解 説

アルミニウム中の拡散

—自己拡散と不純物拡散—

平 野 賢 一*

Diffusion in aluminum

—Self-diffusion and impurity diffusion—

Ken-ichi HIRANO*

1. ま え が き

アルミニウム中の拡散に関しては筆者による解説“アルミニウムおよびアルミニウム合金中の拡散”が10年前の本誌¹⁾に掲載されているが、その中に次のような文章がある：「アルミニウムおよびアルミニウム合金における拡散の研究は他の金属および合金にくらべかなり立ちおくれているようである。特に Al の自己拡散については手頃な放射性同位元素の入手がきわめて困難であつたことが最近まで研究を不十分のままにとどませた主な理由であろう。しかし最近では不純物拡散をはじめとしてアルミニウム中の拡散の研究が盛んになってきており、これまで不明のまま残されてきた種々の問題が再検討されつつある。……」その後、10年を経過したわけであるが、現時点でふり返つてみると、この10年間におけるアルミニウム中の拡散に関する研究の進歩は実験、理論の両面において極めて著しいものがある。実験的にはこの10年間に20種以上の元素の Al 中での不純物拡散の測定が行なわれ、実験方法の改善、開発によつて、質の良いデータが得られており、理論的にも不純物原子とアルミニウム格子中の空孔との間の相互作用に関する電子論的取り扱い等、進歩の跡は著しい。アルミニウム中の拡散に関する研究状況は10年前とは隔世の感があるといつてよいだろう。

そこで、今回はこの10年間の研究結果を中心として、アルミニウム中の自己拡散および不純物拡散のデータを集録すると共に、問題点の解説を試みた。アルミニウム中の拡散に関する解説あるいは集録は筆者による上記のものほかに、1958年に Clare²⁾、1972年に Bishop および Fletcher³⁾によるものが発表されているのみで、その後は現在まで皆無である。

なお、本稿ではデータ集録としては自己拡散と不純物

拡散のみをとり上げることにし、アルミニウム合金中の拡散、すなわち相互拡散と反応拡散に関しては別の機会に譲ることにした。また溶融アルミニウム中での拡散、すなわち液体拡散についても触れないことにした。

2. アルミニウムの自己拡散

Al の放射性同位元素で拡散の研究に適するものが入手できなかったため、Al の自己拡散係数の直接的測定は1961年までは全く行なわれなかつた。1954年に Simanton ら⁴⁾によつて Mg に 15 MeV に加速された重水素をぶつけることによつて半減期が 0.75×10^6 年という放射性同位元素 ^{26}Al が作り出されたことによつて Al の自己拡散の実験が可能となつた。この同位元素に着目して、1961年に Al の自己拡散の本格的な実験を始めて行なつたのは Lundy ら⁵⁾である。その後は1968年に Adda ら⁶⁾によつて同じ ^{26}Al によるさらに精密な実験が行なわれているだけで、それ以後、現在まで新しい実験は全く行なわれていない。

^{26}Al が用いられる以前から Al の自己拡散係数の測定のため用いられてきた方法の1つに核磁気共鳴の実験がある。これは1943年に Seymore⁷⁾が用いて以来、現在まで多くの研究者によつて行なわれている。

その他、定常クリープ⁸⁾⁹⁾、ボイドの消滅¹⁰⁾、転位ループの消滅¹¹⁾などを速度論的に解析することによつて Al の自己拡散係数を決定する試みもなされている。第1表はこれまでに得られている Al の自己拡散のデータをまとめたものであるが、24°C から 650°C までの広い温度範囲にわたつて種々の方法によつて測定されていることがわかる。1つの実験法でこのような広い温度範囲にわたる測定をした例はないが、異なつた方法によつて異なつた温度領域で測定された自己拡散係数の値を一枚の図にプロットしてみると、データがスムーズにつながつ

* 東北大学工学部 (仙台市)。Faculty of Engineering, Tohoku University (Sendai).

第1表 Al の自己拡散のデータ

方 法	D_0 (cm ² /sec)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)	測定温度 (°C)	文 献
²⁶ Al (放射性同位元素)	1.71	142	34.0	456~643	5)
²⁶ Al (放射性同位元素)	2.25	145	34.6	400~610	6)
核磁気共鳴	0.10	128	30.5	330~460	12)
"	—	126	30.2	300~650	13)
"	1.7	138	33.0	250~650	14)
"	0.035	120	28.7	240~550	15)
"	—	126	30.2	400~450	16)
"	0.144	127	30.4	24~500	17)
相互拡散係数より外挿	5.07	143	34.2	480~600	18)
定常クリープ	—	140	33.5	290	8)
"	—	149	35.5	200<	9)
ボイドの消滅速度	0.176	126	30.2	85~209	10)
転位ループの消滅速度	0.19	123	29.5	130~200	11)
理論, 核磁気共鳴	10 ⁻³	88	21.0	15~440	19)
理 論	0.72	178	42.6	—	20)
理 論	0.45	138	33.0	—	21)
理 論*	0.047	127	30.3	—	22)
理 論**	0.51	131	31.3	—	23)

* 核磁気共鳴および放射性同位元素によるデータを検討。高温での複空孔の寄与を考慮して単一空孔による拡散に対する D_0 および Q を推定。

** Al 中の Ag の不純物拡散における同位元素効果のデータから理論的に推定。

第1図 Al の自己拡散の温度依存性、実線は 450~650°C の温度範囲におけるアレニウスの直線を低温範囲まで延長したもの

ているのは興味深い。例えば第1図は Lundy ら⁵⁾ の放射性同位元素による結果に Fradin ら¹²⁾ による核磁気共鳴による結果と、Balluffi ら¹⁰⁾ がアルミニウム板中のボイドの収縮の観察から算出した値を加えてプロットしたものであるが、データはほぼ一本の線の上についている。しかし、これらのデータは全温度範囲で1つのアレニウスの直線関係に従っているわけではなく、低温になるにつれて上向きに曲がる傾向がある。これは低温になるほど活性化エネルギーが減少することに対応するものであり、このことは第1表で活性化エネルギーの値をみてもわかる。このようなアレニウス・プロットにおける

直線性からのずれの原因については種々の機構が提出されているが、まだはつきりした結論は得られていないようである。アルミニウムの場合、まず考えられることは第1図に示したように高温側で通常空孔機構による拡散が起こってアレニウス・プロットは直線となり、低温側では不純物原子の存在による拡散の促進、あるいは転位に沿う短回路拡散の寄与によって拡散が促進されているという可能性である。しかし、低温側で多く行なわれている核磁気共鳴の実験では高純度 (99.999%) のアルミニウム試料が用いられていることや、原理的に転位による短回路拡散の影響が全く入ってこないような測定をしていることから、このような可能性は否定してよいだろう。次に考えられることは低温側で通常空孔機構による拡散がおこってアレニウス・プロットは直線となり、高温になると複空孔による拡散の寄与が加わるために上向きに曲がってくるという機構である。しかし Stoebe ら²⁴⁾ は詳細な検討を行なつて、複空孔の濃度その他の点からこの機構の可能性を否定し、次のような機構を提出している。

