CdCr₂Se₄ 単結晶基板上への Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 固溶体膜の 等温エピタキシャル成長*

小 口 信 行** 増 本 剛**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 7 (1981), pp. 740~745

Isothermal Epitaxial Growth of Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ Solid-Solution Thin
Films on CdCr₂Se₄ Single Crystal Substrates

Nobuyuki Koguchi** and Katashi Masumoto**

It is necessary to prepare epitaxial thin films of the ternary compound ferromagnetic semiconductors such as HgCr₂Se₄ or CdCr₂Se₄ for investigation of the anomalous optical properties of these materials and the new opto-electronic devices using these properties.

Epitaxial thin films of solid-solution Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ with graded-composition profiles were prepared on CdCr₂Se₄ single crystal substrates by holding the substrate and HgCr₂Se₄ source separately at a temperature above 823 K in a sealed quartz ampoule.

The isothermal epitaxial growth of Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ solid-solution thin film is caused by vapor-solid type diffusion, in which a high partial vapor pressure component (Hg) is diffused from the vapor phase into a CdCr₂Se₄ substrate.

The interdiffusion coefficient $\bar{D}$ of Hg and Cd in the Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ solid-solution were determined from the composition profile as a function of mole fraction x .

(Received March 23, 1981)

I. 緒 言

3 元化合物 HgCr₂Se₄ および CdCr₂Se₄ は、それぞれ 106 および 130 K にキューリー温度をもつ強磁性半導体である。これらの光学的吸収端は、温度の低下にともないキューリー温度近傍で低エネルギー側に大きく移動し、また磁場を加えることによって、さらに低エネルギー側へ移動する、いわゆる赤外移動現象 (red shift) を示す^{(1)~(3)}。

これらの現象を解明するため、現在まで磁気カー効果⁽⁴⁾、光伝導⁽⁵⁾、反射率の温度変調分光⁽⁶⁾、光起電力⁽⁷⁾、電気輸送現象⁽⁸⁾、ショットキー接合の電気的性質⁽⁹⁾、帯構造の理論的解明⁽¹⁰⁾などにより、光学的吸収端近傍の遷移の状態が調べられている。しかし著者らはこれら強磁性半導体の薄膜を作製することが可能であれば、光吸収を高エネルギー側まで測定することができ、光学的吸収端近傍の遷移の状態を、より直接的に調べることが可能になり、さらに、HgCr₂Se₄ および CdCr₂Se₄ の間の種々の組成をもつ固溶体薄膜を作製することが可能であれば、それらの光吸収を測定することにより、これら強磁性半導体の帯構造における II 族元素の役割に対する知見が得られると考えている。

また、著者らはこれら強磁性半導体のエピタキシャル単結晶薄膜をもちい、上述の赤外移動現象を利用する新しい

受光および発光素子を提案し、その実現に向け目下研究を進めている⁽¹¹⁾。

しかし、HgCr₂Se₄、CdCr₂Se₄ などにおいては、Cr の蒸気圧が他の構成元素の蒸気圧に比較して特に低いため、通常の蒸着法^{(12) (13)}などによっては、均質な薄膜を作製することは困難であり、それらのエピタキシャル単結晶薄膜はまだ作られていない。

そこで著者らは、上述の新光電変換素子を実現させる最初の目標として、HgCr₂Se₄ および CdCr₂Se₄ が同じスピネル型の結晶構造をもち、ほぼ等しい格子定数[†]をもつことに着目し、CdCr₂Se₄ 単結晶基板上に HgCr₂Se₄ 膜を作製する実験を行った。すなわち両者を、真空封管した石英容器中に接触しないように置き、一定温度に適当時間保持した。その結果、基板上に Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ エピタキシャル単結晶薄膜が成長することが分ったので、その成因とともに作製について報告する。

II. 実験方法

基板としてもちいる無添加および 1.0 mol% Ag 添加の CdCr₂Se₄ 各単結晶は、Wehmeier により報告されている方法⁽¹⁵⁾にしたがい、まず CdSe 粉末 (Koch-Light 社製、純度 99.999%) 粒状 Cr (Semi-element 社製、純度 99.9%)、粒状 Se (三菱金属鉱業株式会社製、純度 99.999%) および

† HgCr₂Se₄ および CdCr₂Se₄ の格子定数は、それぞれ 1.0753 nm および 1.075 nm⁽¹⁴⁾である。

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1978 年 第 25 回応用物理学関係連合講演会に一部発表

