Al / アモルファス半導体系二層膜の結晶化とパターン形成

土井 稔*・香月 太**・熊谷 洋志***・高木 誠****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 57, No. 1 (2007), pp. 30-36

Crystallization and pattern formation in bilayer films of Al/amorphous-semiconductor systems

Minoru DOI*, Futoshi KATSUKI**, Hiroshi KUMAGAI*** and Makoto TAKAGI****

Keywords: Al-Ge, bilayer film, crystallization, fractal pattern, surface precipitation

1. はじめに

アモルファス（非晶質）半導体がある種の金属と接していると、単独で存在する場合の結晶化温度よりも低い温度で結晶化が生じることがある¹⁾。この現象は、metal-mediated crystallization (MMC) あるいは metal-contact induced crystallization と呼ばれ、以前から知られてきた。多層膜や二層膜などの薄膜で MMC が起きると、膜の内部ないし表面には半導体元素が凝集することにより生じた結晶相（結晶性クラスタと呼ぶ）が描く印象的なパターンが現れる^{2)~13)}。この MMC の現象は Al, Ag, Au などと接しているアモルファス Ge (*a*-Ge) やアモルファス Si (*a*-Si) について観察されているが、Al-Ge, Al-Si, Ag-Ge, Ag-Si, Au-Ge の二元系合金はいずれも共晶型の平衡状態図を示す¹⁴⁾。さらに、絶対温度で表した場合、MMC の結晶化温度が共晶温度の 60~70% 程度であることも指摘されている¹⁾。このような結晶化温度の低下や表面への半導体元素のにじみ出しの現象は、半導体デバイスにおけるコンタクトの問題として実用面で重要視されてきた¹⁵⁾ だけでなく、とりわけ結晶性クラスタが描く特徴的なパターンについては物理学や形の科学といった学問的な面からも興味をもたれてきた。

本稿では、アモルファス半導体 (*a*-Ge, *a*-Si) に接触させる金属を多結晶 Al とした Al/*a*-Ge および Al/*a*-Si 系二層膜を主な対象として、MMC により生じる組織変化と、MMC の進行とともに結晶性 Ge (*c*-Ge) クラスタや結晶性 Si (*c*-Si) クラス

タが膜表面に描くパターンの変化、について著者らのグループの成果を中心に、材料組織学的な立場から紹介する。

2. 結晶化 (MMC) とパターン形成—表面観察—

Al/*a*-Ge や Al/*a*-Si の二層膜に MMC が起きることにより生じる組織変化としては、結晶化自体すなわち結晶性クラスタの出現自体が重要であることは言うまでもない。しかし、出現したクラスタが描くパターンの形成も、印象的かつ重要な“組織変化”であろう。そこでまず、SiO₂ ウェハー上に積層した状態の二層膜を熱処理した際に生じるパターンの形成と変化について、主に走査型電子顕微鏡 (SEM) を利用した実験により明らかとなっている事柄を見てみよう。なお本稿では、二層膜を Al (50 nm)/Ge (50 nm)/SiO₂ というように表記するが、これは SiO₂ 基板の上に Ge 層 (厚さ 50 nm) を積んだ後 Al 層 (厚さ 50 nm) を積んだ二層膜を意味している。

2.1 二層膜表面でのパターン形成

Al (50 nm)/Ge (50 nm)/SiO₂ 二層膜を 100~150°C の温度で熱処理すると、図 1 の SEM 像に見られるように、副構造を示す円形のパターンが膜表面に現れてくる。オージェ電子分光 (AES) 分析と透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によれば、明るい部分は Ge、暗い部分は Al に対応している。このパターンは、蒸着時に SiO₂ 基板側のアモルファス半導体層に存在していた Ge 原子が、熱処理により表面へ拡散し凝集する結果現れた *c*-Ge クラスタが描くものである。それぞれのパターンは、外形をほぼ円に保ちながら放射状に成長してゆくが、隣

* 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻 (〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)。Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555).