一般に自己拡散が空孔機構 (単一空孔と原子との位置交換による) によって起こる場合には活性化エネルギーは2つの部分に分けられ

$$Q = H_m + H_f \quad \dots\dots(1)$$

で与えられる。ただし H_m は空孔の移動のための活性化

第2表 空孔の急冷凍結, その他の実験によって決定された Al 中の空孔の形成エネルギー(H_f)および空孔の移動のためのエネルギー (H_m)

方 法	H_f		H_m		測定温度 (°C)	文 献
	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol		
電気抵抗 (急冷)	73.2	17.5	55.2	13.2	130~170	25)
" (")	76.1	18.2	62.8	15.0	0, 22	26)
" (")	73.2	17.5	46.4	11.1	-10~40	27)
" (")	70.3	16.8	—	—	—	28)
表面ピットの観察	—	—	71	17	470~550	29)
長さ格子定数の同時測定	73.2	17.5	—	—	229~656	30)
"	62.8*	15.0	—	—	—	31)
理 論	76.1**	18.2	—	—	—	32)
理 論	—	—	59.8***	14.3	—	33)
陽電子消滅	70.4	16.8	—	—	20~628	34)

* 複空孔の寄与を考慮して Simmons らの実験結果を解析し直して得た値

** Pseudopotential による計算

*** 種々の実験値を総合して最良値として提案

エネルギーであり, H_f は空孔の形成エネルギーである。Al の自己拡散が低温から高温にいたるまで同一の空孔機構によつて起こるとし, その場合, H_f は温度に依存しないが, H_m の方が温度に依存すると考えることによつて第1図のような曲がり方を説明するのである。Stoebe らによれば225~325°Cの範囲では $H_m = 0.46$ eV であるが, 500~650°Cの範囲では 0.72 eV まで温度と共に増加する。一方, H_f は300°Cより660°Cまで一定値 0.76 eV を保つとすると, 拡散実験結果ばかりでなく, 次に述べる急冷凍結空孔の結果も統一的に説明できる。しかし, H_m の温度依存性の理論的説明については未解決である。

さて, (8)式の H_m および H_f は急冷 (焼入れ) による非平衡過剰空孔の凍結, およびその後の焼鈍による過剰空孔の消滅過程を調べることによつて実験的に求めることができる。また試料の長さ格子定数を高温で同時に測定したり, 陽電子消滅の実験によつても求めることができる。第2表はこのような実験によつて得られた H_m および H_f の値をまとめたものである。急冷実験で得られる H_m の値は低温領域のものであるから, 上に述べた Stoebe らの考えが正しければ, 急冷実験で得られた H_m を用いた場合には, 一般に(8)式は成り立たずに, $Q > H_m + H_f$ となるであろう。

以上のように, Al の自己拡散の機構には未解決な問題が残されているが, 自己拡散係数の値として比較的信頼され, よく引用されているのは ^{26}Al を用いた Lundy らおよび Adda らの値である。これらをまとめると, Al の自己拡散の活性化エネルギーと振動数項としては次の値を用いるのが最も妥当と思われる (SI 単位を用いた場合)。

$$Q = 142 \sim 145 \text{ kJ/mol}$$

$$D_0 = (1.7 \sim 2.3) \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$$

3. アルミニウム中の不純物拡散

3.1 不純物拡散の実験データ

純金属中の微量な溶質原子の拡散は不純物拡散 (厳密には不純物自己拡散) と呼ばれ, 実験的にも溶質元素の放射性同位元素を用いることによつて自己拡散と全く同様に測定することができる。不純物原子の拡散挙動を調べることは, 加工回復や再結晶, 粒界移動, 高温クリープ, 時効析出などにおよぼす微量添加元素の影響の機構を解明するためにも極めて重要である。Al 中の不純物拡散の実験は近年盛んに行なわれるようになり, 実験上の困難も新しい手法によつて克服され, 現在では理論的検討をするのにふさわしい信頼度の高いデータが, ほとんどすべての元素について入手できる。

金属中の不純物拡散の実験においては, 溶媒金属の試料の表面に溶質原子を付着させたものを拡散させるわけであるが, アルミニウムの場合, このような処理の際に表面に酸化皮膜が形成されやすく, これが拡散に大きな影響をおよぼすことが最大の問題であつたが, 塩化物塗付法とか, イオン注入法の開発によつて解決されている。また拡散試料中の不純物原子の濃度分布を測定するための試料の切削も, アルミニウムの場合いろいろ難しい点があるが, これも陽極酸化皮膜はく離法, バック・スパッタリング法, ミクロトーム法などによつて解決されてきた。不純物拡散係数の測定法も上述のような直接的な拡散実験によるものばかりでなく, メスbauer効果による方法, 核磁気共鳴による方法などの応用も盛ん

になりつつある。

第3表より第7表までは、Al 中での各種元素の不純物拡散のデータを、その価数別に分類して示したものである。10年前の表とくらべてみると、データがきわめて

豊富になっているのがはつきりわかる。

第8表は Al 中の水素の拡散のデータをまとめたものである。Al 中での水素の拡散挙動は他の不純物元素とは種々の点で異なっていることが予想され、拡散機構も

第3表 Al 中での1価の金属元素の不純物拡散のデータ

元 素	方 法	D_0 (cm ² /sec)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)	測定温度 (°C)	文 献
⁶⁴ Cu	真空蒸着；切削法	0.647	135	32.3	433~652	(35)
⁶⁴ Cu	電着；残留強度法	0.15	126	30.2	350~630	(36)
⁶⁴ Cu	電着；残留強度法	1.3	138	33	375~619	(37)
⁶⁴ Cu	電着；残留強度法	0.06	120	28.6	387~600	(38)
¹¹⁰ Ag	真空蒸着；切削法	0.118	116	27.8	371~655	(35)
¹¹⁰ Ag	塩化物塗付；切削法	0.13	117	28.0	342~610	(39)
¹¹⁰ Ag	電着；残留強度法	0.21	121	29.0	400~630	(40)
¹¹⁰ Ag	電着；放射線測定	2.00	140	33.5	450~620	(41)
¹¹⁰ Ag	電着；残留強度法	0.21	121	29.0	400~630	(42)
¹¹⁰ Ag	電着；残留強度法	0.08	117	27.9	450~632	(43)
¹¹⁰ Ag	真空蒸着；放射線測定	0.16	119	28.4	392~595	(38)
¹¹⁰ Ag	真空蒸着；残留強度法	0.39	121	28.9		(44)
¹⁹⁸ Au	電着；残留強度法	2.2	134	32.0	290~650	(37)
¹⁹⁸ Au	真空蒸着；放射線測定	0.27	121	28.9	450~600	(38)
¹⁹⁸ Au	真空蒸着；切削法	0.131	116	27.8	369~655	(35)
¹⁹⁸ Au	塩化物塗付；切削法	0.08	113	27.0	423~609	(39)
Li	拡散対；微小硬度測定	4.5	139	33.3	417~597	(45)
²⁴ Na	放射化分析	6.7	97.1	23.2	446~590	(46)
Na	Al を Na 液中に浸漬；化学分析	—	128	30.7	550~650	(47)
Cs	拡散対	—	29	7.0	200~300	(48)
¹³⁷ Cs	電着；残留強度法	1.28×10^{-9}	38.1	9.11	180~600	(49)