粒状 Ag(同上社製, 純度 99.999%) から合成し, ついでこれらの各粉末を原料として, 輸送剤 CdCl₂ による閉管式化学輸送法により作製した. 単結晶作製において, 原料部および単結晶析出部の温度を, それぞれ 1058 および 1053 K にした. その結果 8 つの {111} 面で囲まれた八面体状の多数の CdCr₂Se₄ 単結晶が得られた†. この中から, 稜の長さ約 1 mm の単結晶を選び出して, {111} 成長面に平行に 340 μm の厚さまで研磨し, ついで清浄な鏡面を得るため, 35 mass% HCl : 31 mass% H₂O₂ = 10 : 1 (体積比) の混合腐食液中に 10 分間浸した後, 水洗して基板とした.

また, HgCr₂Se₄ 粉末および単結晶は, HgSe 粉末 (Koch-Light 社製, 純度 99.999%), 粒状 Cr および粒状 Se をもちい, 以前報告した条件⁽⁷⁾により作製した.

つぎに, Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ エピタキシャル固溶体膜の作製について述べる. すなわち, 上述の無添加あるいは Ag 添加 CdCr₂Se₄ 単結晶基板, および HgCr₂Se₄ 粉末 (350 メッシュ以下) あるいは単結晶を, 内径 8 mm, 長さ 60 mm の石英容器中に接触させないで置き, 約 10⁻⁴ Pa の真空中で封管する.

つぎに, この石英容器を ±0.5 K の制御精度をもつ横型カンタル線炉中に置き, 一定温度に種々の時間保持し, その後空冷した.

得られた試料の 15° 研磨面上における濃度-距離曲線は, X線マイクロアナライザー (EPMA) により, 試料中の HgLa および CdLaX 線強度と, それぞれの標準試料における X 線強度との比に, 原子番号, 吸収およびけい光励起補正⁽¹⁶⁾を行なうことにより求めた. ここで Hg および Cd の標準試料として, それぞれ HgCr₂Se₄ および CdCr₂Se₄ 単結晶をもちいた. EPMA の電子線の直径は約 1 μm であるが, 濃度-距離曲線における距離の分解能は Casting の式⁽¹⁶⁾より約 3 μm と推定される. また EPMA の濃度の分解能は, 雑音の大きさから推定して Cd および Hg については約 2 mol% となる.

III. 実験結果および考察

無添加 CdCr₂Se₄ 単結晶基板および HgCr₂Se₄ 粉末 40 mg を石英容器中に接触させないで置き, 863 K において 6.00 ks 保持した場合の, 基板側の 15° 研磨面上における濃度-距離曲線を Fig. 1 に示す. 図の縦軸における組成 x および y は, それぞれ HgLaX 線強度より求めた固溶体 Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ における x , および CdLaX 線強度より求めた Hg_{1-y}Cd_yCr₂Se₄ における y を示す. x および y は, それぞれ試料表面から内部へ向ってゆるやかに減少および増加しているが, $x+y$ の値は距離によらず 1.0 に等しい. また, Cr および Se の相対濃度は, EPMA により得られる試料中の CrKa および SeLaX 線強度と CdCr₂Se₄ 中におけるそれぞれの値との比として求めると, 表面からの距

† 最大の単結晶は稜の長さが 2 mm であった.

Fig. 1 Composition profile on the 15° angle-lapped surface of the film grown on the CdCr₂Se₄ single crystal substrate. The film was prepared by holding substrate and HgCr₂Se₄ powder (40 mg) separately at 863 K for 6.00 ks in a sealed ampoule.

離によらずほぼ一定になる. したがって, 表面において $x=0.23$ であり, 内部に向ってゆるやかに x が減少する Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 固溶体膜が, CdCr₂Se₄ 基板上に約 5 μm の厚さに生成していることがわかる. この膜は, {111} 面で囲まれた CdCr₂Se₄ 単結晶基板の各面に同じ厚さで生成している. また, この Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 固溶体膜およびその内部の CdCr₂Se₄ 単結晶基板を合わせた試料の厚さは, 340 ± 5 μm であり, これは固溶体生成前の CdCr₂Se₄ 単結晶基板の厚さとほぼ一致する. したがって, Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 膜は CdCr₂Se₄ 単結晶基板上に堆積されたものではないことがわかる. このことは, 他の温度条件で行った実験においても同じである.

Photo. 1 はこの試料表面の反射電子線回折 (加速電圧 50 kV) の結果を示す. この際電子線は Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 膜表面にはほぼ平行に CdCr₂Se₄ 基板の <110> 方向にそって入射させた. これから Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 膜は, CdCr₂Se₄ 単結晶基板と方位が一致したエピタキシャル単結晶膜になっていることがわかる.

