

## IMA による Ni 中 Cu, Al の拡散係数の研究

羽坂 雅之\* ・ 古瀬 辰治\*\*  
 渡辺 哲也\*\*\* ・ 内山 休男\*  
 古賀 秀人\*

## IMA Analysis of Diffusion Coefficients of Cu and Al in Ni

by

Masayuki HASAKA\*, Tatsuji FURUSE\*\*, Tetsuya WATANABE\*\*\*,  
 Yasuo UCHIYAMA\* and Hideto KOGA\*

With a secondary-ion micro-analyser (IMA), diffusion coefficients of Cu and Al in polycrystalline Ni were investigated for temperatures ranging from 1269K to 723K, namely from  $0.72T_m$  to  $0.42T_m$ , where  $T_m$  is a melting point of Ni. The activation energies and the frequency factors of lattice diffusion observed at high temperature were:

—  $Q_i = 256\text{kJ/mol}$ ,  $D_0 = 0.52\text{cm}^2/\text{s}$  above 919K for Cu,

—  $Q_i = 244\text{kJ/mol}$ ,  $D_0 = 0.24\text{cm}^2/\text{s}$  above 938K for Al.

These activation energies agreed well with the values which were theoretically estimated from energies of vacancy formation and atom migration. The activation energies and the frequency factors of the short circuit diffusion observed at low temperature were:

—  $Q_i = 67\text{kJ/mol}$ ,  $D_0 = 1.4 \times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$  below 872K for Cu,

—  $Q_i = 90\text{kJ/mol}$ ,  $D_0 = 1.2 \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$  below 919K for Al.

## 1. 緒言

種々の固体中での原子の拡散係数  $D_i$  を決定することは内部構造を理解するためにも物性を改良するためにも重要である。このため今日まで、施盤による精密切削法や SiC 紙によるグラインディング法などを用いて  $D_i$  の測定が活発になされてきた。しかしながら、従来のこれら方法では  $10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$  よりも大きな  $D_i$  しか測定できないので、拡散速度の遅いものについては融点の0.7倍程度以下の比較的低い温度での  $D_i$  を求めることは困難である。

ところで、最近発展してきたイオンマイクロアナ

ライザー (IMA) は原子層単位のスパッタリングを行い、これと平行して質量分析を行うための機能を兼ね備えているので、原子の拡散距離が短い場合でも原子の濃度分布を調べるのに極めて有効な装置である。したがって、IMA を用いれば  $10^{-22}\text{cm}^2/\text{s}$  程度までの小さな拡散係数  $D_i$  を測定することができ、従来知られていない低い温度での  $D_i$  を明らかにすることが可能である<sup>1)~10)</sup>。

本研究では IMA を用いて融点の0.42倍までの低い温度での Ni 中の Cu, Al の拡散係数  $D_i$  を求め、高い温度で求められた  $D_i$ <sup>11),12)</sup> の外挿値と比較検討を行う

平成元年9月30日受理

\*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

\*\*九州大学材料開発工学専攻 (Graduate Student, Materials Science and Technology, Kyushu University)

\*\*\*材料工学専攻 (Graduate Student, Materials Science and Engineering)

