急冷した Au-Sb 稀薄合金の回復過程における 空孔・溶質ペアの運動

田中 功* 高村仁一** 古川弘三*** 谷口裕一****
石田博章***** 竹下哲郎**** 亀井浩一****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 9 (1987), pp. 781-790

Motion of Vacancy-Solute Pairs in the Annealing Process of Quenched Au-Sb Dilute Alloys

Isao Tanaka*, Jin-ichi Takamura**, Kozo Furukawa***, Hirokazu Taniguchi****
Hiroaki Ishida*****, Tetsuro Takeshita**** and Koichi Kamei****

On isochronal annealing of quenched-in resistivity in dilute Au-Sb alloys, very complicated annealing curves have been observed. This anomalous annealing behaviour is fully understood in terms of the consecutive motion of vacancy-solute (VS) pairs, owing to the strong binding between a vacancy and a solute atom, which leads to the successive formation and dissociation of multiple vacancy-solute complexes V_iS_j ($i, j \geq 1$) during isochronal annealing. Main results obtained are summarized as follows: (1) The substantial part of the isochronal annealing curve in the dilute Au-Sb alloy, as in the case of Au-Sn alloy previously reported, can be described in terms of the motion of VS pairs, except for stage X ranging from 453 to 573 K in which an anomalously large resistivity drop occurred. (2) The binding energy of VS pairs was determined to be 0.43 ± 0.05 eV, on the basis of the analysis of the effective migration energy in stage δ'_3 at which the dissociation of VS pairs is dominating. (3) From the analysis of the annealing kinetics in stage δ_1 , the migration energy of VS pairs was obtained as 0.59 ± 0.02 eV, which is much smaller than the value of mono- or di-vacancies. (4) The frequency factor of the VS pair migration was found to be three orders of magnitude lower than that for mono-vacancy, which is due to the huge reduction in the frequency factor of the ω_1 jump in terms of the five frequency jump model. (5) From the computer-simulation based on the reaction rate theory, during quenching and on subsequent annealing, the values of the binding energy, the resistivity contribution and the frequency factor of migration for various vacancy-solute complexes V_iS_j ($i, j \geq 1$) were determined.

(Received March 13, 1987)

Keywords: dilute gold-antimony alloys, quenched-in resistivity, annealing kinetics, motion of vacancy-solute pairs, vacancy-solute complexes, binding and migration energies

I. ま え が き

合金における拡散を伴う諸現象の理解には、拡散の担い手である原子空孔と溶質原子との相互作用を知ることが重

要である。稀薄合金では溶質原子間の相互作用が無視できるので、空孔と溶質の相互作用を最も単純な形で抽出できる⁽¹⁾。仲田ら⁽²⁾⁽³⁾は、酸素などガス不純物の固溶度が他の一価貴金属に比べて桁違いに小さい Au に、蒸着・拡散法

* 京都大学大学院生，現在：大阪大学産業科学研究所 (Graduate Student, Kyoto University, Kyoto).
Present address: The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki, Osaka)

** 京都大学工学部金属加工学教室，現在：京都大学名誉教授；新日本製鉄株式会社 (Department of Metal Science and Technology, Kyoto University, Kyoto. Present situation: Professor Emeritus of Kyoto University. Now at Nippon Steel Corporation, Tokyo)

*** 京都大学工学部金属加工学教室，故人 (Department of Metal Science and Technology, Kyoto University, Kyoto. The deceased.)

**** 京都大学大学院生，現在：新日本製鉄株式会社 (Graduate Student, Kyoto University, Kyoto).
Present address: Nippon Steel Corporation, Tokyo)

***** 京都大学大学院生，現在：住友金属工業株式会社 (Graduate Student, Kyoto University, Kyoto).
Present address: Sumitomo Metal Industries Ltd., Osaka)

