

# NiP 和 Ni 擴散阻障在錫層與銅基材間之界面反應與錫鬚成長機制

\*顏怡文<sup>1</sup> 劉為開<sup>1</sup> 許景翔<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 國立台灣科技大學材料科技研究所 <sup>2</sup> 優勝奈米科技有限公司  
NSC 93-2218-E-011 -027

本研究以 UW-HN60 電鍍 NiP 和 Ni 兩種不同擴散阻障層，與錫層及鎳/銅基材形成 Sn/NiP/Ni/Cu 與 Sn/Ni/Ni/Cu 之多層結構材料，先於 250°C 溫度下迴鍍 10 分鐘後，再於 150°C 溫度下進行 0 到 500 小時效處理後，探討界面反應與錫鬚成長機制。實驗結果顯示，僅在 Sn/Ni/Ni/Cu 材料表面觀察到錫鬚生成。於 Sn/NiP/Ni/Cu 材料表面並無錫鬚生成，但界面上生成 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 相而消耗 NiP 層中的 Ni，導致磷原子在 NiP 層界面上聚集，形成 Sn/Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>/Ni-P IMC/Ni-P/Cu 之界面形態。此一 Ni-P IMC 的生成抑制了鎳原子往錫層之擴散通量。由於 Ni 與 Sn 之擴散通量產生之應力差，為誘發錫鬚成長之驅動力。因此在 Sn/NiP/Ni/Cu 無法觀察到錫鬚的成長。

關鍵字：擴散阻障層、界面反應、錫鬚、擴散通量

## 1、前言

由於鉛對人體健康的威脅，2006 年 7 月 1 日起歐盟立法通過 WEEE(waste electrical and electronic equipment) 和 RoHS (restriction of the use of certain hazardous substances) 兩項重大法案，明令禁止販售含鉛的電子與電機設備產品。因此，就電子構裝產業而言，以無鉛錒料來取代原本的含鉛錒料已成為鋼鐵法律。Sn 是無鉛錒料常用的基材，具有良好的錒接性質，廣泛的被應用於各式無鉛錒料中[1-5]。然而 Sn 在接合過程中與基材發生界面反應，導致介金屬相(IMC)的生成，使的錒層因相異原子的相互擴散而產生應力差；為了消彌應力使界面達到穩定，於是在錒層表面像，產生錒鬚，達到應力釋放進而降低界面之能量。然而在微小間距的電子元件中，錒鬚的產生卻可能導致電子元件的短路，因此如何抑制錒鬚的生長，近年來已成為研究的焦點。

Ni 因為具有與錒點界面反應遲緩的特性，常被用於做為電子構裝中錒點與基材間擴散阻障層的材料；電鍍 NiP 則是廣泛地被應用在電子構裝中成長擴散阻障層的技術[6]。根據文獻，Ni 與 Sn 的界面反應生成物主要為 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 相。而 NiP 與 Sn 的界面反應除了生成 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 相外，並不斷消耗 NiP 層中的 Ni，使得磷原子在界面聚集且濃度不斷提高，致使界面生成 Ni-P IMC，形成 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>/Ni-P IMC/NiP 之多層結構 [7-10]。根據相關的研究結果指出此一 Ni-P IMC 層一般通常組成為 Ni<sub>3</sub>P 相，也有被觀察到有 Ni-Sn-P 三元 IMC 存在，但此一 Ni-Sn-P 三元 IMC 的成長很慢且厚度非常的薄[11-13]，但當 NiP 層逐漸轉變成 Ni<sub>3</sub>P 相時，Ni-Sn-P 三元 IMC 成長的速度會大幅增加，同時厚度也會快速增厚 [7-13]。

一般相信錒鬚的成長主要是由熱應力、化學力、機械力等驅動力等差值，誘發壓應力所造成之釋放應力的結果[14-18]。而 Tu 等人在相關研究中發現，在沒有化學力、機械力等驅動力的環境下，界面介金屬化合物成長的過程中會產生壓應力成為誘發錒鬚生成的最主要原因[19]。

若能有效抑制錒點與基材間因界面反應所產生的壓應力，將可有效抑制錒料表面錒鬚的產生。本研究將以 NiP 與 Ni 做為錒層與銅基材的擴散阻障層，探討兩種不同的擴散阻障在錒層與鎳/銅基材間之界面反應與錒鬚成長機制間的關係，用以提供有效抑制錒鬚之鍍膜層種類。