とともに、これら原子の拡散挙動と温度の関係を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験方法

純度99.95%Ni 球より面積  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 、厚さ 4mm の角板状塊を切り出した後、これに1073Kで3.6ksの歪取り焼鈍を施し、拡散実験に用いる Ni 基板とした。つぎに、 $\phi 0.5 \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉懸濁液を用いて Ni 基板面に鏡面仕上げを施した後、 $7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以下の真空下で、拡散種として 99.9%Cu 又は 99.99%Al を用い蒸着した。つづいて、拡散の過程で Cu 又は Al が表面から散逸するのを防ぐために、Cu 又は Al の蒸着に引き続き 99.95%Ni を蒸着し、Cu 又は Al を Ni/Cu/Ni 又は Ni/Al/Ni のサンドイッチ状に挟み込んだ。この場合 Cu 又は Al の蒸着と Ni の蒸着を連続的に進めるよう、Fig. 1 に示すように加熱源を 2 個もった真空蒸着装置を使用した。このようにして Cu 又は Al と Ni を連続的に蒸着した Ni 基板を試料としてそれぞれを石英管に真空封入した後、1269K~722K で 1.2ks ~ 3370ks 焼鈍することによって中央の Cu 又は Al を両側の Ni 中へ拡散させた。その後、これら熱処理を施した試料について、日立製 IMA-2A 型イオンマイクロアナライザーを用い、1 次イオン  $\text{O}_2^+$ 、加速電圧 15kV の条件で試料をスパッタリングしながら Cu 又は Al のイオン強度を試料表面からの距離の関数として求め

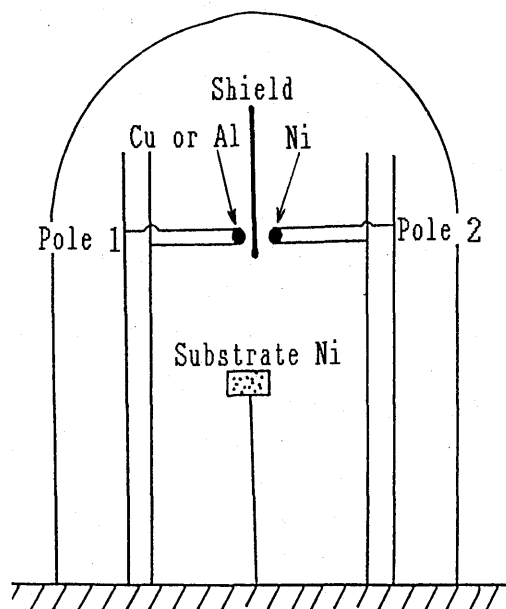


Fig. 1 Substrate Ni was coated with Cu or Al, and then with Ni.

た。ただし、試料表面からの距離はスパッタリングの平均速度にスパッタリング時間を乗じることによって得られるとした。ここで、スパッタリングで生じたクレーター内外の点間距離が $\pm 45^\circ$ 傾けた場合に走査電子顕微鏡による投影写真上で変化することを用いてスパッタリング終了後のクレーターの深さを求め、クレーターの深さをスパッタリング時間で割ることによりスパッタリングの平均速度を求めた。また、 $10 \mu\text{m}$  の厚さの Ni フィルムにスパッタリングを施し、穴があくまでの時間で Ni フィルムの厚さを割ることによってもスパッタリング速度を求めた。

## 3. 実験結果と検討

Table 1 は走査電子顕微鏡および Ni フィルムを用いて求めたクレーターの深さの測定値を示す。Ni フィルムを用いて測定した場合の方が走査電子顕微鏡を用いて測定した場合よりもクレーターの深さはおおよそ 1.15 倍大きい。拡散係数は拡散距離の 2 乗に比例するので、この 1.15 倍の相違により拡散係数に約 30% の相違が生じることになる。本研究では以後クレーターの深さの測定に実験的に容易なように Ni フィルムを用いる方法を採用して試料表面からの距離を算出するので、求めた拡散係数にはこの程度の小さい誤差を含む可能性がある。

Fig. 2 は本実験により得られたデータの例として、焼鈍前および 1120K で 3.6ks 焼鈍した場合の試料表面からの距離と Cu イオン強度との関係を示す。ただし、種々の要因に基づくイオン強度の変動を補正するために、測定したイオン強度  $I_{\text{Cu}}$  を全イオン電流  $I_{\text{total}}$  で割った値をイオン強度として図示した。両方の試料ともイオン強度に極大値が現われているのは試料が Ni/Cu/Ni のサンドイッチ状のためである。焼鈍前には Ni と Cu の両方の界面でイオン強度は急に変化し拡散が起こっていないこと、焼鈍後にはイオン強度は

Table 1 Crater depth obtained by two methods. Crater depth was measured by using SEM images seen at different angles. Crater depth was estimated from multiplying the time of sputtering each sample by the sputtering velocity which was given by using a Ni foil.