によって母材の純度を損ねる事なく種々の溶質原子を導入して稀薄合金を作成し、系統的に点欠陥と溶質原子との相互作用を調べた。その結果、多価元素である Sn や Sb などを導入した場合に、凍結空孔の回復過程に驚くべき異常な現象を見いだした。Au-Sn 合金については、以前に Bass⁽⁴⁾も凍結空孔の等時焼鈍過程に、純 Au にはみられない幾つかのステージの存在を報告しているが、解析は行われていない。彼はまた急冷実験から、この合金における見かけ上の空孔形成エネルギーが、純 Au のそれに比べて明らかに小さい事を指摘している。これについては、後に Liu⁽⁵⁾が解析して、空孔と溶質原子との結合エネルギーを 0.45 eV†と極めて大きな値にすれば、実験結果が良く再現できることを示した。また、Herzig と Heumann⁽⁶⁾は、Au 中での Sn や Sb の高温での拡散が、Au 中の自己拡散に比べて著しく速いことを見だし、空孔と多価元素との間の強い相互作用を示唆した。

高村、仲田⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁷⁾は、多価元素の Sn, Ge および Sb を含む稀薄 Au 合金の急冷後の回復過程では、空孔と溶質原子との結合力が極めて大きく、そのため空孔・溶質原子対 (VS ペア) が解離することなくペアのまま連続運動を続け、回復過程の各ステージを律速することを初めて明らかにした。すなわち、その回復曲線にみられる特異な複数のステージは、VS ペアの運動に由来して、より高次の空孔・溶質複合体が次々と形成と分解とを繰り返すためであることを指摘した。これら一連の研究の総括的な報告はすでになされているが⁽¹⁾、個々の合金についての詳報はない。本論文では、これら 3 種の合金の中でも際立って特異な回復挙動を示す Au-Sb 稀薄合金に関して、空孔と溶質原子との相互作用、とくに VS ペアの特徴と、VS ペアの運動に由来する空孔・溶質複合体の形成と分解の諸過程の計算機シミュレーションによる回復曲線の解析とを中心に報告する。

これらの結果は、他の一価貴金属である Cu や Ag が多価元素を含む場合にもあてはまるものと考えられ、溶質拡散の機構や凍結空孔による 2 次欠陥の形成機構にとって重要である。

II. 実験方法

本研究で使用された試料は、住友金属鉱山(株)に特注して真空溶解により注意深く作成された高純度の Au-0.05 at% Sb および Au-0.09 at% Sb 合金試料である。またこれらのほか、Au-0.05 at% Sb 合金試料を 1073 K の空气中にて 7.2 ks および 28.8 ks 焼鈍して酸化させ、電気抵抗的に検量される溶質としての Sb 濃度を 0.02 at% および 0.01 at% にまで減少させた 2 種類の試料をも、必要に応じて使用した。

測定に用いた試片は、すべて 0.5 mm 径の多結晶線で、電気抵抗測定のため、その両端に電流および電圧測定用導線として純 Au 線 (99.999%, 0.2 mm 径) が点溶接され、さらに急冷・焼鈍等に際して試片が変形することがないように石英棒に固定された。電圧測定用導線の間隔は約 60

mm に統一された。凍結空孔を導入するための試片の急冷は、純化したヘリウムガスを満たした縦型炉から、バルブを開くと同時に 253 K の飽和食塩水に自然落下させることによって行われた。ここで高純度のヘリウム雰囲気を用いたのは、溶質原子の内部酸化を防ぐためである。

急冷された試片は、直ちに 253 K のアセトンで洗浄後液体窒素に浸漬され、電気抵抗の測定に供された。急冷の瞬間から試片が液体窒素に入るまでの所要時間は 5 s で、この時間は常に一定になるように留意した。電気抵抗測定は攪拌されている液体窒素中で行われ、液体窒素の微小な温度変化は、各測定ごとに純 Au 線のダミー試片の電気抵抗を基準にして、厳密に補正された。以上の手法による本実験の電気抵抗測定誤差は、 $\pm 0.1 \text{ p}\Omega \cdot \text{m}$ である。

なお、等時焼鈍に用いた浴槽は、363 K までは純水、これ以上 523 K までの間は精製大豆油、それ以上 650 K まではシリコン油である。シリコン油を用いた場合には、次の焼鈍前に熱塩酸で十分に洗浄し、不純物の混入防止に注意した。