第4表 Al 中での2価の金属元素の不純物拡散のデータ

元 素	方 法	D_0 (cm ² /sec)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)	測定温度 (°C)	文 献
Be	圧延接着；微小硬度測定	52	163	39.0	500~635	(50)
²⁸ Mg	無担体 ²⁸ Mg の塩化物塗付；残留強度法	0.0623	115	27.5	325~650	(51)
²⁸ Mg		1.24	130	31.15	394~655	(52)
Mg	相互拡散データより外挿	0.1	121	29.0	325~425	(53)
Mg	相互拡散データより外挿	1	130	31.0	250~440	(54)
⁶⁵ Zn	電着；残留強度法	0.177	117	28.0	165~645	(55)
⁶⁵ Zn	電着；切削法，残留強度法	0.30	121	29.0	430~630	(56)
Zn	電着；X線吸収	1.1	129	30.9	405~654	(57)
⁶⁵ Zn	蒸着；切削法	0.25	117	28	357~653	(35)
⁶⁵ Zn	電着；切削法	400	163	39	350~475	(58)
Zn	相互拡散データより外挿	0.2	120	28.8	340~640	(59)
^{115m} Cd	塩化物塗付；切削法	1.04	124	29.7	441~634	(39)
^{115m} Cd	蒸着；残留強度法	7.94×10^{-8}	91	21.7	400~630	(40)
²⁰³ Hg	電着；切削法	15.3	142	33.9	445~589	(60)

第5表 Al 中での3価の金属元素の不純物拡散のデータ

元 素	方 法	D_0 (cm ² /sec)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)	測定温度 (°C)	文 献
⁷² Ga	蒸着；切削法	0.490	122	29.2	407~652	35)
¹¹⁴ In	イオン注入；切削法	1.16	122	29.3	442~656	61)
¹¹⁴ In	蒸着；残留強度法	1.42×10^{-8}	92	22.0	400~630	40)
²⁰⁴ Tl	電着；切削法	116	152.8	36.5	464~589	60)

第6表 Al 中での4価の金属元素の不純物拡散のデータ

元 素	方 法	D_0 (cm ² /sec)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)	測定温度 (°C)	文 献
Si	相互拡散データより外挿	2.02	136	32.5	480~620	18)
Si	相互拡散データより外挿	0.346	124	29.6	344~631	62)
Si	相互拡散データより外挿	0.90	128	30.5	465~600	63)
⁷¹ Ge	蒸着；切削法	0.481	121	28.98	401~653	35)
Sn	電着；残留強度法	3.05×10^{-7}	84	20.2	400~630	40)
²¹⁰ Pb	電着；切削法	50	146	34.9	504~603	60)

第7表 Al 中での遷移金属元素の不純物拡散のデータ

元 素	方 法	D_0 (cm ² /sec)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)	測定温度 (°C)	文 献
⁵¹ Cr	蒸着；切削法	5×10^4	243	58	586~649	35)
⁵¹ Cr	”	1.84×10^3	253	60.5	586~649	64)*
⁵¹ Cr	拡散対；マイクロアナライザー	2.4×10^3	255	61	500~650	65)
⁵⁴ Mn	圧着；切削法	0.22	120	28.8	456~643	5)
⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Mn	イオン注入；切削法	104	211	50.4	460~660	66)
Mn	拡散対；マイクロアナライザー	380	221	52.9	500~650	65)
Mn	” ； ”	127	229	54.7	500~650	59)
⁵⁸ Fe	イオン注入；陽極酸化皮膜によるはぎとり，残留強度法	9.1×10^5	258	61.6	518~658	67)
⁵⁸ Fe	塩化物塗布；切削法	135	192	46	550~635	39)
⁵⁷ Fe	メスパウワー効果	0.12	135	32.3	20~642	68)
⁶⁰ Co	蒸着；切削法	464	174	41.7	422~654	35)
⁶⁰ Co	電着；残留強度法	250	174	41.7	400~640	69)
⁶⁰ Co	電着；残留強度法	7.21×10^3	197	47	260~650	70)
⁹⁵ Zr	塩化物塗布；残留強度法	728	242	57.8	531~640	64)

* Peterson ら³⁵⁾の計算のまちがいを訂正して得た値（藤川ら⁶⁴⁾）

第8表 Al 中の水素の拡散のデータ

Al の 純 度	D_0 (m ² /sec)	Q (kJ/mol)	研 究 者
99.99	1.2×10	140	Ransley (1955) ⁷¹⁾
99.999	1.1×10^{-5}	41	Eichenauer (1960) ⁷²⁾
99.8	2.5×10^{-6}	90	Rapp (1977) ⁷³⁾

空孔機構ではなく、侵入型拡散をするものと考えられるので、本稿ではここにデータを示すだけにとどめて、理論的取り扱いには触れないことにする。第8表のデータをみると研究者による差が極めて大きく、どのデータが最も信頼できるものであるかも不明であり、今後の実験にまつところが多いようである。

第2図から第6図までは第3表から第7表までのデータの中からそれぞれ代表的なものを選んで、拡散係数の温度依存性をアレニウス・プロットしたものである。第3表の中のAl中でのアルカリ金属の不純物拡散のデータに関してはまだいろいろ問題点があると思われるので第2図には示してない。

第2図から第6図までをみると、すぐに著しい傾向に気づかれるであろう。それはAl中での不純物の拡散係数は第5図に示した遷移金属元素以外はすべてAlの自己拡散係数より大きいということである。逆に言えば、アルミニウム中でAl原子より拡散がおそいのは遷移金属元素だけである。この理由の説明は後述するような電

第2図 Al中の貴金属元素の不純物拡散係数の温度依存性

第3図 Al中での2価金属元素の不純物拡散係数の温度依存性

第4図 Al中の3価金属元素の不純物拡散係数の温度依存性

第5図 Al 中の4価金属元素の不純物拡散係数の温度依存性

子論的考察によらなければならないが、多くの実用的な問題においてアルミニウムあるいはアルミニウム合金の性能を向上させるための添加元素として遷移金属元素が極めて有用であることは、Al 中での拡散係数が Al の自己拡散係数よりも小さいということにもとづいているのである。なお、遷移金属の中で Co だけは例外であり、Al の自己拡散よりも速いことを示すデータが報告されている。Ni については確定的なデータはまだ得られていない。

3.2 不純物拡散の理論的取り扱い

純金属中で置換型溶質原子が微量不純物として拡散する場合には、溶媒原子と溶質原子とは、同じ結晶の格子点で席をわけ合いながらジャンプして移動するのであるが、その場合はなぜ溶媒原子と溶質原子とで拡散速度が異なるのか、すなわち自己拡散係数と不純物拡散係数はなぜ異なるのか、それらの活性化エネルギーが異なるのはなぜか、などを理論的に説明することは、拡散理論における中心的課題の1つである。

