

5. アモルファス 3d 遷移金属 (Fe, Co, Ni, Cu) / Zr 組成変調膜における原子相互拡散と構造緩和

村田全克

§ 1. 序論

最近いわゆる人工格子などの研究に多くの興味もたれている。その際その物質の界面での安定性が問題となるが、原子相互拡散率はそれに対し一つの目安を与える。その中でも組成変調膜に対し X 線を用いた固体中の相互拡散の実験は、感度が高く非常に有効である。

多結晶薄膜においては粒界拡散が効き試料依存性が強いので、物質固有の拡散定数を求めるのはむずかしい。その点でより均一な状態のアモルファスは有利である。そこでいくつかの元素の組合せで組成変調膜を作り拡散の様子を調べた。

一方でアモルファス固体において起こる構造緩和は、拡散に強く影響し解析を困難する。この場合拡散定数は試料の周囲の温度のみならず、作製時の状態や、その前の熱処理によっても変化する。そのため物理的に意味のある情報を得るには緩和の影響をのぞく必要がある。A. L. Greer らは構造緩和の影響が小さくなるよう、測定前に十分長いアニールをし、その温度と同じかそれより低い温度で実験を行なった [1]。また構造緩和の様子は高密度化による X 線回折のピークの角度の変化によってみる事ができる [2]。それらの結果は free volume モデルによって説明される。

そこで実験において in situ で X 線回折強度の変化の様子を克明に調べ、結果を free volume モデルに fitting する事によって、Fe/Zr、Co/Zr、Ni/Zr、Cu/Zr の原子相互拡散や構造緩和に対する情報を得た。

§ 2. 実験手順と結果

2 台のスパッタ・ソースガンをもつ真空槽をつかい、2 種類の元素のターゲットを交互にスパッタする事によって、変調周期が 3.6~6.3nm の組成変調膜を作った。堆積中の相互拡散により膜はアモルファスになる。X 線回折の測定で結晶によるピークが見えないことから確認できる。

それに対して数度の低角度には、濃度変調の周期に対応する回折ピークが見える。今回作製した試料について、基本周期の何分の 1 かに対応する高調波に

対する回折ピークは非常に小さいので、濃度変調は基本周期のサイン波で表すことができる。

原子相互拡散の様子はその回折強度の時間変化を見ることによってわかる。

1 次の拡散方程式

$$\left(\partial / \partial t\right) c = D \left(\partial^2 / \partial x^2\right) c$$

の特別解として

$$c(x, t) = \exp(-k^2 D t) \sin(k x)$$

が得られる。cは濃度。kは変調周期 $\lambda = 2\pi/k$ で与えられる変調波数。Dが拡散定数である。X線回折のピーク強度Iは変調振幅の2乗に比例するので、結局回折強度の時間変化と拡散定数との関係は

$$\ln [I(t) / I_0] = -2 k^2 D t \quad (1)$$

で与えられる。I₀は初期回折強度。Dは温度と、系の緩和度の関数である。

実験はBe窓を持つ高真空槽の中で試料をアニールしながら、X線回折強度の変化をin situで追った。試料の温度は比較的低温の100~240℃の間で変化させ実験を行なった。変調周期5.27nmのCo/Zr組成変調膜の対数強度の時間変化を図1に示した。アモルファスの構造緩和により、一定温度のアニール中でも拡散率は一定にならず値にして1オーダーぐらい変化した。

§ 3. 解析

アモルファスの拡散と構造緩和を現わすモデルとして Free volume model と呼ばれているものがある。M.H. Cohen と D. Turnbull によるこのモデルの理論[3]から拡散定数Dは

$$D = D_0 \exp(-c/v_f) \exp(-Q_D/kT) \quad (2)$$

と隙間の体積である Free volume v_f の関数となる。c、 Q_D は原子拡散のための臨界体積及び活性化エネルギーである。また v_f の時間変化は

$$d v_f / d t = -k_0 \exp(-a/v_f) \exp(-Q_A/kT) \quad (3)$$

で表される[4]。a、 Q_A は free volume 消失のための臨界体積及び活性化エネルギーである。free volume の時間変化が上の式で表されるとして、実験結果を fitting した。

まず(3)式において

$$f = v_f / a$$

さらに時間のスケールを

$$t = s / p$$

と変換。その結果、

$$a_p = k_0 \exp(-Q_A/kT) \quad (4)$$

となるような p をとったとすれば、

$$(d/ds) f = -\exp[-1/f] \quad (5)$$

と単純な微分方程式を得る。初期値 $f_0 = .1$ として $s = 10000$ まで計算した結果を図 2 に示す。また (2) 式において、 a と c はほぼ等しいとし、さらに

$$G = D_0 \exp(-Q_D/kT) \quad (6)$$

と置くと、

$$D = G \exp[-1/f] \quad (7)$$

の用に簡潔な形となる。1つのアニール温度で fitting により p , G をえる。その次のアニールにおいて、 f_0 は前の温度のアニールでのさいごの f の値をつかう。こうして、それぞれの温度で適切な p , G を得て、(4), (6) 式から、温度の逆数に対してプロットすれば Q_A , Q_D を得ることができる。変調周期 5.27nm の Co/Zr 組成変調膜に対する結果を図 3 に示す。

その結果 Fe/Zr, Co/Ni, Ni/Zr, Cu/Zr, の試料においてそれぞれ、 $Q_D = 18.4 \pm 3.1$, 20.7 ± 1.0 , 20.1 ± 0.8 , 28.9 ± 1.7 kcal/mol, $Q_A = 12.3 \pm 2.6$, 9.3 ± 2.3 , 9.7 ± 2.4 , 28.7 ± 2.5 kcal/mol をえた。