III. 実験結果

1. Au-Sn 合金との対比

原子空孔と溶質原子との結合力が極めて強いときには、急冷後の回復過程において、原子空孔 (V) と溶質原子 (S) とが解離することなくペアのまま連続運動を続けることが指摘されている⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁷⁾。Fig.1 は、873 K より急冷された Au-0.1 at% Sn 合金を 10 K の温度間隔で 180 s ずつ等時焼鈍したときの電気抵抗曲線で、純 Au の場合に比べて驚くほど複雑である。

注目すべきことは、まず、回復の各ステージにおいて実験的に求められた移動の活性化エネルギー E_{eff} が、 δ_1 , δ_2 および δ_3 のいずれのステージにおいても 0.57 eV 前後の同じ値を持つことである。この値は、純 Au 中の単一空孔 (V) の移動エネルギー (0.85 eV) はもとより、複空孔 (V_2) のそれ (0.68 eV) よりもずっと小さい⁽⁸⁾。しかも後で示す例 (Fig.11 参照) から理解されるように、Au-0.1 at% Sn

Fig.1 The change in the quenched-in resistivity on isochronal annealing in a Au-0.1 at% Sn alloy quenched from 873 K. Note that the resistivity curve consists of several stages including reverse annealing stages δ_1' and δ_2' .

† 1 eV = 1.6022×10^{-19} J.

合金の 873 K からの急冷材における凍結空孔の大部分は、単一の空孔と溶質原子の対、すなわち VS ペアとして存在し、その他には VS ペアの運動により形成されるより高次の複合体の VS_2 や V_2S_2 が少量凍結されているのみである。従って、急冷後の最初のステージ δ_1 の回復を律速するのは VS ペアであり、その移動エネルギーが 0.56 eV であることから考えて、ほぼ同じ E_{eff} を示す δ_2 や δ_3 のステージにおいても VS ペアの運動が律速していることが結論された⁽¹⁾⁽³⁾。但し、回復過程の最後の温度域の δ'_3 (> 533 K) では、 E_{eff} として 1.0 eV という値が得られる (Fig.1)。この値は、単一空孔の移動エネルギー (0.85 eV) よりも明らかに大きい。このことは、この温度域に到って初めて VS ペアの分解反応 ($VS \rightarrow V + S$, $V \rightarrow \text{sinks}$) が進行することを示している。VS ペアがこのような高温で初めて解離するという事実は、空孔・溶質の結合力がきわめて大きい事を示唆するものであり、実際にこの温度領域での実験結果の詳細な解析によって、Au-Sn 合金における VS ペアの結合エネルギーとして 0.40 ± 0.05 eV という値が得られている⁽¹⁾。

以上のように、急冷された稀薄合金にみられる複雑な電気抵抗変化を示す等時焼鈍回復曲線は、VS ペアの運動を律速過程として、Table 1 に示す諸反応によって見事に説明されている⁽¹⁾。これによると δ_1 , δ_2 および δ_3 の各ステージは、右向き矢印の反応で、次第に高次の空孔・溶質複合体が形成される段階であり、 δ'_1 と δ'_2 は、左向きの反応で、これらの分解過程である。また δ'_3 は、上述のように、 V_3 複合体の解離によって生じた VS ペアの分解過程であると共に、解離反応で発生したばかりの VS ペアあるいはその分解生成物の V と、未分解の V_3 複合体との反応による、高次でより安定な複合体 V_iS_j ($i, j \geq 4$) の形成過程でもある。この間の事情は、 δ'_1 および δ'_2 のステージでも同様である。

このように強い空孔・溶質の結合力に起因する VS ペアの運動は、Sn よりも多価である Sb を含む稀薄合金においても観察されることが期待される。なぜならば、空孔と溶質との結合力の支配的因子は溶質の原子価であるからである⁽⁹⁾。しかし、実際に Au-Sb 合金について測定してみ

ると、その等時焼鈍回復曲線における電気抵抗の変化は、極めて異常である。その特異さは、純 Au および Au-Sn 合金と対比して示した Fig.2 から明瞭である。このような著しい相違にも拘らず、以下の節で次第に明らかとなるように、全体としての Au-Sb 系の回復挙動は、驚くほど Au-Sn 系に類似している。