一般に拡散係数は原子のジャンプ頻度 n (1秒間にジ

第6図(a) Al 中の遷移金属元素の不純物拡散係数の温度依存性、Al 中での Zr の拡散は極めておそい

ャンプする回数) と次式によって結びつけられる。

$$D = \frac{z d^2 n f}{6} \quad \dots\dots(2)$$

ただし、 z は1つの格子点の周囲に存在し、その格子点に対して互に同格な状態にある最隣接格子点の数、 d は単位ジャンプの距離である。 f は相関係数 (correlation factor) と呼ばれるもので、原子が多数のジャンプをくり返しながらか散していく際、それぞれのジャンプが互に独立にすべての方向に等しい確率をもつて起るものではないこと、すなわち各ジャンプの間に相関効果 (correlation effect) と呼ばれる相互作用が存在することを考慮するためのものである。もしも各ジャンプが互に無関係にまったくでたらめに起こり得るならば、第 n 番目のジャンプの次におこる第 $(n+1)$ 番目のジャンプは可能なすべ

第6図(b) Al中の遷移金属元素の不純物拡散係数の温度依存性、Al中でのCoの拡散は極めて速い

ての方向について同じ確率をもつて起こる。純金属中を空孔が移動していく場合、その空孔に着目すると、いかなるジャンプの後でも、空孔の周囲に隣接している原子の配列はジャンプ前と全く同じであるから、ジャンプはつねにすべての方向に同一確率で起こることができる。しかし、原子が拡散する場合、その原子に着目すると事情が異ってくる。たとえば純金属中を放射性同位元素（トレーサー）の原子が空孔機構によつて拡散していく場合には、トレーサー原子があるジャンプをした直後には、その次に起こるジャンプはすべての方向で等しい確率をもつことは不可能である。なぜならば、トレーサー原子の周囲に最隣接している格子点のうちの一つは、その直前にトレーサー原子と位置を交換したばかりの空孔であるから、次に起こるジャンプの最も起りやすい方向は、新たに空孔となつた位置、すなわちそのトレーサー原子がジャンプの前に占めていた位置、へ戻る方向である。このようなことがあるため、多数のジャンプをくり返した後でのトレーサー原子の拡散の有効移動距離は各ジャンプが全く互に独立にでたために起こる場合よりも少なくなる。これが相関効果の原因であり、相関効果がない場合には(1)式で $f=1$ となり、相関効果がある場合には $f<1$ となる。 f は結晶構造によつて異なるものであり、それぞれについて数学的に計算されている⁷⁴⁾。純金属中のトレーサー原子の自己拡散の場合にくらべると、

純金属中の不純物原子の拡散の場合には f の計算は極めて複雑となる。

さて、空孔機構による拡散の場合には(10)式の n は

$$n = wP_v \quad \dots\dots(3)$$

で与えられる。ただし、 w は空孔が拡散原子に隣接して存在する場合に、その空孔のところへ不純物原子がジャンプする頻度であり、

$$w = \nu \exp(-H_m/kT) \quad \dots\dots(4)$$

である。ただし ν は格子振動数であり、 $10^{13}/\text{sec}$ の程度の値のものである。 H_m は空孔が拡散原子と位置を交換するための活性化エネルギー（逆に言えば、空孔が移動するための活性化エネルギー）である。

また P_v は拡散原子に隣接する格子点为空孔となる確率、すなわち空孔濃度、であり

$$P_v = \exp(-H_f/kT) \quad \dots\dots(5)$$

ただし H_f は空孔の形成エネルギーである。

(2)式へ(3)、(4)および(5)式を代入し、また面心立方格子の幾何学的条件を考慮すると

$$D = a^2 \nu f \exp[-(H_m + H_f)/kT] \quad \dots\dots(6)$$

$$Q = H_m + H_f - k \left[d \ln f / d \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad \dots\dots(7)$$

となる。自己拡散の場合には相関係数が温度に依存しないため、(7)式の右辺の第3項目が0となり、(1)式のように $Q = H_m + H_f$ となつたのである。さらに(7)式中の H_m および H_f は(1)式中のそれらとは等しくないことに注意しなければならない。このことをはつきり示すために慣習に従つて自己拡散は添字0、不純物拡散は添字2をつけて(1)式および(7)式を書き直す

自己拡散の活性化エネルギー：

$$Q(0) = H_m(0) + H_f(0) \quad \dots\dots(8)$$

不純物拡散の活性化エネルギー：

$$\begin{aligned} Q(2) &= H_m(2) + H_f(2) - k \left[d \ln f(2) / d \left(\frac{1}{T} \right) \right] \\ &= H_m(2) + H_f(2) - C \end{aligned} \quad \dots\dots(9)$$

$$\text{ただし } C = k \left[d \ln f(2) / d \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad \dots\dots(10)$$

面心立方格子金属の場合、自己拡散の相関係数 $f(0)$ は温度に無関係な定数（ $=0.78146$ ）であるが、不純物拡散の場合の相関係数 $f(2)$ は理論的な解析によつて次式で与えられることが示されている⁷⁵⁾。

$$f(2) = \frac{w_1 + 3.5w_2F\{w_4/w_0\}}{w_2 + w_1 + 3.5w_3F\{w_4/w_0\}} \quad \dots\dots(11)$$

ここで w_0, w_1, w_2, w_3 、および w_4 は、第7図に示したように、空孔と不純物原子あるいは空孔溶媒原子の間での位置交換のジャンプ頻度である。 F は w_4/w_0 の関数であり $2/7$ から1までゆっくりと変化する。すなわち w_4/w_0

第7図 面心立方格子における空孔とそれに最隣接する溶質原子(不純物原子)および周辺の溶媒原子との間で位置交換するときの空孔のジャンプ頻度。矢印は空孔の移動方向を示す
 (a)図の中に示してある丸印の中の数字は不純物原子の位置に対する距離を隣接度で表わしたもの(例えば①是最隣接位置)。
 (a)と(b)は見る角度がちがっているだけである。

$= \infty$ のとき $F = 2/7$ であり, $w_4/w_0 = 0$ のとき $F = 1$ となる。不純物原子と空孔との結合が弱い場合には $F = 1$ と近似することができる。

不純物拡散と自己拡散の活性化エネルギーの差を ΔQ とすると

$$\Delta Q = Q(2) - Q(0) = [H_m(2) - H_m(0)] + [H_f(2) - H_f(0)] - C = \Delta H_2 + \Delta H_f - C \dots (12)$$

ただし $\Delta H_2 = H_m(2) - H_m(0)$, $\Delta H_f = H_f(2) - H_f(0)$ で

ある。ここで直ちにわかることは, ΔH_f は不純物原子の隣りに空孔が存在し易いかどうかを表わすものであり, 不純物原子と空孔との結合エネルギーを ΔE で表わせば

$$\Delta E = -\Delta H_f \dots (13)$$

となる。

結局, 不純物拡散の理論的問題は ΔQ , したがって ΔH_2 , ΔH_f および C を理論的に導出しようということに帰せられる。これは2つの立場からとり扱われている。すなわち, 溶質原子(不純物原子)と溶媒原子の間の原子価の差に起因する静電的エネルギーに着目する理論⁷⁶⁾⁷⁷⁾と, 原子半径の差に起因する弾性的エネルギーに着目する理論⁷⁸⁾とがある。これまでの多くの研究によれば, 原子価効果の方がよりよく実験結果を説明できるようである。