## 2、實驗方法

### 2.1 Sn/NiP/Ni/Cu 與 Sn/Ni/Ni/Cu 試片備製與熱處理

本研究所使用的材料為在 Cu 基材上，先利用 UW-200 高整平鎳添加劑電鍍上 2.50 μm 厚之鎳層，再用 UW-HN60 高溫鎳添加劑電鍍上厚度 1.25 μm 的 Ni-P 和 1.25 μm 的 Ni，之後再以電鍍覆以厚度 2.5μm 的 Sn，使其成為 Sn(2.50μm)/NiP(1.25μm)/Ni(2.50μm)/Cu 與 Sn(2.50μm)/Ni (1.25 μm)/Ni(2.50 μm)/Cu 之多層結構的材料，分別如圖 1(a)與(b)所示。將 Sn/NiP/Ni/Cu 與 Sn/Ni/Ni/Cu 兩組材料分別在 240°C 的溫度下進行迴鍍 10 分鐘，在置於 150°C 管型爐中進行 150、350、500 小時的時效熱處理。

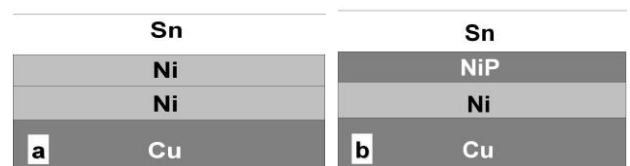


圖 1 (a)Sn/NiP/Ni/Cu 和(b)Sn/Ni/Ni/Cu 兩種不同擴散阻障層之多層結構材料示意圖

## 2.2 Sn/NiP/Ni/Cu 與 Sn/Ni/Ni/Cu 表面、界面觀察與成份分析

熱處理後，將 Sn/Ni-P/Ni/Cu 與 Sn/Ni/Ni/Cu 各條件下試片進行鑲埋，後續進行金相處理。以實體顯微鏡(stereo-microscope)，光學顯微鏡(optical microscope, OM)，掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)進行表面分析及界面觀察；並用能量分散光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)及電子微探儀(electron probe x-ray micro-analyzer, EPMA)作表面及界面組成之分析。

## 3、結果與討論

### 3.1 NiP 和 Ni 擴散阻障界面形態

圖 2 為(a)Sn/NiP/Ni/Cu 和(b)Sn/Ni/Ni/Cu 兩種材料，經 250°C 迴鉀 10 分鐘表面實體顯微鏡觀察影像。從圖中可以發現 Sn/Ni/Ni/Cu 材料有突起狀顆粒散佈於表面，且整個表面呈現黑色；而 Sn/NiP/Ni/Cu 材料表面則呈現平坦，沒有突起狀顆粒，表面顏色也沒有太大的變化。此結果顯示 NiP 和 Ni 擴散阻障層確實會對於迴鉀後的材料表面形態產生影響。

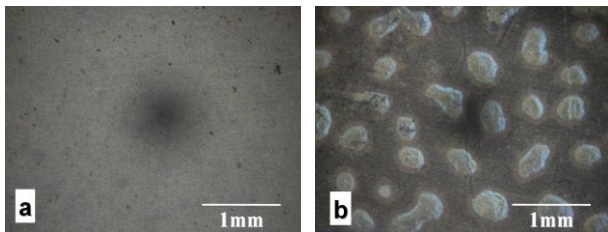


圖 2 (a)Sn/NiP/Ni/Cu, (b)Sn/Ni/Ni/Cu 兩種多層材料在 250°C 迴鉀 10 分鐘後之表面立體顯微鏡影像

將上述兩種多層結構再置於 150°C 時效 500 小時，如圖 3(a)Sn/NiP/Ni/Cu 及(b)Sn/Ni/Ni/Cu 所示，為兩種試樣經 250°C 迴鉀 10 分鐘後，再於 150°C 溫度下進行 500 小時時效熱處理的二次電子影像(scanning electron image, SEI)。在兩者試樣表面皆可發現顆粒狀之隆起物。根據 EPMA 的分析結果分析可以得知，顆粒狀的部分組成為 Sn-43Sn at.%Ni，應為 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 相，平坦部分之組成為 100 at.% Sn，應為純錫[20]。實驗結果顯示大部分的鍍 Sn 層已與 NiP 或 Ni 擴散阻障層反應生成 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 相。

