

単結晶鉛中の  $^{124}\text{Sb}$  の不純物拡散Tracer Impurity Diffusion of  $^{124}\text{Sb}$  in Lead Single Crystals

西川 精一\* 円谷 和雄\*

Seiichi NISHIKAWA and Kazuo TSUMURAYA

## 1. ま え が き

拡散は物質を構成している原子が熱的な活性化過程によって移動する現象であり、合金における種々の現象と密接に関連している。このため、合金中の現象を解釈するには拡散に関する基礎的な研究が不可欠である。

筆者らはこれまで、Pb-Sb 合金において種々の研究を行ってきた<sup>1)2)3)4)</sup>。この合金系は、鉛合金においては実用的にも重要な系であるので古くからかなりの研究<sup>5)</sup>がなされているが、この合金における最も基本的な知見と考えられる Pb 中の Sb の拡散に関する信頼すべき情報はわれわれの知るところでは見いだすことができない。ただ、W. Seith<sup>6)</sup> は不純物元素の拡散速度が周期律表における相対位置と関連しているという傾向をもとにして、ある特定温度における拡散速度を推定している。これには、拡散パラメータすなわち頻度因子  $D_0$ 、活性化エネルギー  $E$  が与えられていないので Pb-Sb 系における合金反応の基礎的な解析には役立たない。

ところで、すでに固体鉛中での不純物拡散係数の得られている元素は、アルミニウムにおける場合ほど多くはないがそれらを大別すると次のようである。まず第1のグループとして、鉛の自己拡散と同程度の拡散係数を示し空孔機構によって説明されているもの、第2のグループとしては、Ag, Au, Cu 等の一価金属の場合のように鉛の自己拡散と比較して非常に高い拡散速度(約  $10^3$  倍)を示し、解離拡散機構によって説明されるものに分けることができる。いまのところ、鉛中では、アルミニウム中のいくつかの遷移元素の場合<sup>7)</sup>のように、すべての温度範囲において転位網を通る短回路拡散を優先的に行なう元素はこれまで見いだされていない。

Pb 中の Sb の拡散の場合は、この系に関するわれわれの時効現象の研究結果<sup>1)2)</sup>から、また Sb の原子価から考えて第1のグループに属し空孔拡散を行なうものと推測される。

## 2. 実験方法

実験は単結晶鉛を用い  $^{124}\text{Sb}$  をトレーサとして切削計算法によって行なった。

使用した鉛の純度は帯溶融精製した 99.9999% のも

のである。単結晶は、 $10^{-5}$  mmHg の真空度のパイレックス管 (内径 7 mm $\phi$ ) 中でブリッジマン法によって育成した。得られた単結晶は  $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2\text{aq.} = 3 : 1$  (容積比) に配合した液を用いて 5 mm の長さは無歪切断した。その後、平滑面を得るために流動パラフィンを滴下した“すりガラス”上にて研磨したあと、その表面の加工層をとり除くために  $10^{-5}$  mmHg の真空中で  $320^\circ\text{C} \times 12$  hr の高温焼なましを行なった。

次に、試料表面の酸化層をとるために  $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2\text{aq.} = 1 : 3$  (容積比) の液にて軽く化学研磨し、洗浄に用いたエチルアルコールが乾かないうちに carrier-free の  $^{124}\text{Sb}$  (4NHCl 溶液) の一定量を平滑な試料表面に滴下し、化学置換によって  $^{124}\text{Sb}$  を沈着させた。余分のエチルアルコールおよび水分は赤外線ランプにて蒸発乾燥させた。4 規定塩酸溶液を用いた場合に、鉛表面へ沈着するアンチモンが金属の状態であるかどうかを確認するために、非放射性的の塩化アンチモンを用いた 4 規定塩酸溶液にヤスリで粉末状にした鉛を浸し乾燥後 X 線ディフラクトメーターによって鉛表面上でのアンチモンの状態を同定した。その結果、金属状態であることが確認された。