Fig. 2 は, この実験において, 保持温度をそれぞれ 763, 823, 863 および 963 K にした場合の, 基板側の 15° 研磨面上における濃度-距離曲線を示す. 図から Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 固溶体膜は 763 K ではできず, 823 K 以上で生成し, その表面における x の値および膜の厚さは温度の増加にともない増加していることがわかる. Wada および Ametani の熱分析の結果⁽¹⁷⁾によると, 動的真空中で CdCr₂Se₄ を加熱した場合, 837 K 以上では Cd および Se が蒸発して分解を始め, 最終生成物は Cr₃Se₄ (固体) および CrSe (固体) になる. したがって, Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 固溶体膜の生成が始まる温度は, 動的真空中で CdCr₂Se₄ から Cd が蒸発を始める温度にほぼ等しい.

CdCr₂Se₄ 単結晶基板側には, Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 固溶体膜ができるが, HgCr₂Se₄ 側には Hg の欠損した層が生じる.

Photo.1 Reflection electron beam diffractograph of the $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ solid-solution film shown in Fig.1.

Fig.2 Composition profile on the 15° angle-lapped surface of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ solid-solution films grown on undoped CdCr_2Se_4 single crystal substrate by holding the substrate and HgCr_2Se_4 powder (40 mg) separately at various temperature for 6.00 ks in a sealed ampoule.

すなわち、 HgCr_2Se_4 粉末の代りに、単結晶をもちいて、前述と同様の実験を行い、 HgCr_2Se_4 単結晶断面の EPMA による反射電子像およびこれと同視野の $\text{HgL}\alpha$ 線の走査 X 線像を求めた結果、それぞれ Photo.2 (a) および (b) が得られた。これらから、表面より深さ約 $50\mu\text{m}$ までは、Hg のまったく欠損した CrSe_x ($x \approx 1.4$) 層であるが、内部は HgCr_2Se_4 であることがわかる。Wada および Ametani の熱分析の結果⁽¹⁷⁾によれば、動的真空中で HgCr_2Se_4 を加熱した場合、573 K 以上では Hg および Se が蒸発して分解し、最終生成物は Cr_2Se_3 (固体) である。したがって、上述の Hg の欠損した層は、 HgCr_2Se_4 が一部熱分解した結果生じたものと思われる。なお、EPMA による分析では、Hg の欠損した層および内部の HgCr_2Se_4 中には Cd の存在は観測されない。また、この実験においては、 CdCr_2Se_4 単結晶基板上の表面において $x=0.06$ であり、内部に向いゆるやかに x の値が減少する厚さ約 $3\mu\text{m}$ の $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 固溶体膜が生成する。これらの結果から、 CdCr_2Se_4 および HgCr_2Se_4 各単結晶の表面積†それぞれ $1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ および $1.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ をもちいると、生成後における HgCr_2Se_4 側の Hg の全減少量は $5.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$ であるのに対し、 CdCr_2Se_4 側の Hg の全増加量は $9.6 \times 10^{-10} \text{ mol}$ に過ぎないことがわかる。すなわち、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 膜の生成中、 HgCr_2Se_4 側から多量の Hg が蒸発するが、それらはほとんど気相中に存在し、ごく少量が CdCr_2Se_4 中の Cd と置換する。一方、 CdCr_2Se_4 側の Cd の全減少量は $9.6 \times 10^{-10} \text{ mol}$ であるが、膜生成中、Cd が HgCr_2Se_4 側へ固溶され

ずにすべて気相中に存在するのかどうかは明らかではない。また、Se は HgCr_2Se_4 および CdCr_2Se_4 の共通元素であり、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 膜および Cd_2CrSe_4 基板に Se 欠損

Photo.2 (a) Reflection electron and (b) $\text{HgL}\alpha$ images of the cross section for HgCr_2Se_4 single crystal source after growth process. Undoped CdCr_2Se_4 single crystal substrate and HgCr_2Se_4 single crystal source (7.5 mg) were held separately at 863 K for 6.00 ks in a sealed ampoule.