** 住友金属工業(株)総合技術研究所 (尼崎市)。Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Limited (Amagasaki-shi, Hyogo).

*** 名古屋工業大学大学院生 (名古屋市)。Graduate Student, Nagoya Institute of Technology (Nagoya-shi, Aichi).

**** 愛知工業大学工学部機械学科 (豊田市)。Department of Mechanical Engineering, Aichi Institute of Technology (Toyota-shi, Aichi).

受付日: 平成 18 年 7 月 19 日 受理日: 平成 18 年 9 月 27 日

図1 Al(50 nm)/Ge(50 nm)/SiO₂ 二層膜を 100°C で熱処理すると膜表面に現れるパターン (SEM 像): (a) 172.8 ks; (b) 432.0 ks; (c) 604.8 ks; (d) 691.2 ks

のパターンと出会うと、合体する前に、隣接するパターンの中心を結ぶ方向の成長が停止する。これに対して、他の方向に沿った放射状の成長はさらに続くが、この方向の成長もまた隣のパターンに出会うと停止してしまう。したがって、隣接するパターンの間には、両パターンの中心 (図1のSEM像では白いスポットとして観察される放射状成長の起点) を結ぶ直線に対してほぼ垂直の方向に伸びた Al からなる狭い境界 (SEM像では黒く見える) が残されることになる。この境界は熱処理に対しかなり安定であるため、相当の期間にわたってパターンはほとんど変化しない。

図1に見られるパターン変化の活性化エネルギーは、パターンが表面を覆う面積 (表面被覆率) の熱処理変化に基づき求めると 1.56 eV となる⁷⁾。この値は、金属と接触していない *a*-Ge の結晶化の活性化エネルギー 3~3.5 eV^{16),17)} の 1/2 程度と小さい。*a*-Ge の MMC の活性化エネルギーについては、たとえば Ag/*a*-Ge 系において 1.75 eV のように小さい値が報告されている⁶⁾。しかしその値に比べ、MMC によって生じる *c*-Ge のパターン変化の活性化エネルギーはさらに小さい。また、熱処理を開始してからパターンが表面に現れるまでに要する時間は、Ge が Al マトリックス中を Al 層の厚さに相当する 50~100 nm の距離だけ拡散するのに要する時間の数 10 分の 1 とはるかに短い⁷⁾。パターン形成にあたって、Ge 原子は Al 層中を速やかに拡散して表面に現れてきており、Ge 原子について的高速拡散路つまり Al 層における粒界の果たす役割が大きいことが示唆されている。

2.2 元素の組合せ (合金系) の違いとパターンの違い

金属層の Al は変えずに半導体層を Ge から Si に変えた Al(50 nm)/Si(50 nm)/SiO₂ 二層膜を熱処理すると、この場合にも MMC が起き、表面には *c*-Si クラスタが描くパターンが現れる (図2(a)のSEM写真では黒く見える)。このパターンは、図1に示されている Al/Ge 系二層膜の *c*-Ge クラスタが描くものとは明らかに異なった形態をもっており、内部に副構造は見

られないが、外縁は入組んだ複雑なものとなっている。

図2にはまた、Al 以外の多結晶金属とアモルファス半導体からなる二層膜において MMC が生じると表面に現れるパターンの例が示されている。*c*-Ge クラスタが描く図1とは異なった形態のパターンは、Ag(50 nm)/Ge(50 nm)/SiO₂ (図2(b)) や Au(10 nm)/Ge(10 nm)/SiO₂ (図2(d)) に見られる。これら二つのパターンは、MMC が進行するにつれて、枝分かれを繰返しながらか成長してゆく点では同じであるが、枝分かれの様子には違いが認められる。さらに図2(c)には、*c*-Si クラスタについてのいま一つの例として Ag(50 nm)/Si(50 nm)/SiO₂ のパターンが示されている。その形態は基本的には図2(a)の Al/Si と同様であるが、入り組んだ外縁の複雑さは異なっている。以上のように、MMC が起きることにより二層膜に現れる結晶質半導体クラスタが描くパターンは、構成する元素の組合せつまり合金系によって異なった形態を示す。