参考文献

1. A.L. Greer, C.J. Lin and F. Spaepen, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1982, p.567
2. E.H. Chason and T. Mizoguchi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.80 (1987) p.61
3. M.H. Cohen and D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, (1959) p.1164
4. A.I. Taub and F. Spaepen, Acta Met., 28, (1980) p.1781

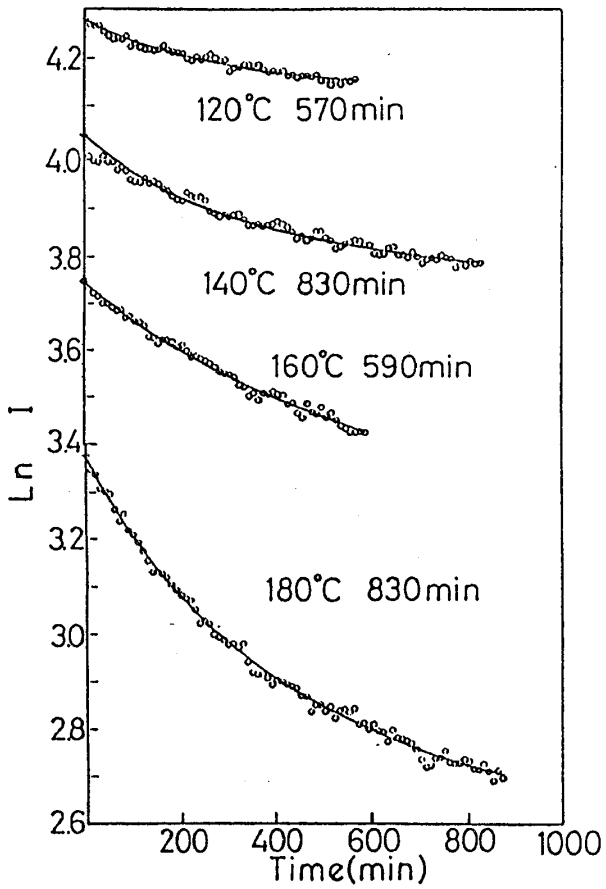


図1. 対数強度の時間変化

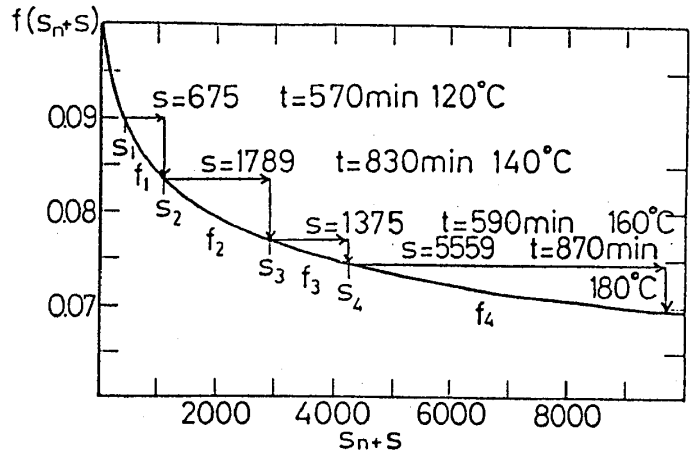


図2. $f(s)$

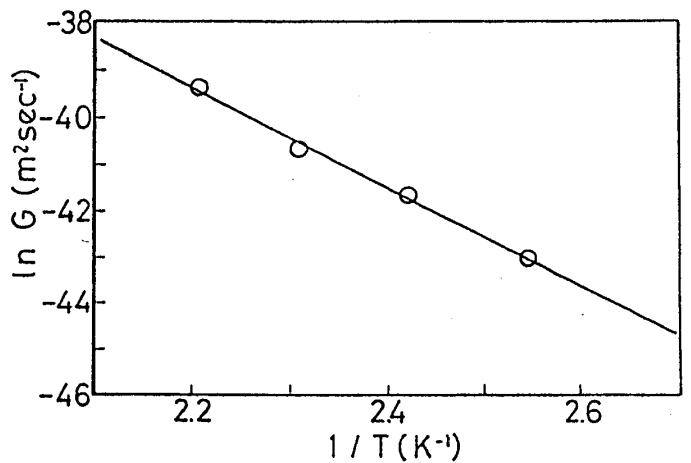
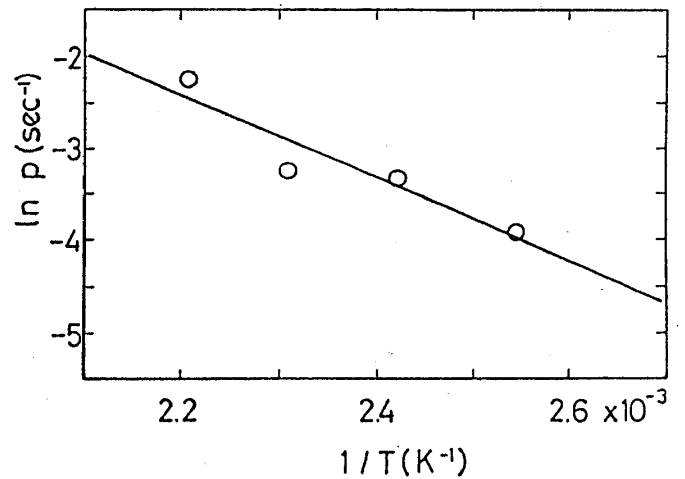


図3. p, G のアレニウス・プロット