$^{124}\text{Sb}$  を付着させた試料は精製したアルゴンとともにパイレックス管中に封じ、残留酸素は同時に封入したマグネシウム片を高周波誘導加熱によって燃焼させて取除き、長期の拡散焼鈍を行なった。拡散加熱はシリコン油浴、あるいは硝酸塩浴で行ない、温度補正したアルメル-クロメル熱電対によって測温した。温度制御の精度は  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  である。

所定の拡散処理を行なったあと、ガラス管は空気を吹きつけて約 5 分を要して室温まで冷却した。その後、試料をエポキシ系接着剤にて軟鋼製シリンダに接着した。そのとき、拡散面がシリンダの軸に直角になるようにするために特別な治具を用いた。これは、切削方向と拡散面との角度の関係が得られる拡散係数に大きな誤差をもたらすことが G. A. Shirn et al.<sup>8)</sup> によって報告されているからである。次に、軟鋼シリンダを施盤のチャックにかませ、直径にして 4.5 mm だけ削って直径 2.5 mm の試料にした。これは表面拡散の影響を取除き、かつマイクロトームの切削能力に合わせる目的である。切削は、Leitz のマイクロトームによりガラスの刃を用いて拡散方

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

向に 2.5 μ あるいは 5 μ ずつ切り、10 μ あるいは 20 μ 切削後の切屑をひとまとめにして放射線強度を測定した。その際重量測定は行なわなかった。

放射線強度は、<sup>124</sup>Sb (半減期 60 日) の 0.603 MeV の γ 線を、NaI(Tl) シンチレーションカウンタと 400 チャンネル波高分析器によって測定した。バックグラウンドの補正を行ない、放射線の崩壊についての補正は、半減期が比較的長いので行なわなかった。

### 3. 実験結果

拡散処理は、188°C から 315°C までの温度範囲と 2 日から 2 週間の時間範囲で行なった。

拡散係数が濃度  $C$  にも拡散距離  $x$  にも依存しなく、次のような積分濃度が一定という条件

$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = M \quad (1)$$

の下に Fick の第 2 法則を解くと、結果として次の式が得られる。

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

ここで、 $t$  は拡散時間、 $D$  は不純物拡散係数、 $C$  は <sup>124</sup>Sb の濃度である。

拡散係数は、(2)式を用いて  $\ln C$  と  $x^2$  のプロットの結果からその直線の傾斜  $-1/(4Dt)$  より得られる。Fig. 1 には、315°C で  $1.446 \times 10^5$  sec, 248°C で  $3.54 \times 10^5$  sec 拡散処理した試料の  $\log C$  versus  $x^2$  のプロットの結果を示す。前者の場合は約 550 μ, 後者は約 150 μ までの放射線強度が測定され、表面ちかく以外はほぼ (2) 式にのっている。拡散実験の結果、特に低温側の焼鈍の場合に Fig. 1 には示されているような表面近傍で濃度が高くなるという現象が見られた。このことについては後にふれる。