Fig.2 の Au-0.05 at% Sb 合金の曲線は、873 K から急冷の後、Au および Au-0.1 at% Sn 合金と同じく 10 K の温度間隔で 180 s ずつの等時焼鈍を施したが、電気抵抗の測定自身は Au や Au-Sn とは異なり 20 K 間隔で行ったものである。図中の水平な細い実線は、基準となる焼鈍材のレベルを示すもので、試片を 633 K で 300 s 保持した後、この温度から急冷した状態での電気抵抗値である。この温度での熱平衡空孔量は無視しうるほど少ないので、この状態を以て、完全焼鈍状態と称する。873 K から急冷して凍結空孔を導入した後、直ちに 633 K にて等温焼鈍した場合には約 10 s で電気抵抗がこの完全焼鈍状態に達したので、この状態を基準に用いる事は妥当と思われる。

Au-Sb 系合金における凍結空孔の回復曲線の解析に当たり、Au-Sn 系合金との対比において最も困惑したのは、453 K から始まる深い谷間を持つステージの存在であった。真因の明らかでないこのステージをここでは X とよぶ。その形成と特徴については次節で述べるが、結局このステージ X は Au-Sb 系にのみ特有な存在であることが判明した。

Fig.2 Changes in the quenched-in resistivity on isochronal annealing of pure gold and dilute gold alloy specimens quenched from 873 K. Note that the curve for pure gold is simple while the curve for the Au-Sb alloy is very complicated.

Table 1 Vacancy reactions in each stage of isochronal annealing of quenched-in resistivity in the dilute Au-Sb alloy, where V and S are mono-vacancy and single solute atom, respectively.

δ_1	$VS + S \rightleftharpoons VS_2$	δ'_1
δ_2	$VS + VS \rightleftharpoons V_2S_2$ $VS + VS_2 \rightleftharpoons V_2S_3$ $VS \rightarrow \text{sinks}$	δ'_2
δ_3	$VS + V_2S_2 \rightarrow V_3S_3$ $VS + V_2S_3 \rightarrow V_3S_4$ $VS \rightarrow \text{sinks}$	
δ'_3	$V_3S_3, V_3S_4 \rightarrow VS, S$ $VS \rightarrow V + S$ $V_3S_3, V_3S_4, VS, V \rightarrow V_iS_j (i, j \geq 4)$ $VS, V \rightarrow \text{sinks}$	

2. Au-Sb 系に特異なステージ X

Au-Sb 合金の回復曲線と Au-Sn 合金のそれとの大きな相違は、前述したように、ステージ X の存在である。このステージは、Au-Sn 合金にも Au-Ge 合金でも観察されず⁽¹⁾、Au-Sb 合金に特有なものである。その本性は不明であるが、その出現の条件は以下に示す通りである。

ステージ X の出現は、溶質濃度や急冷温度に対して敏感である。Fig.3 は、溶質濃度の異なる 3 種類の合金を 873 K から急冷した場合の等時焼鈍曲線を比較したものである。溶質濃度の増加とともにステージ X は顕著となる。Fig.4 には同一濃度の Au-0.05 at% Sb 合金について、急冷温度を変えた場合の結果を示した。凍結空孔量が多いほどステージ X での電気抵抗変化は顕著となり、またその温度領域も高温側に拡大している。逆に言えば、溶質濃度が低く、また急冷温度が低いと、ステージ X は出現しにくくなる。Fig.5 には、低濃度の Au-0.01 at% Sb 合金を比較的低温の 823 K より急冷した場合の回復曲線を示したが、ステージ X はほぼ消失し、回復曲線全体の Au-Sn 合金のそれとの類似性は高まっている。

ステージ X に示される電気抵抗率の急激な減少の原因として、念頭に浮かぶのは、溶質の不均質析出である。もしそうならば、加工により転位を導入すれば、この現象は加速されるはずである。Fig.6 は、Au-0.05 at% Sb 合金を 873 K より急冷後液体窒素中で 1.5% の引張変形を加えた試片と、急冷したのみで変形を施さない試片とを比較したものである。図から明らかなように、転位の導入によってステージ X は逆に消失した。従って、溶質の不均質析

Fig.3 Effect of the solute concentration on the appearance of stage X in the isochronal annealing curve of dilute Au-Sb alloys quenched from 873 K.