將圖 3 中的純錫區域放大觀察，如圖 4 為(a)Sn/NiP/Ni/Cu 與(b) Sn/Ni/Ni/Cu 試樣所示。圖 4(a) 中為 Sn/NiP/Ni/Cu 試樣表面，表面多為平整之形態且沒有錫鬚的生成。圖 4(b) 則為 Sn/Ni/Ni/Cu 試樣表面，圖中可明顯觀察到結晶狀的隆起物，此隆起物應為錫鬚。所以根據實驗結果，在不同的擴散阻障層

下，會影響錫鬚的成長與否。

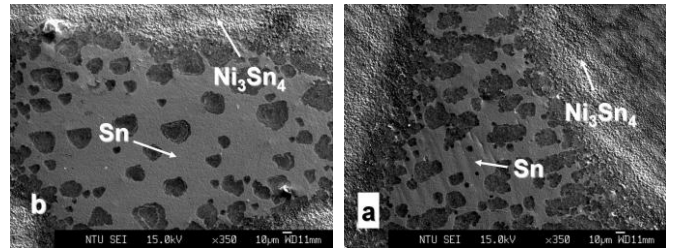


圖 3 (a) Sn/Ni-P/Ni/Cu (b) Sn/Ni/Ni/Cu 經 250°C 迴鉀 10 分鐘後，再於 150°C 溫度下進行 500 小時時效熱處理的表面 SEI 微結構圖

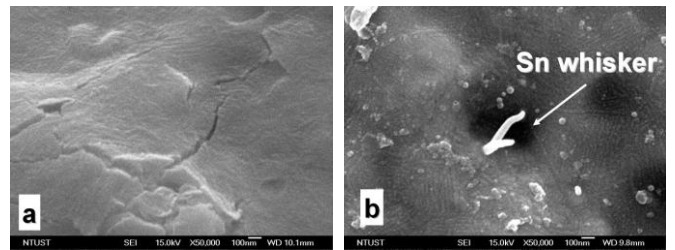


圖 4 (a) Sn/NiP/Ni/Cu (b) Sn/Ni/Ni/Cu 經 250°C 迴鉀 10 分鐘後，再於 150°C 溫度下進行 500 小時時效熱處理後的 SEM 表面微結構圖

圖 5 為(a)Sn/NiP/Ni/Cu 與(b)Sn/Ni/Ni/Cu 試樣，經 250°C 迴鉀 10 分鐘後，再於 150°C 溫度下進行 500 小時時效熱處理的橫截面微結構背向散射電子影像(backscattered electron image, BEI)。從圖 5(a) 中可發現界面反應層中有兩層反應層，靠近錫端的反應層之組成為 Ni-56.41 at.%Sn，應為 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 相[20]，而靠近 NiP 層之組成為 Ni-20.01 at.% P-6.33 at.%Sn 之 Ni-P IMC。推測該反應層是由於 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 相生成時會不斷消耗 Ni-P 層中的 Ni，使得 P 原子在界面聚集且濃度不斷提高，致使界面生成一層 Ni-P IMC。此現象與根據文獻所觀察到結果十分類似[7-10]。圖 5(b) 為 Sn/Ni/Ni/Cu 在相同條件下的橫截面 BEI 微結構圖，從圖中可以發現，由於沒有 NiP 層的存在，因此不會有 P 原子在界面聚集的現象，也就沒有 Ni-P IMC 層的生成。

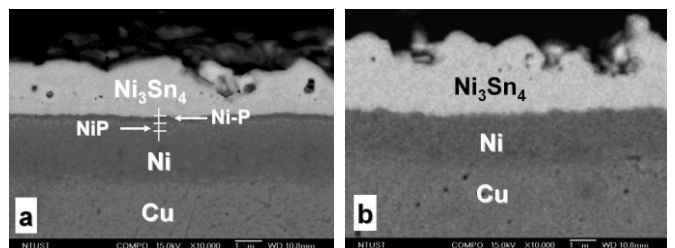


圖 5 (a) Sn/NiP/Ni/Cu (b) Sn/Ni/Ni/Cu 經 10 分鐘 250°C 迴鉀後，在 150°C 溫度下進行 500 小時時效熱處理的 BEI 橫截面微結構圖 除此之外，比較圖 5(a)與(b)發現，同時也發現 Sn/Ni/Ni/Cu 中

的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相厚度較  $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  系統的為厚，顯然 Ni 擴散阻障層有部分擴散進入 Sn 層中與 Sn 逐漸反應生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相，因此整個界面反應速度相對增加導致界面的反應生成較快。相對的  $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  試樣，由於有一層顏色較深的 Ni-P IMC 生成在 NiP 擴散阻障層之上，阻礙了 Ni 原子往錫端擴散，進而抑制了  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相的成長。因此該試樣中  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相厚度較薄。由此可知， $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  材料中有一 Ni-P IMC 存在於 Ni-P 擴散阻障層之上，並導致反應生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  介金屬化合物的厚度受到影響。