Method	Sample 1035K $\times 49.2 \text{ ks}$ ( $\mu\text{m}$ )	938K $\times 1220 \text{ ks}$ ( $\mu\text{m}$ )
SEM	8.4	1.2
Ni Foil	9.6	1.4

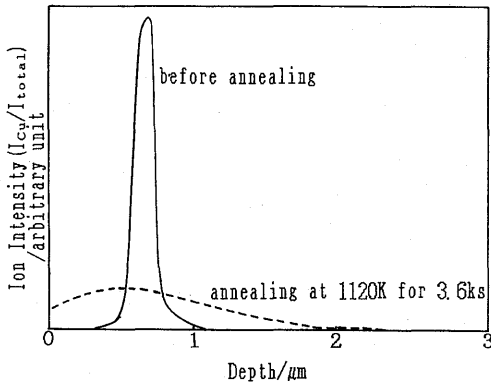


Fig. 2 Variation of the intensities of Cu ion with the depth of Ni.  $I_{total}$  is total of ion current.

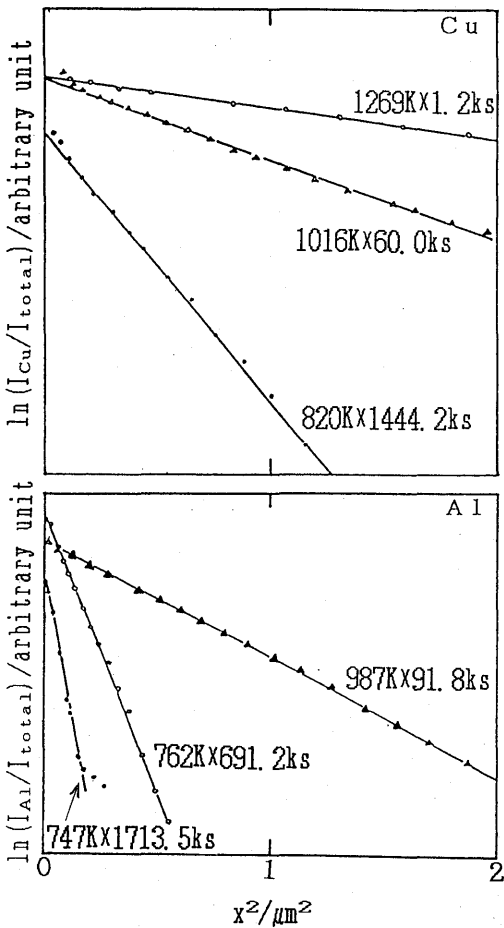


Fig. 3 Logarithmic plot of intensities of Cu and Al ions versus  $x^2$ .

なだらかに変化し拡散が両側に進行していることがわかる。

イオン強度が極大値をとる位置を拡散距離が0である点すなわち原点とすると、 $t$ 秒間拡散した場合のCu又はAlの濃度  $C$  と拡散距離  $x$  との関係はFickの方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

の解

$$\ln C = \ln \frac{K}{\sqrt{\pi D_i t}} - \frac{x^2}{4D_i t} \quad (2)$$

により与えられる<sup>9)</sup>。ここで  $K$  は定数であり、Cu 又は Al の濃度  $C$  がイオン強度  $I$  に比例するとすれば、(2)式よりイオン強度の対数  $\ln I$  と拡散距離の2乗  $x^2$  は直線関係となり、その勾配は  $-1/4D_i t$  に等しいので、これより拡散係数  $D_i$  を求めることができる。