3.3 不純物拡散の静電モデル理論

(12)式の ΔH_2 , ΔH_f および C を理論的に計算するため多くの理論的研究が行なわれてきたが, これら3つの項を統一的な立場からとり扱うことができ, また満足できる結果が得られたたった1つの方法で“静電モデル”と呼ばれている理論である。これは Lazarus⁷⁹⁾ によつて最初に行なわれ, その後, Le Claire⁷⁷⁾⁷⁸⁾ によつて改良拡張されている。この理論では, ΔQ を溶媒格子中に溶質原子(不純物原子)が入ったことによる電子構造の変化から求めるための最も簡単な方法として, 不純物原子のまわりの静電的ポテンシャルと空孔との相互作用を考えることによつて ΔH_2 , ΔH_f および C を計算するのである。

いま, 溶媒原子の原子価を Z_0 , 不純物原子の原子価を Z_2 とすると, 溶媒金属格子の中の不純物原子は電荷 Ze をもつた点電荷とみなすことができる。ただし,

$$Ze = (Z_2 - Z_0)e \dots (14)$$

である。また溶媒金属格子の空孔は電荷 $-Z_0e$ をもつた点電荷とみなすことができる。ただし e は1個の電子のもっている電荷である。電荷 Ze をもつ点電荷がそのまわりの r の距離のところにおよぼしている静電的ポテンシャルは

$$V(r) = Ze/r \dots (15)$$

であるから, 電荷 Ze (不純物原子) の直ぐ隣りの位置に $-Z_0e$ の電荷(空孔)が存在する場合には

$$(Ze/a) \times (-Z_0e) = -\frac{ZZ_0}{a} e^2$$

だけエネルギーが変化するはずである。すなわち

$$\Delta H_f = -\frac{ZZ_0}{a} e^2 \dots (16)$$

したがって(13)式より, 不純物原子と空孔との結合エネルギーは

$$\Delta E = \frac{ZZ_0}{a} e^2 \quad \dots\dots(17)$$

となる。しかし、実際の金属結晶中にはかなり自由に動きまわることができる伝導電子が存在しており、もしも $Z > 0$ であれば伝導電子は不純物原子に引きよせられて、そのまわりを雲のようにとり囲んでしまうであろう。この現象は遮蔽効果と呼ばれ、このため $V(r)$ は(14)式のような簡単なものではなく、もつと複雑なものとなる。 $V(r)$ を正しく求めるためには不純物原子のまわりをとり囲んでいる伝導電子の分布状態を知らなければならない。これは量子力学の問題であるが、現在、厳密な解答は与えられていない。不純物原子のまわりを遮蔽している伝導電子の分布状態は定性的には次のように説明される。 $Z > 0$ の場合には格子中の正の電荷の密度 ρ_+ は不純物のイオンの位置で鋭く増大しており、これによる静電引力のため伝導電子の密度 ρ_e もこの位置で増大している。もしも ρ_e の密度曲線が ρ_+ のそれにびつたりと重つていれば正負の電気が打ち消されるので静電的エネルギー（すなわち電子の位置エネルギー）は最低となる。しかし、 ρ_e の密度曲線が ρ_+ のそれと同じように鋭く増大するということは、量子力学的には電子の波長が短くなること、すなわち運動エネルギーの増加をもたらす。このようにして、伝導電子は位置エネルギーと運動エネルギーのかね合いの結果として、全体としてのエネルギーが最小となるような分布状態をとるであろう。理論的には伝導電子が不純物原子を最隣接原子間距離程度の範囲でとり囲んで遮蔽した形になるとエネルギー的に最も好都合であることが示されている。

さて、このように電子によつて遮蔽された不純物原子の周囲における静電ポテンシャル（遮蔽ポテンシャルともよばれる）はどのようになっているのであろうか。いくつかの理論的計算がなされているが、その中で最も簡単なものは半古典的な Thomas-Fermi 近似法によつて導出されたもので $V(r)$ は次式で与えられる⁷⁹⁾。

$$V(r) = \frac{Ze}{r} \alpha \cdot \exp(-qr) \quad \dots\dots(18)$$

ここで、 α は Z に対してゆつくりと変化する関数であるが、ほぼ 1 に等しい q は遮蔽定数と呼ばれるもので、溶媒金属のフェルミ準位における電子状態密度を $N(E_M)$ とすると

$$q^2 = 4\pi N(E_M) \quad \dots\dots(19)$$

で与えられる。

これに対して、より厳密な Hartree ポテンシャルを求めようとする取り扱いもいくつかなされている。その中でよく知られているのは Hartree ポテンシャルの漸近近似式であり、 $V(r)$ は次式で与えられる⁸⁰⁾。

第 8 図 アルミニウム結晶の格子点へおいた正の単位電荷のまわりの遮蔽ポテンシャル

A : Thomas-Fermi 近似
B : Hartree の自己無撞着法
C : Friedel の振動ポテンシャル

$$V(r) = \frac{e\alpha_0}{4\pi k_F^3} \frac{\cos(2k_F r + \phi)}{r^3} \quad \dots\dots(20)$$

ここで k_F はフェルミ準位に対する波数、 α_0 は定数、 ϕ は位相因子と呼ばれる定数である。 α_0 と ϕ は微量不純物原子による溶媒金属の電気抵抗の変化（すなわち電気抵抗に対する不純物効果）のデータから計意することができる。(20)式の遮蔽ポテンシャルは Friedel の振動ポテンシャル⁸¹⁾ともよばれており、現在のところ不純物拡散の理論的解析にもつともよく適用されているものである。

その他、 $V(r)$ は Hartree の自己無撞着法⁸²⁾によつても求められるが、ここではくわしいことは省略する。

第 8 図はアルミニウムが溶媒金属である場合について以上のような方法で $V(r)$ を計算した結果を比較して示したものである³⁸⁾。

さて、問題はこのようにして得られた $V(r)$ を用いて、 ΔH_m , ΔH_f および C を計算することである。

ΔH_f は(15)式の場合と全く同じ考え方で求められ

$$\Delta H_f = -Z_0 e V(a) \quad \dots\dots(21)$$

ΔH_m は不純物原子が空孔と位置を交換する途中のサドル・ポイントの状態にあるときのエネルギーに関するものである。サドル・ポイントの状態は第 9 図のように 1 個の空孔が 2 つに分裂した状態とみなすことができるので、半空孔の有効中心点と不純物原子の中心点との間の距離を x とすれば、不純物原子がサドル・ポイントの状態にある時の空孔との相互作用エネルギーは

$$2 \cdot \left(-\frac{Z_0}{2} e \right) \cdot V(x) \quad \dots\dots(22)$$

ΔH_2 は(2)式から不純物原子が平衡位置 (格子点) にあるときの空孔との相互作用エネルギー ($= -Z_0 e V(a)$) を差し引いたものに等しいから

$$\Delta H_2 = -Z_0 e V(x) - [-Z_0 e V(a)] \quad \cdots \cdots (23)$$

(21)式を考慮すると次式が得られる。

$$\Delta H_2 + \Delta H_f = -Z_0 e V(x) \quad \cdots \cdots (24)$$

第9図において、分裂した半空孔を半球と考え、その中心は重心にあるとすると、 $x = 11a/16$ となるので

$$\Delta H_2 + \Delta H_f = -Z_0 e V(11a/16) \quad \cdots \cdots (25)$$

次に C の計算をしなければならない。これは(10)式に(11)式を代入して計算すればよいのであるが、ここで問題となるのは $w_i (i = 0, 1, 2, 3, 4)$ のそれぞれの温度依存性である。この場合、それぞれの w_i は(4)式と同様に、それぞれに関連した格子振動数 ν_i および原子移動の活性化エネルギー $H_m(i)$ と、次式によって関係づけられる。