2.3 Al 層と Ge 層の厚さの違いとパターンの違い

ここで注意すべき点は、図2で見てきた個々のパターンは実はそれぞれの合金系に特有のものではない、ということである。同じ合金系でも、金属層と半導体層の相対的な厚さの違いによって異なった形態のパターンが現れる (図2では、両層の厚さの比が 1:1 の場合を示した)。たとえば Al/Ge/SiO₂ 二層膜の場合、半導体 Ge 層の厚さを 25 nm と一定にして、金属 Al 層を 25 nm, 50 nm, 100 nm と厚くしてゆくと、枝分れが顕著となってくる (図3)。同様の傾向は、Al/Si/SiO₂ 二層膜において、金属 Al 層を 50 nm に固定し、半導体 Si 層を 50 nm から 25 nm に薄くした場合にも見られる (図4)。このように、厚さに関して金属層の半導体層に対する比が大きくなるにつれ、パターンの枝分れは顕著となってくる。同時に、フラクタル次元は一般に減少してゆき、いわゆる DLA (diffusion-limited aggregation; 拡散に支配された凝集) クラスタのフラクタル次元 1.72 に近くなる。これらの実験事実は、下層に存在している半導体元素が上層 (金属層) を通過して表

図2 二層膜の低温熱処理により膜表面に現れる各種パターン (SEM 像): (a) Al (50 nm)/Si (50 nm)/SiO₂; (b) Ag (50 nm)/Ge (50 nm)/SiO₂; (c) Ag (50 nm)/Si (50 nm)/SiO₂; (d) Au (10 nm)/Ge (10 nm)/SiO₂

図3 Al/Ge (25 nm)/SiO₂ 二層膜のパターン形態に及ぼす Al 層の厚さの影響 (SEM 像): (a) Al:Ge=25 nm:25 nm; (b) Al:Ge=50 nm:25 nm; (c) Al:Ge=100 nm:25 nm

図4 Al (50 nm)/Si/SiO₂ 二層膜のパターン形態に及ぼす Si 層の厚さの影響 (SEM 像): (a) Al:Si=50 nm:50 nm; (b) Al:Si=50 nm:25 nm

面ににじみ出てくる際の拡散の容易さ、表面へ拡散可能な半導体元素の存在量、などの因子がパターン形成に関与していることを示唆している。

2.4 パターン変化の *in situ* SEM 観察

in situ SEM 法によりその場加熱実験を行うと、二層膜表面の同一場所 (視野) における組織、したがってパターンの変

化を動的に観察・記録することができる¹³⁾。図5はその一例で、Al (50 nm)/Ge (25 nm)/SiO₂ 二層膜表面の同一場所について、現れたパターンの熱処理変化を示す連続写真である。さらに図6には、一つのクラスタに注目し、時間の経過につれてそのパターンが変化する様子 (つまり外縁の移動する様子) を、紫から赤へと8段階に色分けして示してある。パターン

図5 Al(50nm)/Ge(25nm)/SiO₂ 二層膜における *c*-Ge クラスターの 110°C 熱処理に伴うパターン変化 (*in situ* SEM 観察)

図6 SEM 内 *in situ* 加熱により Al(50nm)/Ge(25nm)/SiO₂ に現れた *c*-Ge クラスターのパターン変化 (110°C): ランダムな先端分岐を繰返しながらパターンは成長してゆく

は、大雑把には放射状に成長してゆくことは間違いない。しかし詳しく見ると、新しい Ge 原子は著しく突出した枝の先端に優先的に付着し、その結果、ある特定の枝が成長してますます突出することになっている。一方それ以外の所（突出していない所）では、Ge 原子は事実上付着しないため、外縁はほとんど移動せず、したがってパターン変化もほとんど見られない。このようにパターンはランダムな先端分岐を繰返しながら樹枝状に成長を続けるが、突出した枝は他のクラスター（パターン）に属する枝に近づくと、合体する寸前にお互いの成長は止まってしまう。したがって、隣接するパターンの間には、Al からなる境界が残されることになる。

3. 結晶化（MMC）と表面析出一断面 TEM 観察—

これまで見てきたように、MMC の特徴の一つは 100°C 台という低温においても結晶化が容易に起きることである。たとえば *a*-Ge の結晶化温度は、金属と接触していない場合には 480~530°C (753~803 K) である^{16),18)} が、Al 薄膜と接触していると 100~210°C (373~483 K) へと低下する。つまり、MMC の結晶化温度は、極端な場合、Al-Ge 二元合金の共晶温度である 420°C (693 K) の 50% 程度にまで低下することになる^{1),2)}。このように結晶化温度が著しく低下するのはなぜなのだろうか？ また、結晶化が進行するにつれて半導体元素が表面ににじみ出てパターンを描く機構、言い換えれば表面析出の機構はどのようなものであろうか？ そこで次に、ガラス基板 (SiO₂) 上に作製した Al/*a*-Ge 二層膜を熱処理したときの内部組織変化を分析電子顕微鏡（エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 装置を備えた TEM）を用い観察して得られた著者らの結果に基づき、*a*-Ge の結晶化（MMC）と表面析出現象について詳しく見てみよう。なお、二層膜の作製方法や TEM 観察の条件等の詳細は文献を参照されたい¹¹⁾。