圖 6 為  $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  經  $250^\circ\text{C}$  迴銲 10 分鐘後，再於  $150^\circ\text{C}$  溫度下進行 500 小時時效熱處理的界面元素 EPMA line-scan 圖，從圖中可以發現 NiP 擴散阻障在錫層與銅基材間之界面反應，除了有  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相生成外，在 Sn 層與 Ni-P 層間還存在有一成份不同的相，該相的 P 濃度較高，且有 Ni 及 Sn 的成份。

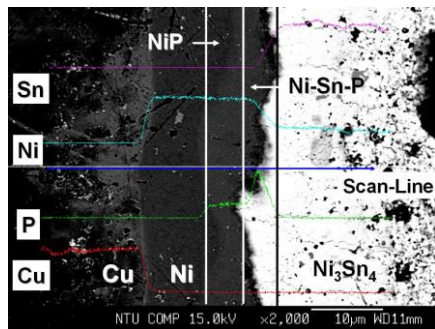


圖 6： $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  經  $250^\circ\text{C}$  迴銲 10 分鐘後，再於  $150^\circ\text{C}$  溫度下進行 500 小時時效熱處理的界面元素 EPMA line-scan

根據相關文獻[10-13]指出 Ni 與 Sn 的界面反應生成物主要為  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相；而 NiP 與 Sn 的界面反應生成物則除了  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相外，由於  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相生成時會不斷消耗 NiP 的 Ni，使得 P 在界面析出，且濃度不斷提高，致使界面生成一 Ni-P IMC，此一介於  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  與 NiP 層之間的 N-P IMC 層，一般通常組成  $\text{Ni}_3\text{P}$  相，但由於 Sn 的擴散，在  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相與  $\text{Ni}_3\text{P}$  相之間也被觀察到有 Ni-Sn-P 三元 IMC 存在。此一 Ni-Sn-P 三元 IMC 的成長很慢且厚度非常的薄。但當 Ni-P 層逐漸開始轉變成  $\text{Ni}_3\text{P}$  相時，Ni-Sn-P 三元 IMC 成長的速度會大幅增加，同時厚度也會快速增厚。根據圖 6 及其組成經比對 Ni-P 二元相圖[20]及相關文獻[7-13]，可以得知介於  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相與 NiP 相之間的薄層應為 Ni-Sn-P 三元 IMC。此外，從圖 5(a) 中可以發現  $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  試樣界面呈現五層結構。介於  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相與 NiP 之間的這層結構根據前述的成份分析結果得知為 Ni-Sn-P 之三元 IMC。相對的從圖 5(b) 中可以看  $\text{Sn}/\text{Ni}/\text{Ni}/\text{Cu}$

材料界面呈現三層結構，Ni 僅與 Sn 反應生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相，而 Cu 則因 Ni 的阻障而並無擴散現象，這也顯示 Ni 對 Cu 具有良好的阻障效果。由此得知，此 Ni-Sn-P 三元 IMC 的產生顯然對於錫鬚的生長與否有著顯著的關係。

### 3.2 Ni-P 和 Ni 擴散阻障界面反應與錫鬚成長機制

本研究中  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相的生成方式有兩種，一是 Ni 原子往 Sn 層方向擴散，另一則是 Sn 原子往 Ni 層方向擴散。一般而言由於 Ni 原子的擴散速率大於 Sn 原子[21]；因此在無 NiP 擴散阻障層存在時，擴散是由 Ni 往 Sn 方向擴散，逐漸生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相，所以 Ni 層會不斷提供鎳原子擴散進入 Sn 層與 Sn 原子反應生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相。但當材料中有 NiP 擴散阻障層存在時，由於 Ni 原子會與 P 反應並產生 Ni-P 相，因此 Ni 的擴散受到 P 原子的影響，進而抑制了 Ni 的擴散通量。由於 Ni 的擴散通量減緩，Sn 原子的擴散通量相對的增加；此時 Sn 原子會持續向 NiP 端擴散，且由於 P 幾乎不參 Ni 與 Sn 生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相的反應，因而使 NiP 層中的 Sn 原子濃度增加，於  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  與 NiP 鍍層間形成一層顏色較深的 Ni-Sn-P 三元 IMC 如圖 7(a) 所示，為  $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  經  $250^\circ\text{C}$  迴銲 10 分鐘後，再於  $150^\circ\text{C}$  溫度下進行 500 小時時效熱處理的 SEI 橫截面微結構圖。