$$w_i = \nu_i \exp [-H_m(i)/kT] \quad \cdots \cdots (26)$$

(26)式を(11)式に代入し、(10)式によって C を計算すると次のようになる。

$$C = \frac{D_0(2)}{D_0(0)} f(0) \exp \frac{C}{kT} \frac{(\Delta H_2 - \Delta H_1) \exp \left(-\frac{\Delta H_2 + \Delta H_1}{kT} \right) + \frac{7}{2} F (\Delta H_2 - \Delta H_3) \exp \left(-\frac{\Delta H_2 + \Delta H_3}{kT} \right)}{\left[\exp \left(-\frac{\Delta H_1}{kT} \right) + \frac{7}{2} F \exp \left(-\frac{\Delta H_3}{kT} \right) \right]^2} \quad \cdots \cdots (27)$$

ただし、 $\Delta H_i = H_m(i) - H_m(0)$ であり、 $D_0(2)$ および $D_0(0)$ はそれぞれ不純物拡散係数および自己拡散係数の振動数項である。(26)式の導出にあたっては $\nu_0 = \nu_1 = \nu_3$ と近似しているが、これによる誤差は極めて小さいであろう。(27)式中の ΔH_i を求めるためには、(23)式と同じようなやり方で各ジャンプについての x の値を用いて計算すればよい。 F も w_0 および w_4 の値から計算することができるが、アルミニウム中の不純物原子の場合、 $w_4 \ll w_0$ 、すなわち $F \approx 1$ としても大きな誤差は生じないことが示されている。ここで注意しなければならないことは ΔH_3 の計算である。第7図を検討してみればわかるように、面心立方格子中の溶質原子の最隣接格子点にある1個の空孔がそのまわりにある12個の最隣接格子点へジャンプする場合、 w_1 型ジャンプは4個、 w_2 型は1個、 w_3 型は7個あり、しかも w_3 型はジャンプした後での位置を溶質原子からの距離で分類すると3種あるので、これらを区別して w_3^I 型、 w_3^{II} 型、 w_3^{III} 型と表示される。7個の内訳は、 w_3^I 型は2個、 w_3^{II} 型は4個、 w_3^{III} 型は1個である。これらのジャンプの活性化エネルギーは互に異っているので、 ΔH_3 としてはそれらの平均的な値をとればよい。すなわち、それぞれについて ΔH_3 を求め、次式によって ΔH_3 (平均) を求めて、これを(27)式に代入して C を計算すればよい。

$$\exp \left(-\frac{\Delta H_3(\text{平均})}{kT} \right) = \frac{1}{7} \left[2 \exp \left(-\frac{\Delta H_3^I}{kT} \right) \right.$$

第9図 面心立方格子における溶質原子の移動のための活性化エネルギーを計算するための“半空孔モデル”

- (a) 溶質原子と空孔がそれぞれ平衡位置を占めている。 a は最隣接原子間距離。
(b) 溶質原子がサドル・ポイントの位置を占めていて、空孔が二つに割れて半空孔となったものが溶質原子の両側にある。

$$+ 4 \exp \left(-\frac{\Delta H_3^{II}}{kT} \right) + \exp \left(-\frac{\Delta H_3^{III}}{kT} \right) \quad \cdots \cdots (28)$$

以上のようにして ΔH_2 、 ΔH_f および C のすべてが理論的に計算されるので、(27)式によって ΔQ の理論値を計算して、実験値と比較することができる。

Lazarus の最初の研究⁷⁶⁾では $V(r)$ として(18)式が用いられ、また C は無視したのであるが、1価金属である Cu および Ag 中の各種元素の不純物拡散の実験結果はかなりよく説明された。これがきっかけとなつて、このような研究が盛んに行なわれるようになったのであるが、その後、Cu および Ag 中の遷移金属元素の不純物拡散の実験や、Al 中での各種元素の不純物拡散の実験が多く行なわれた結果、(18)式の $V(r)$ によつては説明できないものも多くあることがわかつてきた。このため、Lazarus の理論を種々の面から改良しようとする試みが多く行なわれ、現在では(20)式による $V(r)$ を使い、 C の寄与をも考慮することによつて ΔQ の実験値と理論値の一致はかなり良いものとなつている。第9表は Al 中の不純物拡散について ΔQ の実験値を現時点での最も新しいデータの主なものを比較して示したものである⁸⁹⁾。このように Al 中の不純物拡散に関する研究は理論、実験の両面とも急速に進展し、他の実用金属における拡散の研究と同じレベルに達したのであるが、Al の自己拡散に関してはまだ実験研究が十分ではなく、今後にまつる点が多いようである。

第9表 Al 中の不純物拡散と自己拡散の活性化エネルギーの差 (ΔQ) の理論値と実験値の比較^{69), 83)}

不純物原子	Z	ΔQ (eV)		参考文献 (脚注)
		理論値*	実験値**	
Ag	-2	-0.01 ~ -0.21	-0.06 ~ -0.29	1
Au	-2	+0.20 ~ -0.21	+0.12 ~ -0.29	1
Cu	-2	+0.10 ~ -0.14	+0.16 ~ -0.10	1
Mg	-1	-0.032 ~ -0.052	-0.08 ~ -0.31	1
Zn	-1	-0.005 ~ -0.056	-0.05 ~ -0.28	1
Cd	-1	+0.067 ~ -0.12	+0.02 ~ -0.21	1
Si	1	+0.19 ~ +0.005	+0.15 ~ -0.22	1
Ge	1	-0.031	-0.05	2
Co	—	+0.88	+0.50	2
Fe	—	+1.17	+1.56 ~ +0.69	2
Cr	—	+0.86	+1.133	2
Mn	—	+1.06	+0.88	2

1. K. Hirano and S. Fujikawa: *J. Nucl. Mat.* **69-70** (1978) 564.
2. M. S. Anand and R. P. Agarwala: *Phil. Mag.* **26** (1972) 297.