† CdCr_2Se_4 および HgCr_2Se_4 両単結晶の表面積は、各面が完全に平坦であると仮定して、光学顕微鏡により測定した。

層が観測されないので、以下においては Hg および Cd についてのみ議論を進める。

Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 固溶体膜の厚さは保持時間に依存する。すなわち、無添加および 1.0 mol% Ag 添加 CdCr₂Se₄ 単結晶基板をもちい、前述と同様の実験を行い、種々の時間保持した場合の、濃度 - 距離曲線を求めると、Fig. 3 のとおりである。Ag 添加 CdCr₂Se₄ 単結晶基板の場合の方が、無添加 CdCr₂Se₄ 単結晶基板の場合より、同一保持時間において、膜表面における Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 固溶体の組成 x の値が大きく、また膜厚も大きい。同種の基板をもちいた場合には、膜表面における固溶体の組成は保持時間によらずほぼ一定であるが、膜の厚さは時間とともに増加する。組成が $x=0$ となる距離として定義した Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 膜の厚さの保持時間依存性を上記 2 種類の基板について求めると、Fig. 4 のようになる。膜厚は保持時間の 1/2 乗に比例

Fig. 3 Composition profiles on the 15° angle-lapped surface of Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ solid-solution films grown on undoped and 1.0 mol% Ag doped CdCr₂Se₄ single crystal substrate by holding the substrate and HgCr₂Se₄ powder (40 mg) separately at 863 K for various times in a sealed ampoule. Broken and solid lines are results for undoped and 1.0 mol% Ag doped CdCr₂Se₄ substrates, respectively.

Fig. 4 Growth time dependence of the Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ solid-solution film thickness. Broken and solid lines are results for undoped and 1.0 mol% Ag doped CdCr₂Se₄ single crystal substrates, respectively.

Fig. 5 Composition profiles on the 15° angle lapped surface of Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ solid-solution films grown on undoped CdCr₂Se₄ single crystal substrate by holding the substrate and various weight of HgCr₂Se₄ powder separately at 863 K for 6.00 ks in a sealed ampoule.

して変化することがわかる。このことは、Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 膜の生成機構に Hg と Cd の相互拡散が介在していることを示す。また上記 2 種類の基板において、気相と接している膜表面における固溶体の組成が異なる原因は、Hg と Cd の相互拡散の際の境界条件としてのそれぞれの蒸気圧が基板の種類により異なるためと思われる。

さらに、Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 膜の濃度 - 距離曲線は、HgCr₂Se₄ の重量にも依存する。すなわち、無添加 CdCr₂Se₄ 単結晶基板と HgCr₂Se₄ 粉末 0, 40, 75, および 400 mg を前述と同一条件で熱処理した後、濃度 - 距離曲線を求めると Fig. 5 が得られる。HgCr₂Se₄ がいない場合には、CdCr₂Se₄ 側に Cd の欠損層は観測されない。HgCr₂Se₄ の重量を増加させると、膜表面における x の値および膜厚が増加する。気相と接している膜表面の固溶体の組成が HgCr₂Se₄ の重量に依存することは、Hg および Cd の蒸気圧が HgCr₂Se₄ の重量により変化することを示唆している。

以上から、Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄ 固溶体膜の成因は、HgCr₂Se₄ が一部熱分解を起すことにより多量の Hg 蒸気を気相中に供給し、同時に CdCr₂Se₄ 単結晶基板からは少量の Cd が蒸発して、その欠損部を気相中の Hg が置換し、そして基板内へ向って Cd と相互拡散をおこすことによると思われる。

Balluffi および Seigle⁽¹⁸⁾は、Au と Ag, Cu とアルファ真ちゅうなどの気相 - 固相拡散対において、高い蒸気圧をもつ成分が、気相を介して低い蒸気圧成分をもつ金属中へ相互拡散を起して、これらの合金膜が生成することを見出している。彼らによれば、この場合生成合金膜の表面における組成が保持時間によらず一定であれば、合金膜の厚さは成長時間の 1/2 乗に比例して増加し、またその濃度 - 距離曲線は、相互拡散係数 $\bar{D}$ をもちいた Fick の拡散方程式により表わされる。 $\bar{D}$ は組成に依存するため、拡散方程式を解析的に解くことはできないが、通常の固相 - 固相拡散対においてもいられる Boltzmann-Matano の方法により、濃度 - 距離曲線から $\bar{D}$ を組成の関数として決定することができる。