3.1 二層膜内部の組織変化

図 7(a)~(d) は Al/*a*-Ge 二層膜の熱処理に伴う断面組織変化の TEM 写真である。図 7(a) に示す熱処理前の写真より、ガラス基板上にそれぞれ 100 nm 程度の厚さの二層が形成されていることがわかる。下層の Ge 層はアモルファス構造であるため均一なコントラストであるのに対して、上層の Al 層は柱状組織である。この二層膜を 125°C で熱処理すると、熱処理時間が 7.2→18→180 ks と経過するにつれて、図 7 の (b)→(c)→(d) に示すように、Ge 層の均一なコントラストが徐々に消失するとともに、Al の柱状粒が微細な結晶粒に変化し、最終的には二層構造というよりは膜全体が微細粒からなる組織へと変化する。

図 8 は図 7(b) で示した熱処理途中における断面組織の高倍率 TEM 像と EDS 分析結果である。ガラス基板に近い領域では、熱処理前と同様、アモルファスを示すようなコントラ

図7 Al(134 nm)/Ge(108 nm)/SiO₂ 二層膜断面の組織変化 (TEM 像): 125°C の熱処理が、蒸着のまま (a)→7.2 ks (b)→18 ks (c)→180 ks (d) と進むにつれて、二層膜界面より結晶化が生じ、最表面へのアモルファス相形成を経て、膜全体が多結晶組織に変化する

ストが観察される。しかし、二層間の界面近傍の Ge 層は微細粒となり、電子回折像より Ge が結晶化していることがわかる (図 8(b))。さらに、EDS 分析より Al 層に Ge が、Ge 層に Al が侵入し、両元素が混じり合っていることも明らかである。ここで、図 8 中 g や h で示すアモルファス領域にも Al が侵入している。このことは、Al を固溶した *a*-Ge (*a*-AlGe 相) が生じていることを示唆している。さらに、図 7(c) に示すように、熱処理時間の経過につれて、この *a*-AlGe はガラス基板の近傍だけでなく膜の最表面にも現れ、Al-Ge 状態図が示す 125°C における固溶限 (1 at% 以下) をはるかに上回る Al の固溶が認められた。

3.2 析出機構

前節で述べたような Al と Ge の反応を図 9 の Al-Ge 二元系状態図を用いて考えてみよう。共晶温度は Al と Ge の融点よりも相当低く、Al と Ge の親和性の高さを示していると言える。また金属の Al が半導体である Ge に接触すると、Ge 原子間の共有結合性が弱まり原子の移動度が增大する¹⁹⁾。このため、Al/*a*-Ge 界面において、Al 原子が *a*-Ge 層へ侵入し、*a*-AlGe 相が生じたと考えられる²⁰⁾。ここで、*a*-Ge に対する Al の固溶量は図 9 中 Al 側の液相線を外挿することによって見積もることができ²¹⁾、125°C における固溶限は X_{a-AlGe} で示した 45 at% Al 程度 (つまり約 55 at% Ge) である。

Oki らは、MMC による結晶化温度の高低は接触している金属と半導体との共晶温度の高低に対応し、たとえば共晶温度が低い組合せであれば MMC による結晶化温度も低いことを指摘している¹⁾。結晶相 Al (*c*-Al) と接触している *a*-Ge の結晶化は *c*-Al/*a*-Ge 界面で生じた上記 *a*-AlGe 相の擬似的な共晶反応が関与していると考えられることができる。すなわち、*c*-Al/*a*-Ge 界面において、Al が *a*-Ge に侵入することでまず *a*-AlGe が形成され、ついで *a*-AlGe の擬共晶反応によりアモルファス相が結晶化するため、Al と Ge の微細粒組織 (*c*-Al + *c*-Ge) が生じたものと考えられることができる。ここで、Al-Ge 平衡状態図の共晶点における Ge 濃度 (28.4 at% Ge) は、図 9 で示した 125°C における固溶限の推定値 (X_{a-AlGe}) から得られる約 55 at% Ge に比べて小さい。このことは、擬共晶反応が起きて *a*-AlGe が分解する際には、Al と Ge が混合した共晶組成 (28.4 at% Ge) の微細な組織が形成されると同時に、*a*-AlGe