Fig. 3はCu 又はAlのイオン強度の対数  $\ln I$  と拡散距離の2乗  $x^2$  との関係を示す。図より  $\ln I$  と  $x^2$  の間には直線関係が成立しており、拡散係数  $D_i$  が求められることがわかる。

Fig. 4は  $\ln I$  と  $x^2$  の直線の勾配より求めたNi 中Cu および Al の拡散係数  $D_i$  の温度依存性を示す。Cu の拡散係数は1269K~919Kの領域では1327K以上において従来得られている値<sup>11)</sup>からの外挿値に近い値となり、919Kよりも低い領域では外挿値よりも大きい値となる。同様に、Alの拡散係数は1269K~938Kの領域では1473K以上において従来得られている値<sup>12)</sup>からの外挿値に近い値となり、938Kよりも低い領域では外挿値よりも大きい値となる。Ni 中でのCu および Al の拡散係数が919K および 938K 以上で高温からの外挿値にほぼ一致することはIMAを用いて拡散係数を十分に求めることが可能なことを示すと同時に、これら温度領域で後述するように格子拡散が起こっていることを示している。また、919K および 938K よりも低い温度でCu および Al の拡散係数が高温からの外挿値よりも大きくなることは、多くの金属で確かめられている<sup>13)</sup>ように、これら温度領域で転位あるいは粒界での拡散が支配的であることによると考えられる。このことを確かめるために走査電子顕微鏡観察を行った結果、本研究で用いたNiは10μm~20μmの結晶粒サイズの多結晶であることが判明したので、このような拡散が低い温度で起こっても不思議ではない。さらにこのことは、近々発表するように本実験で用いたNiを高温で十分に焼鈍することによって転位あるいは粒界を減少させた場合、低い温度での拡散係数が本実験

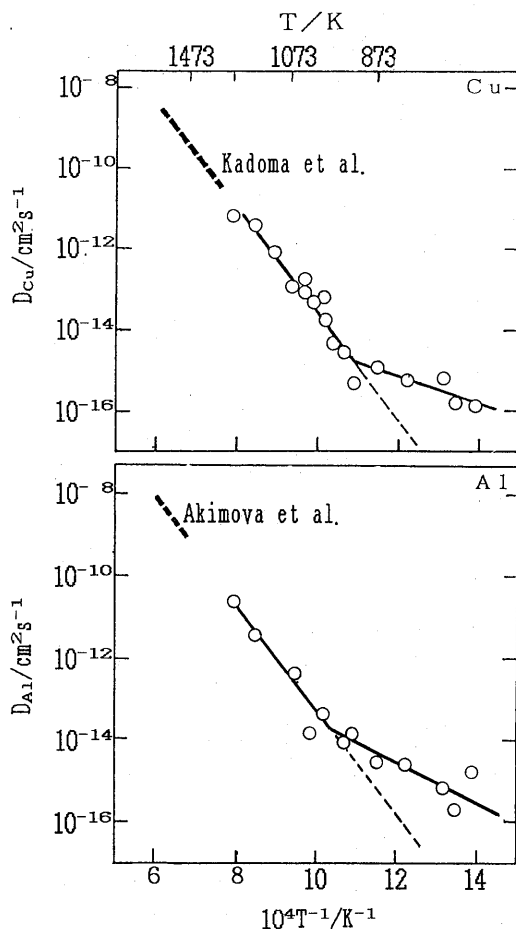


Fig. 4 Arrhenius representation of the diffusion coefficients of Cu and Al in Ni.

値よりもさらに小さくなることによって確認された。

Table 2 は Cu および Al の拡散係数をアレニウスタイプの式

$$D_i = D_0 e^{-Q_i/RT} \quad (3)$$

により表わした場合の頻度因子  $D_0$  および拡散のための活性化エネルギー  $Q_i$  を示す。 $D_0$  および  $Q_i$  の値は Cu に対しては 919 K 以上で従来の値<sup>11)</sup> とほぼ一致し、これよりも低い温度で小さく、Al に対しては 938 K 以上で従来の値<sup>12)</sup> とほぼ一致し、これよりも低い温度で小さくなっている。

Ni 中の Cu 又は Al の拡散が格子拡散、すなわち空孔を媒介とする原子移動機構に基づくと考えると、拡散係数は

$$D_i = D_0 e^{-E_0/RT} e^{-E_i/RT} \quad (4)$$

Table 2 Arrhenius parameters of Cu and Al diffusion in Ni.