* C を計算するために用いる自己拡散のデータのえらび方によって変動するので、その範囲を示す。

** ΔQ を求めるために用いる自己拡散のデータのえらび方、および Q (2) のデータのえらび方によって変動するのでその範囲を示す。

3.4 Al 中の不純物原子と空孔の結合エネルギー

空孔機構によって不純物原子が拡散する場合、拡散係数を支配する最も重要な因子は不純物原子と空孔との結合エネルギー ΔE である。(12)および(13)式より明らかなように、 ΔE は $(-\Delta H_f)$ に等しく、 ΔQ を支配する重要な因子となつている。(2)式から、 ΔE は

$$\Delta E = Z_0 e V(a) \quad \dots\dots(24)$$

によって理論的に計算できることがわかる。

一方、 ΔE は不純物を含んだ Al 試料の高温における格子定数と長さと同時に測定する方法、陽電子消滅の実

験、あるいは急冷凍結空孔の濃度を電気抵抗測定によって推定する方法などによつて、実験的に求めることができる。

第10表は Al 中の主なる不純物原子について得られている ΔE の実験値と理論値を比較したものであるが、一般に急冷実験によつて求められた ΔE の値は大き過ぎるようである。急冷実験の場合には、急冷中に一部の空孔が転位などのシンクに吸収されて消滅する可能性が大きいこと、空孔や不純物原子がそれぞれ集合体（クラスター）を形成する可能性があることを考慮すると、この方法による ΔE の値は信頼性の高いものとは言えない。1960年代には急冷実験の研究が盛んに行なわれ、 ΔE として極めて大きな値が発表されたのであるが、これらのデータに対する疑問が1970年頃から出てきており、現在ではほとんど信頼されていないようである。

3.5 不純物拡散における同位元素効果

同一元素でも質量が異なる同位元素が2種以上ある場合には、これらの不純物拡散係数はわずかではあるが異なることが知られており、拡散における同位元素効果 (Isotope effect) と呼ばれている。

同位元素効果は相関効果と密接な関係にあり、それを通じて拡散の機構や拡散における複空孔の寄与を明らかにすることができるので、最近盛んに研究が行なわれている。いま、ある不純物元素の同位元素が2種あるとして、それらを α および β とする。ある溶媒金属中でのこれら同位元素の不純物拡散係数をそれぞれ D_α , および D_β とすると、理論的に次式が導出される^{85), 86)}。

$$E \equiv \left[\left(\frac{D_\alpha}{D_\beta} \right) - 1 \right] / \left[\left(\frac{m_\beta}{m_\alpha} \right)^{1/2} - 1 \right] = f_\alpha \Delta K \quad \dots\dots(30)$$

ただし、 E は同位元素効果係数、 m_α および m_β は α および β の原子の質量、 f_α は α が不純物拡散する場合の相関係数である。この式の導出にあたっては格子振動数の比 ν_α/ν_β は $\sqrt{m_\beta/m_\alpha}$ に等しいと仮定し、また移動のための活性化エネルギー (9)式の $H_m(2)$ は α と β とで同じであると仮定している。(30)式の右辺の ΔK は不純物原子

第10表 Al 中の不純物原子と空孔との結合エネルギー (ΔE)

不純物原子 (溶質原子)	平衡法による実験値 ⁸⁴⁾	急冷法に実験値 ^{1), 84)}	理論値 ⁸³⁾
Cu	0.00 ± 0.12†	0.15 ~ 0.26	-0.094
Ag	0.05†, <0.17*	0.013 ~ 0.25	-0.10
Mg	-0.01 ± 0.04†, <0.05*	0.17 ~ 0.29	-0.018
Zr	0.019*	0.10 ~ 0.20	-0.019
Si	0.03†	0.26	-0.14
Mn	0.21*	0.15	—

† 高温における長さ格子定数の同時測定

* 陽電子消滅の実験

が拡散ジャンプの途中のサドル・ポイントにおいて、ジャンプ方向の運動にともなう運動エネルギーのどれだけの割合が拡散原子に属しているかを表わす係数であり、0と1の間の値をとる。

一般に m_α と m_β の差はたかだか5%程度であるから、 D_α と D_β の差は2~3%程度しかない。このため、 $f_\alpha \Delta K$ の値を2%以内の誤差で求めようとする、 (D_α/D_β) を0.04%程度の高い精度で求めなくてはならない。これは D_α と D_β を別々の実験で決定する方法ではかなり困難である。このため、 α と β を同一試料中に同時に拡散させて両者の濃度比を試料中の深さの関数として測定する方法がとられる。その場合には

$$\ln \left(\frac{C_\alpha}{C_\beta} \right) = \text{const.} - \ln \left[\left(\frac{D_\alpha}{D_\beta} \right) - 1 \right] \quad \cdots \cdots (3)$$

となるので、 C_α/C_β を C_α の関数として測定することにより $(D_\alpha/D_\beta) - 1$ の値を直接的に求めることができる。この方法によれば、拡散の時間や温度に起因する誤差や、濃度分布を調べるための試料の切削に伴う誤差は $[(D_\beta/D_\alpha) - 1]$ の中には入ってこない。

Al 中での不純物拡散の同位元素効果の研究は1975年に Bartdorff ら⁸⁷⁾が Al^{105} と Ag^{106} を用いて実験したのが最初である。最近、Al 中での Cu および Zn についての研究がなされている。⁸⁸⁾ 彼らの結果によれば Al 中のこれらの不純物拡散においては複空孔の寄与は存在しないようである。

4. あとがき

以上 Al 中の自己拡散と不純物拡散について最近の研究の展望を行なった。残されている問題としては、Ni, Ti, Nb, など重要な元素の不純物拡散のデータがまだ確立されていないこと、Al の自己拡散のデータがまだ不十分であること、などである。

参 考 文 献

- 1) 平野賢一：軽金属, **19** (1969) 577.
- 2) J. W. Clare: *Metalurgia* **57** (1958) 273.
- 3) M. Bishop and K. E. Fletcher: *Int. Met. Rev.* **17** (1972) 203.
- 4) J. R. Simanton, R. A. Rightmire, A. L. Long and T. P. Kohman, *Phys. Rev.* **96**, (1954) 1711.
- 5) T. S. Lundy and J. F. Murdock: *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1671.
- 6) M. Beyeler and Y. Adda: *J. Physique* **29** (1968) 345.
- 7) E. F. W. Seymore: *Proc. Phys. Soc.* **A66** (1943) 85.
- 8) B. M. Butcher, H. Hutto and A. L. Ruoff: *Appl. Phys. Letters*, **11** (1967) 207.
- 9) O. D. Sherby, J. L. Lytton and J. E. Dorn: *Acta Met.*, **5** (1957) 219.
- 10) T. E. Volin and R. W. Balluffi: *Phys. Stat. Solidi* **25** (1968) 163.
- 11) J. Burke and T. R. Ramachandran: *Met. Trans.* **3** (1972) 147.
- 12) T. G. Stoebe, R. D. Gulliver, II., T. O. Ogurtani and R. A. Huggins: *Acta Met.* **13** (1965) 701.
- 13) J. J. Spokas and C. P. Slichter: *Phys. Rev.* **113** (1959) 1462.
- 14) C. Thompson: *Z. angew. Physik*, **18** (1964) 38.
- 15) F. Y. Fradin and T. J. Rowland: *Appl. Phys. Letters*, **11** (1967) 207.
- 16) R. D. Engardt and R. G. Barnes: *Phys. Rev.* **B3** (1971) 2391.
- 17) C. Y. Sun: Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois at Urbana-Champaign (1971).
- 18) S. Fujikawa, K. Hirano, and Y. Fukushima: *Met. Trans.* **9A** (1978) 1811.
- 19) E. F. W. Seymour: *Proc. Phys. Soc.* **A66** (1957) 85.
- 20) A. D. Le Claire: *Acta Met.* **1** (1953) 438.
- 21) A. S. Nowick: *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 1182.
- 22) A. Seeger, D. Wolf and H. Mehrer: *Phys. Stat. Solidi*, **48** (1971) 481.
- 23) G. Neumann, P. Reimers and D. Bartdorff: *Z. Phys. Chem.* **97** (1975) 23.
- 24) T. G. Stoebe and H. J. Dawson: *Phys. Rev.* **166** (1968) 621.
- 25) G. A. Shirn, E. S. Wajda and H. B. Huntington: *Acta Met.* **1** (1953) 513.
- 26) S. J. Rothman and L. J. Sobocki: *Rev. Sci. Instr.* **30** (1959) 201.
- 27) Y. Adda and A. Kirianenko: *J. Nucl. Mat.* **2** (1959) 120.
- 28) M. B. Neiman and A. I. Chinaev: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **96**, (1954) 315.
- 29) T. Liu and H. Drickamer: *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 312.
- 30) H. R. Frecke: *Trans. AIME*, **122** (1936) 324.
- 31) A. Seeger and H. Mehrer: *Vacancies and Interstitials in Metals* (A. Seeger et al. 編), North-Holland, Amsterdam (1970) p. 1.
- 32) R. Chang and L. M. Falicov: *J. Phys. Chem. Solids*, **32** (1971) 425.
- 33) J. S. Koehler: 31) と同じ文献の p. 169.
- 34) G. M. Hood and R. J. Schults: *J. Nucl. Mater.*, **69-70** (1978) 607.
- 35) N. L. Peterson and S. J. Rothman: *Phys. Rev.* **B1** (1970) 3264.
- 36) M. S. Anand, S. P. Murarka and R. P. Agarwala: *J. Appl. Phys.* **36** (1975) 3860.
- 37) S. Fujikawa and K. Hirano: *Trans. JIM*, **12** (1971) 434.
- 38) M. Beyeler, F. Maurice and R. Seguin: *Mem. Sci. Rev. Met.* **67** (1970) 295.
- 39) W. B. Alexander and L. M. Slifkin: *Phys. Rev.* **B1** (1970) 3264.
- 40) M. S. Anand and R. P. Agarwala: *Trans.*