圖 7(b) 則為  $\text{Sn}/\text{Ni}/\text{Ni}/\text{Cu}$  經  $250^\circ\text{C}$  迴銲 10 分鐘後，再於  $150^\circ\text{C}$  溫度下進行 500 小時時效熱處理的 SEI 橫截面微結構圖。從圖中可以發現  $\text{Sn}/\text{Ni}/\text{Ni}/\text{Cu}$  的介金屬化合物生長方式為部分 Ni 擴散阻障層的 Ni 往 Sn 層方向擴散進入 Sn 層中與 Sn 逐漸反應生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相，由於 Ni 擴散阻障層中並沒有如同 NiP 擴散阻障層中有 P 元素聚集的效應，因此 Ni 往 Sn 擴散的通量差不會受到影響，整個界面反應也相對較快，可以明顯發現界面反應生成之介金屬化合物  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相也相對較厚。

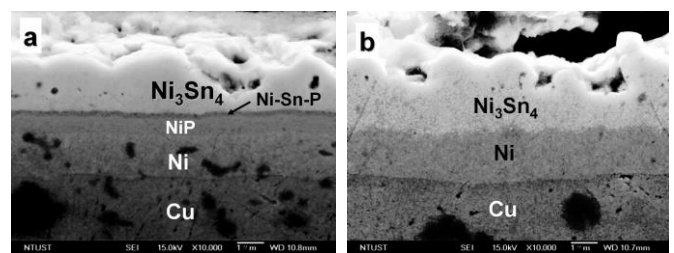


圖 7 (a)  $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  (b)  $\text{Sn}/\text{Ni}/\text{Ni}/\text{Cu}$  經  $250^\circ\text{C}$  迴銲 10 分鐘，再於  $150^\circ\text{C}$  溫度下進行 500 小時時效熱處理的 SEI 橫截面微結構圖

在不同阻障層下，錫鬚成長的機制可以圖 8 來說明。圖 8 中之  $J_{\text{Ni}}$  與  $J_{\text{Sn}}$  分別代表 Ni 與 Sn 的擴散通量。圖 8(a) 中並顯示  $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  材料表面上沒有錫鬚生成，圖 8(b) 中  $\text{Sn}/\text{Ni}/\text{Ni}/\text{Cu}$  表面上則有錫鬚生成。主要原因是由於圖 8(a) 中  $\text{Sn}/\text{NiP}/\text{Ni}/\text{Cu}$  材料界面上 Ni-P 的 Ni 因  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相的生成而消耗，同時 P 原子在介金屬化合

物與 Ni-P 層界面上聚集，加以 Sn 的擴散，造成  $Ni_3Sn_4$  相與 NiP 界面上 Ni-P-Sn 三元 IMC 的生成，抑制了 Ni 原子往 Sn 層擴散的速率並減緩 Ni 擴散流的通量。因此在較和緩的擴散通量應力差作用下，也減低了材料內部相對應力的產生，由於擴散通量所產生的應力差是誘發錫鬚成長的驅動力。因此，可以說明為何含有 NiP 擴散阻障層的材料表面沒有錫鬚的生成。相對的，圖 8(b) Sn/Ni/Ni/Cu 材料中由於沒有 NiP 擴散阻障層，因此 Ni 的擴散不會受到 P 原子的影響，也沒有抑制 Ni 擴散通量的效應。由於 Ni 原子的擴散速率大於 Sn 原子[21]；因此在無 NiP 擴散阻障層存在時，擴散通量的方向將是由 Ni 往 Sn 端擴散，在相對較高的擴散通量作用下，也使得材料內部產生應力差，由於此應力差是誘發錫鬚成長的驅動力。因此，可以說明為何 Sn/Ni/Ni/Cu 材料表面會有錫鬚的生成。由於 Sn/Ni-P/Ni/Cu 及 Sn/Ni/Ni/Cu 兩種材料具有不同的擴散阻障層，導致介金屬化合物生長的方式有所不同，進而也使得兩種材料的界面生成、表面形態與內部應力產生差異。