$\log C$  versus  $x^2$  プロットの結果を最少自乗法によって計算し、拡散焼鈍中の熱膨張に対する補正を従来の

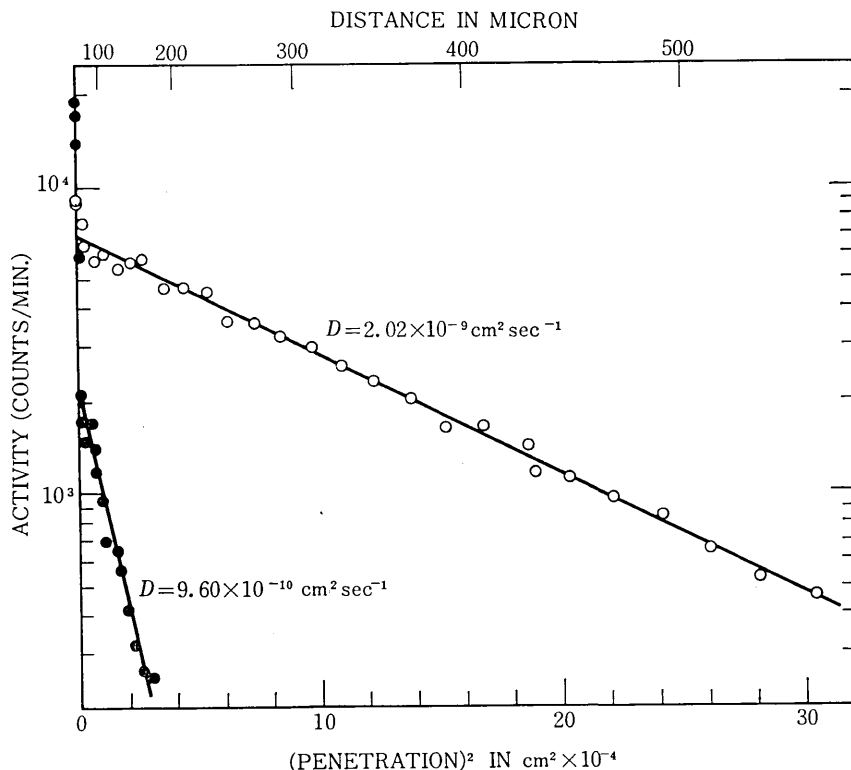


Fig. 1 Penetration curves of <sup>124</sup>Sb in lead.

Table 1. Diffusion coefficients of <sup>124</sup>Sb in Pb at various temperatures

Temperature (°C)	Diffusion period (10 <sup>5</sup> sec)	Diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> /sec)
315	1.45	$2.02 \times 10^{-9}$
295	8.50	$8.16 \times 10^{-9}$
294	2.60	$6.48 \times 10^{-10}$
278	2.59	$4.48 \times 10^{-10}$
276	8.72	$3.63 \times 10^{-10}$
263	7.00	$1.98 \times 10^{-10}$
248	3.54	$9.60 \times 10^{-11}$
208	12.00	$2.51 \times 10^{-11}$
188	12.90	$8.46 \times 10^{-12}$

資料<sup>9)</sup>をもとに行ない、得られた拡散係数の値を Table 1 に示した。また、それらの温度依存性を Fig. 2 に示してある。拡散係数の温度依存性を  $D = D_0 \exp(-E/kT)$  として、 $E$  および  $D_0$  を求めたところ、 $D_0 = 0.29$  cm<sup>2</sup>/sec,  $E = 0.96$  eV を得た。

### 4. 考 察

拡散実験においては、拡散時間が短い場合あるいは拡散温度が低い場合には、 $\log C$  versus  $x^2$  プロットからのずれが表面近傍で観察された。このような現象は、他の不純物拡散実験の場合にも観察されており、一般に次