- AIME **239** (1967) 1848.
- 41) S. D. Gertsriken and A. P. Revo: *Ukrain. Fiz. Zhur.* **4** (1959) 127.
 - 42) M. S. Anand and R. P. Agarwala: *Indian Atom. Energy Comm. Report-AEET-221* (1965).
 - 43) S. Badrinarayanan and H. B. Mathur: *Int. J. Appl. Radiations and Isotopes*, **19** (1968) 353.
 - 44) T. Heumann and H. Böhrer: *J. Phys. Chem. Solids*, **29** (1968) 237.
 - 45) L. P. Costas: *US Atomic Energy Comm. Report. TID-16676* (1962).
 - 46) S. Sudar, J. Csikai and B. Buczko: *Z. Metallk.*, **68** (1977) 740.
 - 47) C. E. Ransley and H. Neufeld: *J. Inst. Metals*, **78** (1950) 25.
 - 48) V. I. Borodenko: *Zhur. Fiz. Khim.* **43** (1969) 266.
 - 49) G. P. Tiwari: *Trans. Indian Inst. Met.*, **23** (1970) 43.
 - 50) H. Bückle and J. Deschamps: *Rev. Met.* **48** (1951) 569.
 - 51) S. Fujikawa and K. Hirano: *Mat. Sci. and Eng.*, **27** (1977) 25.
 - 52) S. J. Rothman, N. L. Peterson, L. J. Nowicki and L. C. Robinson: *Phys. Stat. Solidi*, **63** (1974) K29.
 - 53) Y. Takada: *Masters Thesis*, Tohoku Univ. (1973).
 - 54) G. Moreau, J. A. Cornet and D. Calais: *J. Nucl. Mater.* **38** (1971) 197.
 - 55) S. Fujikawa and K. Hirano: *Trans. JIM*, **17** (1976) 809.
 - 56) I. Gödény, D. Beke and F. J. Kedves: *Phys. Stat. Solidi*, **a13** (1972) K.155.
 - 57) J. E. Hilliard, B. L. Averbach and M. Cohen: *Acta Met.* **7** (1959) 86.
 - 58) A. Chatterjee and D. J. Fabian: *Scripta Met.*, **4** (1970) 285.
 - 59) D. Bergner and E. Cyrener: *Neue Hütte*, **18** (1973) 9.
 - 60) 沢柳文夫, 橋口隆吉: 日本金属学会誌, **42** (1978) 1155.
 - 61) G. M. Hood and R. J. Schultz: *Phys. Rev.*, **B4** (1971) 2339.
 - 62) D. Bergner and E. Cyrener: *Neue Hütte*, **18** (1973) 356.
 - 63) A. Beerwald: *Z. Elektrochem.* **45** (1939) 789.
 - 64) 丸茂皓生, 藤川辰一郎, 平野賢一: 軽金属, **23** (1973) 17.
 - 65) W. G. Fricke: 未発表研究, 67) の文献参照.
 - 66) G. M. Hood and R. J. Schultz: *Phil. Mag.* **23**, (1971) 1479.
 - 67) G. M. Hood: *Phil. Mag.* **21** (1970) 305.
 - 68) K. Sorensen and G. Trumpy: *Phys. Rev.* **B7** (1973) 1719.
 - 69) M. S. Anand and R. P. Agarwala: *Phil. Mag.* **26** (1972) 297.
 - 70) R. V. Patil and G. P. Tiwari: *Indian Inst. Met.*, **27** (1974) 215.
 - 71) C. E. Ransley and D. E. J. Talbot: *Z. Metallk.*, **46**(1955), 328.
 - 72) W. Eichenauer: *Mem. Sci. Rev. Met.* **57** (1960) 943.
 - 73) K. Rapp and E. Kovacs—Csetenyi: *Scripta Met.* **11** (1977) 921.
 - 74) K. Compaa and Y. Haven: *Trans. Faraday Soc.*, **52** (1956) 786, **54** (1958) 1498.
 - 75) J. R. Manning: *Phys. Rev.* **136** (1964). A1758.
 - 76) D. Lazarus: *Phys. Rev.* **93** (1954) 973.
 - 77) A. D. LeClaire: *Phil. Mag.*, **7** (1962) 141, **10** (1964) 641.
 - 78) R. A. Swalin: *Acta Met.*, **5** (1957) 443.
 - 79) H. Fujiwara, L. C. R. Alfred and N. H. March: *Phil. Mag.* **2** (1957) 985.
 - 80) A. Blandin and J. L. Déplatté: *J. Phys. Chem. Solids*, **26** (1965) 381.
 - 81) J. Friedel: *Phil. Mag.* **43** (1952) 152.
 - 82) N. H. March and A. M. Murray: *Phys. Rev.*, **120** (1960) 830.
 - 83) S. Fujikawa and K. Hirano: *J. Nucl. Mater.*, **69-70** (1978) 564.
 - 84) R. W. Balluffi and P. S. Ho: Diffusion (Ed. by H. I. Aaronson), *ASM* (1973), p. 83.
 - 85) G. H. Vineyard: *J. Phys. Chem. Solids*, **3** (1957) 121.
 - 86) J. G. Mullen: *Phys. Rev.* **124** (1961) 1723.
 - 87) D. Bartdorff and P. Reimers: *Phys. Stat. Solidi* **a28** (1975) 433.
 - 88) N. L. Peterson and S. J. Rothman: *Phys. Rev.* **B17** (1978) 4666.