本実験において 863 K で $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 固溶体膜が得られたすべての試料の作製条件を Table 1 に示す。また Fig. 6 はこれらの試料の濃度 - 距離曲線から、Boltzmann-Matano の方法により求めた $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 固溶体中の Hg と Cd の相互拡散係数 $\bar{D}$ の組成依存性を示す[†]。いずれの場合も、組成 x の増加にともない、 $\bar{D}$ は減少することがわかる。また各組成における $\bar{D}$ は、基板の種類および HgCr_2Se_4 粉末の重量が同じであれば保持時間に依存しない。しかし、基板の種類が同じでも、 HgCr_2Se_4 粉末の重量が異なれば異なる。すなわち、無添加 CdCr_2Se_4 単結晶および HgCr_2Se_4 粉末を共存させた場合には、 $\bar{D}$ は HgCr_2Se_4 の重量とともに増加する傾向にある。さらに、 HgCr_2Se_4 粉末の重量が同じでも、無添加 CdCr_2Se_4 単結晶基板をもちいた場合の方が、1.0 mol% Ag 添加 CdCr_2Se_4 単結晶基板をもちいた場合に比較して、小さい $\bar{D}$ をもつ。

この $\bar{D}$ の保持時間、 HgCr_2Se_4 粉末重量および基板の種類に対する依存性は、前述したように、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 固溶体膜表面における組成の、これら各種作製条件に対する依存性と同様である。したがって、 $\bar{D}$ が各種作製条件により異なる原因は、固溶体生成時の Hg および Cd の蒸気圧

が、これら各種作製条件により異なるため、固溶体中における Hg あるいは Cd 空孔濃度も異なり、これらの濃度が Hg と Cd の相互拡散に影響をおよぼすためと思われる。

IV. 結 論

CdCr_2Se_4 単結晶基板および HgCr_2Se_4 を、真空封管した石英容器中に接触させないで置き、約 823 K 以上の一定温度に保持することにより、内部へ向ってゆるやかに組成の減少する $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 固溶体エピタキシャル単結晶膜を作製した。

この場合、膜表面における組成 x および膜厚は、保持温度および HgCr_2Se_4 の重量の増加にともない増加する。また、これらは基板における添加物の有無にも依存する。さらに、膜表面における組成 x は保持時間には依存しないが、膜厚は成長時間の $1/2$ 乗に比例して増加する。

$\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 固溶体膜の成因は、 HgCr_2Se_4 および CdCr_2Se_4 を同じ温度で共存させた場合、Hg の蒸気圧が Cd のそれに比較して高いため、Hg が CdCr_2Se_4 中へ Cd と相互拡散をして固溶されることによるとと思われる。

Table 1 Growth conditions for various samples. These samples are prepared at 863 K.

Sample No.	CdCr_2Se_4 substrate (single crystal)	HgCr_2Se_4 source	Growth time (ks)
1	undoped	single crystal (7.5 mg)	6.00
2	undoped	powder (40 mg)	1.80
3	undoped	powder (40 mg)	6.00
4	undoped	powder (40 mg)	9.00
5	undoped	powder (75 mg)	6.00
6	undoped	powder (400 mg)	6.00
7	1.0 mol% Ag doped	powder (40 mg)	3.60
8	1.0 mol% Ag doped	powder (40 mg)	6.00
9	1.0 mol% Ag doped	powder (40 mg)	10.80
10	1.0 mol% Ag doped	powder (40 mg)	18.00

Fig. 6 Interdiffusion coefficients for various samples as a function of mole fraction in $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ solid-solution. Growth conditions for various samples are listed on the Table 1.

[†] No. 1 の試料については、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 膜面における組成変化が小さく、またその厚さも薄く、 $\bar{D}$ を精度よく求めることができなかった。

この時の $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 固溶体膜中における Hg と Cd の相互拡散係数 $\bar{D}$ を、組成 x の関数として求めた。 $\bar{D}$ は基板の種類および HgCr_2Se_4 粉末の重量が同じであれば保持時間には依存しないが、基板における添加物の有無に依存し、また HgCr_2Se_4 粉末の重量の増加にともない増加する傾向にある。

膜表面における組成 x 、および各組成における $\bar{D}$ の値が成長温度、基板における添加物の有無に依存する原因は、Hg および Cd の蒸気圧がこれら各種作製条件に依存するためと思われる。

文 献

- (1) G. Harbeke and H. Pinch: Phys. Rev. Letters, **17** (1966), 1090.
- (2) H. W. Lehmann and F. P. Emmenegger: Solid State Commun., **7** (1969), 965.
- (3) T. Arai, M. Wakaki, S. Onari, K. Kudo, T. Sato and T. Tsushima: J. Phys. Soc. Japan, **34** (1973), 68.