研究速報

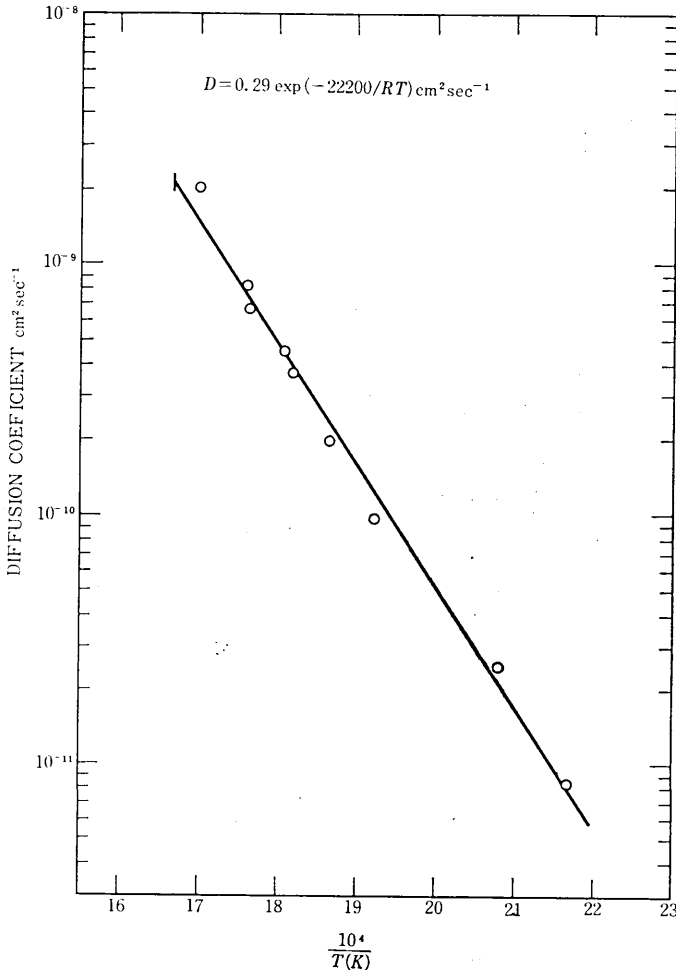


Fig. 2 Diffusion coefficient of <sup>125</sup>Sb in lead single crystal as a function of temperature.

に示すような原因が報告されている。

- (1) 表面における酸化物層などによるとする考え方<sup>10)11)12)</sup>。
- (2) 選ばれた拡散物質が母体金属に対して極端に小さな固溶度を持つ場合<sup>13)14)</sup>。
- (3) 溶液における Gibbs の吸着効果と類似の現象が試料表面上で起こり、拡散物質が試料の表面エネルギーを減少させるために表面にトラップされるとする考え方<sup>15)16)</sup>。
- (4) 表面ちかくで空孔濃度が減少しており、そのために表面近傍の拡散がおくれるためであるとする考え方<sup>17)18)</sup>。

今回の研究の場合にはアンチモンの鉛に対する固溶度が共晶温度 252°C で 5.8 at% であるので、(2) の場合はあてはまらない。また、予備実験によれば、X線ディフラクトメーターによっては表面の酸化物層の存在は検出できなかった。本実験において認められた表面ちか

くでの濃度の高い現象を示している深さは約 20~30 μ の距離である。(4) の効果が原因である場合にはこれより小さな距離において現われると考えられる。したがって、本実験において認められた表面近傍の現象は、その直接的な原因については確証を得ていないが(3)の原因によるものではないかと考えられる。しかし、表面近くに非常に薄い酸化膜があって、それがX線ディフラクトメータの回折線としては現われていない場合には(3)の効果よりも酸化物の存在による(1)の効果の方が顕著であるので、この限りではない。

実験の結果得られた拡散の活性化エネルギー (0.96 eV) は鉛の自己拡散について報告されている値 (1.05 eV)<sup>19)</sup> とはほぼ同じ程度の値を示しているが、いくらか小さい。

電子論的な考え方に基づいて不純物拡散の活性化エネルギーを得ようとした理論の一つである D. Lazarus<sup>20)</sup> の考え方に従って、Pb 中の Sb の不純物拡散の活性化エネルギーを算出すると、1.20 eV を得た。その際、用いた式は次に示すものである。

$$E(\text{solute}) = E(\text{solvent})$$

$$-\left[1 - \frac{1}{4}(q^2 r_0^2 - 5q r_0 - 5)\right] N_0 E_c$$

(3)

