126	-0.753	Fe _{0.05} Ni _{0.05}	0.1066	-0.563
Fe ₃ O ₄	0.2099	0.524	Cr _{0.5} Fe _{0.5}	0.1068	-0.749
Cr ₅ O ₁₂	0.2123	-0.612	Cr _{0.5} Fe _{0.5}	0.1067	-0.656
Cr ₈ O ₂₁	0.2096	0.668	Cr _{0.25} Ni _{0.75}	0.1065	-0.469
Fe _{0.25} Ni _{0.75} O	0.2097	0.620	Fe	0.1063	-0.282
			Ni	0.1064	-0.376
			Fe ₂ O ₃	0.1057	0.284
			Fe ₂ O ₃	0.1061	-0.094
			Fe ₂ O ₃	0.1061	-0.094
			Cr ₂ O ₂	0.1066	-0.563

表 4 金属元素1つあたりの酸素原子の数が最も少ない酸化物と酸化できる金属元素の量

Oxides	Metallic element
Fe ₃ O ₄	22.37%のFe
Cr ₂ O ₃	22.55%のCr
NiO	33.83%のNi

参考文献

- 1) T. Okada, T. Tomita, H. Katayama, Y. Fuchikami, T. Ueki, H. Hisazawa and Y. Tanaka: Applied Physics. A, 125, 690 (2019).
- 2) D. Redka, C. Gadelmeier, J. Winter, M. Spellauge, C. Eulenkamp, P. Calta, U. Glatzel, J. Minár, H.P. Huber: Appl. Surf. Sci. 544, 148839 (2021).
- 3) F. Waag, Y. Li, A. R. Ziefuß, E. Bertin, M. Kamp, V. Duppel, G. Marzun, L. Kienle, S. Barcikowski, B. Gökce: RSC Adv. 9, 18547 (2019)
- 4) T. Kawano, T. Furuichi, E. Tsuchiya, M. Yamaguchi, T. Okada, Y. Kobayashi, T. Tomita: Journal of Laser Micro/Nanoengineering 18, 100 (2023).
- 5) T. Furuichi, H. Seki, T. Kawano, K. Takabayashi, T. Endo, E. Tsuchiya, M. Yamaguchi, Y. Kobayashi, T. Okada, T. Tomita: Applied Physics. A, 130, 818 (2024).
- 6) T. Takahashi, S. Tani, R. Kuroda, Y. Kobayashi: Applied Physics A 126, 582 (2020).