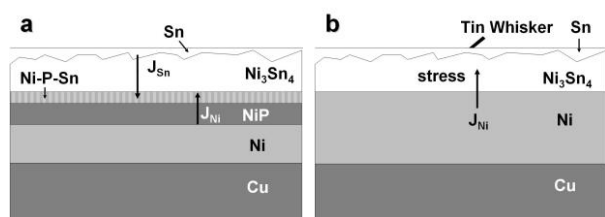


圖 8 (a) Sn/NiP/Ni/Cu 及 (b) Sn/NiP/Ni/Cu 之界面反應與錫鬚成長機制示意圖

#### 4、結論

實驗結果顯示在 Sn/Ni/Ni/Cu 材料表面觀察到錫鬚生成，於 Sn/NiP/Ni/Cu 材料表面則無錫鬚生成。原因為在 Sn/NiP/Ni/Cu 結構中，因界面生成  $Ni_3Sn_4$  相而消耗 NiP 層中的 Ni，進進而導致磷原子在 NiP 層界面上聚集，形成 Sn/ $Ni_3Sn_4$ /P-rich/Ni-P/Cu 之多層結構。此一 P-rich 層的生成抑制了鎳原子往錫層之擴散通量。由於 Ni 與 Sn 之擴散通量產生之應力差，為誘發錫鬚成長之驅動力。因此在 Sn/NiP/Ni/Cu 無法觀察到錫鬚的成長。此亦可以說明使用 UW-HN60 高溫鎳添加劑鍍出來的 NiP/Ni 擴散阻障層能有效抑制錫鬚的成長。

#### 誌謝

感謝優勝奈米科技有限公司所提供的電鍍鎳添加劑藥水及電鍍技術、台大貴儀高崇源先生協助 EPMA 分析，更

感謝國科會提供研究經費使本研究計畫得以順利執行 (NSC 93-2218-E-011 -027)。

#### 參考文獻

- [1] E. P. Eood and K. L. Nimmo, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 23, pp. 709-713 (1997).
- [2] M. D. Settle and C. C. Patterson, *Science*, Vol. 207, pp. 1167-1176 (1980).
- [3] D. R. Smith and A. R. Flegal, *AMBIO- A Journal of the Human Environment*, Vol. 24, pp. 21-23, (1995).
- [4] M. M. Comack and S. Jin, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 23, pp. 715-720 (1994).
- [5] C. T. Su and T. L. Chiang, *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, Vol. 25, pp. 13-18 (2002).
- [6] I. Baskaran, T. S. N. S Narayanan, A. Stephen, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 99, pp. 117-126 (2006).
- [7] Y. C. Lin, T. Y. Shih, S. K. Tien and J. G. Duh, *Scripta Materialia*, Vol. 56, pp. 49-52 (2007).
- [8] D. G. Kim, J. W. Kim and S. B. Jung, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 121, pp. 204-210 (2005).
- [9] S. J. Wang, H. J. Kao, and C. Y. Liu, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 33, pp. 10-17 (2004).
- [10] J. W. Jang, P. G. Kim, K. N. Tu, D. R. Frear and P. Thompson, *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, pp. 8456-8463 (1999).
- [11] Z. Chen, M. He and G. Qi, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 33, pp. 1465-1472 (2004).
- [12] P. L. Liu, Z. Xu and J. K. Shang, *Metallurgical Materials Transactions A*, Vol. 31A, pp. 2857-2866 (2000).
- [13] T. Laurila, V. Vuorinen, J. K. Kivilahti, *Materials Science & Engineering*, Vol. 49, pp. 1-60 (2005).
- [14] C. Herring and J. K. Galt, *Physics Review*, Vol. 85, pp. 1060-1062, 1952.
- [15] J. W. Mayer, J. M. Poate and K. N. Tu, *Science*, Vol. 190, pp. 228-234 (1975).
- [16] U. Lindborg, *Acta Metallurgica*, Vol. 24, pp. 181-186 (1976).
- [17] B. D. Dunn, *ESA Scientific and Technical Review*, Vol. 2, no.1, pp. 1-10 (1976).
- [18] G. T. T. Sheng, C. F. Hu, W. J. Choi, K. N. Tu, Y. Y. Bong and L. Nguyen, *Journal of Applied Physics*, Vol. 92, pp.64-69, 2002.
- [19] K. N. Tu, *Acta Metallurgica*, Vol. 21, pp. 347-353 (1973).
- [20] *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol.2, ed. T. B. Massalski and H. Okamoto, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp. 1315-1438 (1990).
- [21] B. F. Dyson, T. R. Anthony and D. Turnbull, *Journal of Applied Physics*, Vol. 38, pp.3408-3416 (1967).