ここで、 $E_c$  は

$$E_c = 4e\phi(r_0) = \frac{4Ze^2}{r_0} \exp(-qr_0) \quad (4)$$

で与えられる。これらの式の中で、 $E(\text{solute})$  は溶質原子と溶媒原子との原子価の差が  $Z$  (余分の電価数) である溶質原子の不純物拡散の活性化エネルギー、 $E(\text{solvent})$  は溶媒金属の自己拡散の活性化エネルギー、 $N_0$  はアボガドロ数であり、 $q$  はスクリーニングパラメータ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]、 $r_0$  は溶媒金属の最近接原子間距離 [ $\text{\AA}$ ] である。 $\phi(r)$  は溶質原子のまわりの静電ポテンシャルである。本研究の場合のように  $z = +1 > 0$  であるときには(4)における  $E_c$  は正の値となり、(3)式による  $E(\text{solute})$  は、もしも〔 〕の中が正である場合には  $E(\text{solute}) < E(\text{solvent})$  となる。このような場合が Lazarus の理論によって期待される一般的傾向である。しかし、本研究の場合では  $q = 1.95 \text{\AA}^{-1}$ 、 $r_0 = 3.49 \text{\AA}$ 、 $E(\text{solvent})$  として N. H. Nachtrieb et al. による値 1.05 eV<sup>19)</sup> を代入すると、 $E(\text{solute}) = 1.20 \text{ eV} > E(\text{solvent})$  になる。これは(3)式における〔 〕の中が負になったためである。

不純物拡散に関する電子論的な考え方は、その後二、

三の研究者によってスクリーニングが溶質原子の余分の電価数に依存するという指摘<sup>21)22)23)</sup> がなされ、Lazarus の用いた溶質原子の周囲の電場  $\phi(r)$  は  $(\alpha Ze/r)\exp(-qr)$  でなければならないとされている<sup>22)23)</sup>。ここで  $\alpha$  は約 1 の値であるが余分の電価数  $Z$  に依存する定数である。このような考え方をもとにして、空孔が不純物原子のりいは溶媒原子と位置交換する素過程に対して電子論的な考慮を払った拡散モデルが A. D. LeClaire によって提案されている<sup>24)</sup>。しかし、今のところ  $\alpha$  の値は溶媒金属が 1 価である場合<sup>22)25)</sup> についてしか理論的に計算されていないので、本研究の場合のように 4 価金属 Pb の場合については LeClaire モデルによって検討することができない。

一方、R. A. Swalin によるところの弾性論的な立場から Pb 中の Sb の不純物拡散の活性化エネルギーを求めてみた。Sb と Pb との Goldschmidt 半径の差が約 10% であるので、弾性論的な効果を期待しても十分意味があると考えたからである。この場合、Sb の体積弾性率  $B$  は従来の研究結果<sup>26)</sup> をもとにして算出し  $0.86 \times 10^{11}$  cal/cm<sup>3</sup> を用いた。Swalin のモデルにおいて使用されている geometrical constants  $K_1, K_2$  を得るにあたっては、Pb の自己拡散の活性化エネルギー 1.05 eV<sup>19)</sup> と Pb 中の Sn の不純物拡散の活性化エネルギー 1.14 eV<sup>27)</sup> を用いた。その結果得られた活性化エネルギーは 0.95 eV であり、実験結果の 0.96 eV とかなりよい一致を示している。

拡散係数の理論的解析は、電子論、弾性論いずれの立場をとるにしても、種々の仮定を前提としたものであるから単なる評価の試みとしての意味しかない。Swalin のモデルによる結果が実験値とよい一致が見られたのは単なる偶然かも知れない。

最後に、拡散の頻度因子  $D_0$  について考える。 $D_0$  は

面心立方金属の場合、通常次のような内容を持つとされている。

$$D_0 = 2\alpha^2 f \nu \exp(\Delta S/k) \quad (5)$$

ここで、 $\alpha$  は 1 回のジャンプで進む距離である。 $f$  は相関係数であり、面心立方金属の自己拡散の場合 0.78145<sup>28)</sup> である。 $\nu$  は Debye の振動数であり鉛では  $2 \times 10^{12}$  sec<sup>-1</sup> の程度である。 $k$  はボルツマン定数であり、 $\Delta S$  はエントロピ項である、実験の結果得られた  $D_0 = 0.29$  cm<sup>2</sup>/sec を用いて  $\Delta S$  を求めると、 $4.33 k$  を得る。この場合相関係数は自己拡散の場合と同じ値を用いた。Table 2 には鉛中の種々の拡散の場合の  $\Delta S/k, D_0$  を示した。