	T/K	$D_0/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJmol}^{-1}$	
Cu	919~1269	0.52	256	this work
	722~872	$1.4 \times 10^{-11}$	67	this work
	1327~1632	0.57	258	Kadoma et al. <sup>11)</sup>
Al	938~1269	0.24	244	this work
	722~919	$1.2 \times 10^{-9}$	90	this work
	1116~1623	1.6~1.8	257~259	Akimova et al. <sup>12)</sup>

により与えられる。ここで  $D_0$  は  $a$  を格子定数、 $\nu$  を原子振動数、 $F$  を拡散の相関係数とすると  $a^2 \nu F$  に等しく、 $F$  は  $F_0 e^{-Q_f/kT}$  と書ける。また  $E_v$  は Ni 中の空孔形成エネルギーであり、 $E_i$  は Cu 又は Al の移動エネルギーである。 $E_v$  は Ni の自己拡散のための活性化エネルギーを  $Q_{Ni}^*$  とすると経験的に

$$E_v = 0.57 Q_{Ni}^* \quad (5)$$

により与えられる<sup>14)</sup>。 $E_i$  はサドルポイントおよび格子点上での最近接原子間相互作用エネルギー  $S_{k\ell}$ ,  $v_{k\ell}$  ( $k, \ell = \text{Cu, Al, Ni}$ ) のみを考慮し、Cu 又は Al を A と記すと

$$E_i = 4S_{ANi} - 12v_{ANi} \quad (6)$$

により与えられる。また、A の自己拡散のための活性化エネルギーを  $Q_A^*$ 、A および Ni の自己拡散のための移動エネルギーを  $E_A^*$ ,  $E_{Ni}^*$  とすると、 $E_A^*$  および  $E_{Ni}^*$  は

$$E_A^* = 0.43 Q_A^* = 4S_{AA} - 12v_{AA} \quad (7)$$

$$E_{Ni}^* = 0.43 Q_{Ni}^* = 4S_{NiNi} - 12v_{NiNi} \quad (8)$$

により与えられる。ここで規則化エネルギーを

$$v = \frac{v_{AA} + v_{NiNi}}{2} - v_{ANi} \quad (9)$$

$$s = \frac{S_{AA} + S_{NiNi}}{2} - S_{ANi} \quad (10)$$

と定義すると、(6)~(8)式より

$$E_i = 0.43 \left( \frac{Q_A^* + Q_{Ni}^*}{2} \right) - 4s + 12v \quad (11)$$

を得る。したがって A が拡散するためのエネルギーは (3), (5), (11) 式より次式で与えられる。

$$\begin{aligned} Q_i &= E_v + E_i \\ &= 0.57 Q_{Ni}^* + 0.43 \left( \frac{Q_A^* + Q_{Ni}^*}{2} \right) \end{aligned}$$