図8 (a) 125°C, 7.2 ks 熱処理後の Al(134 nm)/Ge(108 nm)/SiO₂ 二層膜断面の TEM 像と a~h 位置の EDS による分析結果; (b) 二層膜界面近傍の電子回折パターン

の一部がアモルファス相 Ge ($a\text{-Ge}$) として残存することを示唆している。すなわち、二層膜内における $c\text{-Al}/a\text{-Ge}$ 界面反応は

で表すことができる。

以上より、熱処理に伴う二層膜の内部組織変化については、図 10 の模式図によって表され、次のようにまとめることができる。図 10(a), (b) に示すように、Al 原子の侵入に伴う $a\text{-Ge}$ 層の体積膨張を補償するため、Ge 原子は短拡散路である Al 層の結晶粒界へ拡散する。二層の界面近傍において Al と Ge が入れ替わることで、いずれの層でも $a\text{-AlGe}$ が形成され (式 (1) の前半)、さらに、この $a\text{-AlGe}$ が式 (1) の後半に示す擬共晶反応により結晶化する。このような相互拡散と擬共晶反応が、界面付近から膜表面およびガラス基板に向かって進行することにより、熱処理前の二層組織が Al と Ge の微細粒組織に変化したものと考えられる。図 10(c) に示した、二層膜の最表面に観察されたアモルファス相

は擬共晶反応に伴い排出された $a\text{-Ge}$ であり、最終的には近接する Al と同様の擬共晶反応を生じることで結晶化するものと考えられる。

図 9 Al-Ge 二元系状態図：125°C における $a\text{-Ge}$ に対する Al の固溶限は $X_{a\text{-AlGe}}$ で示される約 45at% Al で、共晶点の Al 濃度 (71.6at% Al) に比べて小さい

図 10 低温熱処理に伴う Al/Ge/SiO₂ 二層膜断面の組織変化の概略

図 11 Al (50nm)/Si (25nm)/SiO₂ 二層膜における $c\text{-Si}$ のパターン変化：225°C において (a) 28.8ks および (b) 460.8ks 熱処理したときの SEM 像；(c)~(e) phase field 法に基づくシミュレーション結果

ここで述べた組織変化の起きる領域が膜表面にパターンが見られる領域であり、擬共晶反応により生じた *c*-Ge と *c*-Al の二相の分布状態の違いによってパターンは異なった形態をとる。一方、表面にパターンが観察されない領域では *c*-Al/*a*-Ge の二層構造は保たれている。しかしこの領域においても、熱処理の進行につれて図 10 の組織変化が生じると、表面にはやがて *c*-Ge の特徴的なパターンが現れてくることになる。

4. パターン変化の計算機シミュレーション

これまで見てきたパターンの変化については、計算機シミュレーションに基づく理論的な検討がなされている^{10),22)}。図 11 はその一例で、Al (50 nm)/*a*-Si (25 nm)/SiO₂ 二層膜の *c*-Si のパターンを対象として、SEM 観察と計算の結果が比較して示してある。組織変化のモデル、計算式などの詳細は文献¹⁰⁾に譲るとして、パターンが先端分岐を繰返しながら成長する様子や、隣のパターンと出会うと合体する寸前に成長が停止してしまう様子など、MMC に伴い実際の二層膜表面に生じるパターン変化が、phase field 法に基づく理論計算によりうまく再現できることが示されている。