ここで、解離拡散の場合の  $\Delta S/k$  は (5) 式によって得ることができない。B. F. Dyson et al. による近似的な解析では次の式による。

$$D_0 = D_0' \exp(\Delta S_i - \Delta S_s)/k \quad (6)$$

$D_0'$  は侵入型で溶質原子が拡散するときの頻度因子、 $\Delta S_i$  は溶質原子が侵入型に固溶するときのエントロピ変化、 $\Delta S_s$  は溶質原子が置換型に固溶するときのエントロピ変化である。ここで  $D_0'$  を書きなおすと次の形の式になる。

$$D_0 = 2\alpha^2 \nu \exp(\Delta S_i + \Delta S_{im})/k \times \exp(\Delta S_i - \Delta S_s)/k \quad (7)$$

$\alpha$  は侵入型固溶位置間の距離である。鉛の場合は八面体位置間の大きさが四面体位置のそれよりも大きいので、 $\alpha$  の値は  $3.499 \text{ \AA}$  である。 $\Delta S_{im}$  は侵入型に固溶している溶質原子の移動の際のエントロピ変化である。 $\nu$  は侵入型拡散を行なう溶質原子の振動数であるが、この場合は空孔拡散のような Debye 振動数ではなく次の式による。C. Wert, C. Zener<sup>29)</sup> によって示されている。

$$\nu = (E/(2m\alpha^2))^{1/2} \quad (8)$$

$E$  は侵入型拡散をするときの活性化エネルギー、 $m$  は拡散

Table 2 Tracer impurity diffusion in lead.

Type of Diffusion		$D_0$ cm <sup>2</sup> /sec	$E$ eV	$\Delta S/k$	Reference	
Vacancy Diffusion Mechanism	Self-diffusion	6.6	1.21	7.21	(30)	
		1.17	1.11	5.47	(31)	
		0.281	1.05	4.04	(19)	
		1.37	1.13	5.63	(32)	
		0.46	1.08	4.79	(33)	
	Impurity Diffusion	Sn	4.0	1.14	6.95	(27)
		Bi	0.018	0.80	1.58	(27)
		Tl	0.511	1.05	4.90	(27)
		Cd	0.405	0.92	4.67	(34)
		Sb	0.29	0.96	4.33	present work
Dissociative Diffusion Mechanism	Au	0.0087	0.43		(14)	
	Ag	0.046	0.63		(35)	
	Cu	0.0079	0.35		(35)	

## 研究速報

原子の質量,  $\alpha$  は (7) 式における同じ内容を持つ。

鉛中で解離拡散を行なう溶質原子 Au, Ag, Cu の場合は, (8) 式中の  $E$  の値が不明である。したがって, (7) 式をもとにして  $\Delta S/k$  を得ることはできない。しかし, Table 2 よりわかるように, 解離拡散を行なう場合の  $D_0$  の値は空孔拡散を行なう場合のそれとくらべて著しく小さい。このために, (7) 式より得られた際の  $\Delta S/k$  値は, 空孔拡散の場合とくらべて著しく小さいと考えられる。

これらの事情を考慮して Table 2 をみると, Pb 中の Sb の不純物拡散の活性化エネルギー  $E$  および  $\Delta S/k$  の値は, 空孔機構の場合の値に近い。したがって空孔拡散機構によって Sb 原子が動いていると結論してもよいと考えられる。

## 5. 結 論

単結晶 Pb 中における  $^{124}\text{Sb}$  の不純物拡散係数を求める研究を切削計数法により行ない次の結果を得た。すなわち

(1) 得られた拡散係数は, アレニウスの関係  $D = D_0 \exp(-E/kT)$  で表現でき,

$$D_0 = 0.29 \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad E = 0.96 \text{ eV}$$