- (4) P.F.Bongers, C.Haas, A.M.J.van Run and G. Zammarchi : J.Appl. Phys., **40**(1969), 958.
- (5) K.Sato and T.Teranishi : J.Phys. Soc. Japan, **29**(1970), 523.
- (6) S.G.Stoyanov, M.N.Iliev and S.P.Stoyanova : Phys. Status Solidi(a), **30**(1975), 133.
- (7) 増本 剛, 小口信行 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 25.
- (8) N.Koguchi and K.Masumoto : J.Phys. Chem. Solids, **41**(1980), 1279.
- (9) N.Koguchi and K.Masumoto : Jap.J. Appl.Phys. Suppl., **19-3**(1981), 273.
- (10) T.Kambara, T.Oguchi and K.I.Gondaira : J. Phys. C, **13**(1980), 1493.
- (11) K.Masumoto and N.Koguchi : U.S. Patent 3986194 and Dutch Patent 75.09776.
- (12) S.Yamanaka and Y.Fukuda : Jap. J.Appl. Phys., **11**(1972), 1068.
- (13) T.Iizuka and T.Sugano : Jap. J.Appl. Phys., **15**(1976), 57.
- (14) P.K.Baltzer, P.J.Wojtowicz, M.Robbins and E.Lopatin : Phys. Rev., **151**(1966), 367.
- (15) F.H.Wehmeier : J.Cryst. Growth, **5**(1969), 26.
- (16) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄 : X線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社, (1971).
- (17) Y.Wada and K.Ametani : Thermochimica Acta, **2**(1971), 237.
- (18) R.W.Balluffi and L.L. Seigle : J.Appl.Phys., **25**(1954), 607.

日本金属学会誌 第45巻 第7号(1981)745~751

Al-Al₃Ni 共晶複合材料の高温引張り変形と破壊

矢 野 哲 夫* 柳 沢 平**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 7(1981), pp. 745~751

The Tensile Deformation and Fracture Behavior of the Al-Al₃Ni Eutectic Composites at Elevated Temperatures

Tetsuo Yano* and Osamu Yanagisawa**

The Al-Al₃Ni eutectic composites were tested in tension at temperatures from 293 K to 773 K and at strain rates from $9.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ to $9.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. The tensile deformation and fracture behaviors were investigated by an optical and scanning electron microscopy. The shape of stress-strain curves, microstructure of longitudinal sections near fracture surface and fractography were roughly divided into two groups; one is observable at low temperature-high strain rate, the other is at high temperature-low strain rate. Thus, it seems that the ultimate tensile strength is decided by the nucleation of sharp cracks in the former case, while it is by the formation of shear deformation bands in the latter one.

(Received May 15, 1981)

I. 緒 言

Al-Al₃Ni 共晶複合材料の室温での引張強さは、複合則あるいは、これに繊維の累積破壊を考慮して修正を加えた形で表わすことができる^{(1)~(4)}。このような形で引張強さが表わされるためには、引張変形時に、各相の等歪条件を満足するように、複合材の界面結合が十分強固であり、各相が複合材料中で独自の強度を保持することが必要である。このときの破壊は、最大荷重点で発生したすどいクラックが、その先端で強化相を破断しながら、急速に伝播することにより起こると考えられており、個々の繊維を核としたディンプル・パターンの破面を呈する⁽¹⁾⁽⁵⁾。共晶系複合材料は、各相が熱的に安定なため、高温での使用に期

待が持たれているが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、Al-Al₃Ni 共晶複合材料を $T = 743 \text{ K}$ ($T_m = 913 \text{ K}$)、 $\dot{\epsilon} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張ると、引張強さは室温の約1/2に (81 MPa)、応力-歪曲線は最大荷重の後、徐々に減少する。また、ここでの破面はディンプル・パターンではなく、Al₃Ni 繊維が破面上に横たわったもので、Cantor ら⁽⁵⁾はこの温度では繊維の引き抜けが支配的であると報告している。他方、 $T = 523 \text{ K}$ 、 $\sigma = 93 \text{ MPa}$ でのクリープ試験による破面は、大きなディンプルを持ち、この大きなディンプル1個の中に多くの Al₃Ni 繊維が存在しているもので、室温でのディンプル破面とは異ったものであった⁽⁸⁾。

このように、Al-Al₃Ni 共晶複合材料の破面形態と破壊機構は、温度と歪速度により大きく変化すると考えられる

* 広島大学大学院 (Graduate School, Hiroshima University, Hiroshima)

** 広島大学工学部 (Faculty of Engineering, Hiroshima University, Hiroshima)