5. おわりに

本稿では、金属／アモルファス半導体系二層膜の代表として Al/*a*-Ge を主にとりあげ、100°C 台という低温での結晶化 (MMC) と、それに伴う *c*-Ge クラスターの形成およびクラスターが描くパターンの形成について紹介してきた。この現象は、半導体デバイスのトラブルにつながる点では由々しい問題であるが、共晶反応 (擬共晶反応) を利用したマイクロ組織の制御法という観点からは極めて興味深いものがある。また、注目すべきは、二層膜の作製条件の違いが、MMC に伴う組織変化つまりフラクタル状パターン変化に対して予想以上に大きな効果を生み、その結果得られる組織 (パターン) に大きな違いが生まれるという点である。このような事実は、本稿で示したようなパターンの形成が非平衡・非線形複雑系の特徴を備えていることの表れであるものと考えられる。組織制御への非線形性の積極的な活用は今後の材料開発のポイントの一つになるものと思われる。

謝 辞

著者らの研究の遂行にあたり、藤田英一博士 (大阪大学名誉教授、住友金属工業(株)元顧問)、西澤泰二博士 (東北大学

名誉教授、住友金属工業(株)元顧問)、小山敏幸博士 (物質・材料研究機構)、ならびに名古屋工業大学の小坂井孝生博士および森谷智一博士のご支援とご協力に感謝の意を表します。また、著者らの研究の一部は科学研究費補助金および財団法人軽金属奨学会教育研究資金によったことを記し謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) F. Oki, Y. Ogawa and Y. Fujiki: Jpn. J. Appl. Phys., **8** (1969), Part 1, 1056–1056.
- 2) S. R. Herd, P. Chaudhari and M. H. Brodsky: J. Non-Cryst. Solids, **7** (1972), 309–327.
- 3) J.-G. Hou, Z.-Q. Wu and L.-S. Bi: Thin Solid Films, **173** (1989), 77–82.
- 4) R. Zhang, L. Li and Z.-Q. Wu: Thin Solid Films, **208** (1992), 295–303.
- 5) A. Sugawara, T. Kikukawa and O. Nittono: Mater. Sci. Eng. A, **179–180** (1994), 355–360.
- 6) T. J. Konno and R. Sinclair: Philos. Mag. B, **71** (1995), 179–199.
- 7) M. Doi, Y. Suzuki, T. Koyama and F. Katsuki: Philos. Mag. Lett., **78** (1998), 241–245.
- 8) M. Doi: Slow Dynamics in Complex Systems, (ed. M. Tokuyama and I. Oppenheim), AIP, (1999), 285–286.
- 9) M. Doi: Solid-Solid Phase Transformations, (ed. M. Koiwa et al.), Japan Institute of Metals, (1999), 1329–1332.
- 10) T. Koyama and M. Doi: Statistical Physics, (ed. M. Tokuyama and H. E. Stanley), AIP, (2000), 185–187.
- 11) F. Katsuki, K. Hanafusa, M. Yonemura, T. Koyama and M. Doi: J. Appl. Phys., **89** (2001), 4643–4647.
- 12) S. Enami, T. Koyama and M. Doi: Proc. 4th Pacific Rim Inter. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4), (ed. S. Hanada et al.), Japan Institute of Metals, (2001), 2531–2534.
- 13) Y. Miura, M. Doi, T. Moritani, M. Takagi, T. Imura and Y. Masuo: Materials Science Forum, **449–452** (2004), 445–448.
- 14) Binary Phase Diagram, (ed. T. B. Massalski), ASM International, (1990).
- 15) 平木昭夫, 成沢 忠: 応用物理学シリーズ「表面界面の分析と評価」, オーム社, (1994).
- 16) N. A. Blum and C. Feldman: J. Non-Cryst. Solids, **22** (1976), 29–35.
- 17) K. P. Chik and P.-K. Lim: Thin Solid Films, **35** (1976), 45–56.
- 18) A. Barna, P. B. Barana and J. F. Peza: J. Non-Cryst. Solids, **8** (1972), 36–44.
- 19) A. Hiraki: J. Electrochem. Soc., **127** (1980), 2662–2665.
- 20) Y. Lereah, G. Deutscher and E. Grünbaum: Phys. Rev. A, **44** (1991), 8316–8322.
- 21) S. Srikanth, D. Sanyal and P. Ramachandrarao: Calphad, **20** (1996), 321–332.
- 22) Y. Enomoto, M. Doi and Y. Yamada: Computational Mater. Sci., **14** (1999), 277–282.