である。

(2) これらの値の解析の結果, Pb 中の Sb の拡散は空孔機構によることがわかった。

(3) 拡散の活性化エネルギーは, Swalin による弾性的なモデルによって説明すると, 実験結果と理論とのかなりよい一致がみられた。

(4) 低温側の拡散実験の結果にあらわれた, 表面近くの濃度の異常現象は拡散時間を長くとることによって少なくすることができた。

この研究に際して実験に協力していただいた安居良二氏に厚く感謝します。なお,  $^{124}\text{Sb}$  をトレーサとして使用するにあたって便宜を与えてくださった加藤教授はじめ佐藤助手, 井上助手, 斎藤技官に深く感謝の意を表します。

(1972 年 1 月 27 日受理)

## 参考文献

- 1) 西川: 東京大学生産技術研究所報告, 9 (1960), 36.
- 2) 円谷: 東京大学大学院工学系研究科昭和43年度修士論文

- 3) 西川, 円谷: 生産研究, 21 (1969), 34.
- 4) 西川, 円谷: 未発表.
- 5) W. Hofmann: "Lead and Lead Alloys", Springer-Verlag, (1970).
- 6) W. Jost: "Diffusion in Solids, Liquids, Gasses", Academic Press, (1960).
- 7) 藤川, 平野, 馬場: 日本金属学会報, 7 (1968), 494.
- 8) G. A. Shirn, E. S. Wajda, and H. B. Huntigton: Acta Met., 1 (1953), 513.
- 9) R. Feder, and A. S. Nowick: Phys. Rev., 109 (1958) 1959.
- 10) T. S. Lundy, and J. F. Murdock: J. Appl. Phys., 33 (1962), 1671.
- 11) D. S. Styris, and C. T. Tomizuka: J. Appl. Phys., 34 (1963), 1001.
- 12) B. F. Dyson, T. Antony, and D. Turnbull: J. Appl. Phys., 37 (1966), 2730.
- 13) G. P. Jr. Williams, and L. Slifkin: Phys. Rev. Lett., 1 (1948), 243.
- 14) G. V. Kidson: Phil. Mag., 13 (1966), 247.
- 15) T. S. Lundy, and R. A. Padagett: Trans AIME., 242 (1968), 1897.
- 16) A. J. Mortlock: Trans AIME., 242 (1968), 1963.
- 17) A. J. Mortlock: Acta Met., 12 (1964), 675.
- 18) R. E. Hanemann, and T. R. Anthony: Acta Met., 17 (1969), 1133.
- 19) N. H. Nachtrieb, and G. S. Handler: J. Chem. Phys., 23 (1955), 1569.
- 20) D. Lazarus: Phys. Rev., 93 (1954), 973.
- 21) J. Friedel: Advance in Phys., 3 (1954), 44.
- 22) H. Fujiwara: J. Phys. Soc. Japan, 10 (1955), 339.
- 23) L. C. R. Alfred, and N. H. March: Phil. Mag., 46 (1955), 759.
- 24) A. D. LeClaire: Phil. Mag., 7 (1962), 141.
- 25) L. C. R. Alfred, and N. H. March: Phys. Rev., 103 (1956), 877.
- 26) P. W. Bridgman: Proc. mat. Acad. Sci. Wash., 10 (1924), 411.
- 27) W. Seith, and J. G. Laird: Z. Metallkde, 24(1932), 193.
- 28) P. G. Shewmon: "Diffusion in Solids", McGraw Hill, (1963).
- 29) C. Wert, and Zener: Phys. Rev., 76 (1949), 1169.
- 30) G. vonHevesy, W. Seith, and A. Keil: Z. Phys. 79 (1932), 197.
- 31) B. Okkerse: Acta Met., 2 (1954), 551.
- 32) H. A. Resing, and N. H. Nachtrieb: J. Phys. Chem. Solids, 21 (1961), 40.
- 33) J. B. Hudson, and R. E. Hofman: Trans AIME., 221 (1961), 761.
- 34) J. M. Miller; Bull. Am. Phys. Soc., 12(1969), 1072.
- 35) B. F. Dyson, T. Anthony, and D. Turnbull: J. Appl. Phys., 37 (1966), 2370.