$$-4s+12v \quad (12)$$

ここで、 $-4s+12v=0$ と仮定すれば(12)式よりAおよびNiの自己拡散の活性化エネルギーを用いて $Q_i$ を求めることができる。

Cu, Al, Niの自己拡散の活性化エネルギーをそれぞれ $Q_{Cu}^*=211.4\text{kJ/mol}$ ,  $Q_{Al}^*=142.3\text{kJ/mol}$ ,  $Q_M^*=284.7\text{kJ/mol}$ とすると<sup>14)15)</sup>, Ni中の空孔形成エネルギーは(5)式より $E_v=162.3\text{kJ/mol}$ , Ni中CuおよびAlの移動エネルギーは(11)式より $E_i=106.7\text{kJ/mol}$ および $91.8\text{kJ/mol}$ , Ni中CuおよびAlの拡散のための活性化エネルギーは(12)式より $Q_i=269.0\text{kJ/mol}$ および $254.1\text{kJ/mol}$ と計算できる。 $Q_i$ のこれら値はCu, Alに対して919K, 938K以上の温度領域で実験的に得られた値と近く, Cuに対して $13\text{kJ/mol}$ , Alに対して $10\text{kJ/mol}$ 異なるのみである。計算結果と実験結果とで $Q_i$ に若干の誤差しか生じなかったことは(12)式において $-4s+12v=0$ とおいた仮定が適当であったことを示す。また, このことは相関係数 $F$ の温度依存性は小さく,  $Q_F=0$ が成立し $D_0$ の温度依存性を考慮しなくても良いことを示すとともに, Cu, Alの拡散は919K, 938K以上で前述のように格子拡散に基づくことを裏付けている。

#### 4. 結言

イオンマイクロアナライザー (IMA) を用いて, 従来求められていたよりも低い温度領域<sup>11)12)</sup>におけるNi中CuおよびAlの拡散係数の温度依存性を求め, 次の結果を得た。

- a) 1269K~919KでのCuの拡散係数, および1269K~938KでのAlの拡散係数は格子拡散に基づき,  $10^{-11}$  から  $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$  程度の小さな値であった。
- b) 919Kよりも低温でのCuの拡散係数, および938Kよりも低い温度でのAlの拡散係数は格子欠陥による短回路拡散に基づくとして解釈され, 高温からの外挿値よりも大きくなる傾向を有し約  $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$  よりも小さな値であった。
- c) Cu, Al, Niの自己拡散の活性化エネルギーを用いて空孔形成エネルギー, 原子移動エネルギーを算出

し, Ni中Cu, Alの拡散の活性化エネルギーを見積った結果は919Kおよび938K以上で得られた本実験の結果とほぼ一致した。

#### 参考文献

- 1) W. T. Petuskey: Nontraditional Methods in Diffusion, The Metallurgical Society/AIME, (1984), 179.
- 2) F. Degreve, N. A. Thorne and J. M. Lang, J. of Materials Science, **23** (1988), 4181.
- 3) P. Dorner, W. Gust, B. Predel and U. Roll: Phil. Mag., **A49** (1984), 557.
- 4) K. Ahlborn and W. Schröter: Phil. Mag., **A48** (1983), 661.
- 5) K. Kanada, S. Shinoyama and A. Katsui: J. Appl. Phys., **55** (1984), 2881.
- 6) D. Mathiot and G. Edelin: Phil. Mag., **A41** (1980), 447.
- 7) J. Verlinden and R. Gijbels: Adv. Mass. Spectrom., **8A** (1980), 485.
- 8) R. Döhl, M. P. Macht and V. Naundorf: Phys. Status Solidi (a), **86** (1984), 603.
- 9) W. Gust, C. Ostertag, B. Predel and U. Roll: Phil. Mag., **A47** (1983), 395.
- 10) P. Dorner, W. Gust, M. B. Hintz, A. Lodding, H. Odellius and B. Predel: Acta Metall, **28** (1980), 291.
- 11) 門間, 須藤, 及川: 日本金属学会誌, **28** (1964), 192.
- 12) I. A. Akimova, B. M. Mironov and A. V. Pokoev: Izv. V. U. Z. Tsvetn. Metall, **5** (1985), 111.
- 13) L. A. Girifalco 著, 北田訳: 結晶中の原子の拡散 (1980), 187, 共立出版.
- 14) V. Srikrishnan and P. J. Ficalora: Met. Trans, **6A** (1975), 2095.
- 15) 日本金属学会編: 金属データブック (1974), 24, 丸善.