Fig.4 Effect of the quenching temperature on the appearance of stage X in a Au-0.05 at% Sb alloy. Note that the scale of resistivity is different only for the bottom curve.

Fig.5 Isochronal annealing curve of a Au-0.01 at% Sb alloy quenched from 823 K.

出がこのステージの原因ではないことが結論される。なお、ステージ δ_2 まで弱加工の効果が現れないのは、Table 1 に示す空孔・溶質間の反応に要する拡散距離と転位密度との相対関係に因るものである。また、急冷後ステージ X 直前の 433 K まで等時焼鈍したのち 523 K の油槽に急熱すると、瞬時にして電気抵抗率の急激な減少、すなわちステージ X が再現される。これらの事実を総合して考えると、電気抵抗率の異常な低下を特徴とするステージ X の出現は、Au-Sb 系に特有な規則的配列と構造緩和を有する空孔・溶質複合体、 V_iS_j ($i, j \geq 4$) の形成に伴う現象と推論される。

このように、ステージ X は Au-Sb 系のみに見られる特異な現象であり、このステージの本性について興味は残るが、本研究の本筋ではない。従って本研究では、ステー

Fig.6 Isochronal annealing curves for two specimens of Au-0.05 at% Sb alloy quenched from 873 K or/and subsequently deformed in tension by 1.5% at 78 K.

ジ X が出現しないような条件, 例えば Fig.5 の曲線や Fig.6 の白丸を結ぶ曲線を用いて解析を進め, Au-Sn 系合金との対応を明らかにしてゆくことにする。

3. VS ペアの移動エネルギーおよび振動項

この稀薄合金の凍結空孔の回復過程が VS ペアの運動に律速されるものであることを明確にするために, まず次の 1 次反応で記述されるステージ $\delta_1^{(1)}$ で等温焼鈍を行った。

Fig.7 に Au-0.05 at% Sb 合金試片を 873 K から急冷したのち, 273 K から 303 K までの各温度で等温焼鈍を施したときの電気抵抗率の変化を示す。図中の $\Delta\rho$ は, 完全焼鈍状態を零としたときの電気抵抗率の値であり, 縦軸は急冷による電気抵抗率の増加量 $\Delta\rho_0$ によって規格化されて

Fig.7 The logarithmic plot of the resistivity change against the isothermal annealing time for stage δ_1 in the Au-0.05 at% Sb alloy quenched from 873 K.

いる。なお Fig.7 では, 急冷後の初期状態を揃えるために, 各温度での等温焼鈍に先立って試片に 273 K で 180 s の焼鈍を施した。

ステージ δ_1 における空孔反応は, 主要な反応である VS_2 の形成反応の他に, ステージ δ_1 の後半において重要となる VS_2 の分解反応 (式 (1) の逆反応) を併せると, ステージ δ_1 の後半まで正確に記述される。焼鈍の初期では式 (1) の反応が優勢なので, 時刻 t における電気抵抗変化は次式で近似される。

$$\ln(\Delta\rho/\Delta\rho_0) = -K_0 C_S t \quad (2)$$

ここで

$$K_0 = A \exp(-E_{VS}^M/kT) \quad (3)$$

であり, C_S は溶質濃度, E_{VS}^M は VS ペアの移動エネルギーである。因子 A は, 式 (1) の反応の幾何学因子と VS ペア運動の有効振動数⁽¹⁰⁾ との積であり, 以後振動項と呼ぶ。

式 (2) は Fig.7 の焼鈍初期に見られる直線部分に対応するものである。焼鈍が進み VS_2 の濃度が増加すると, その分解反応は無視し得なくなり, 式 (2) の直線関係から偏倚する。

焼鈍初期に式 (2) の直線関係から求めた勾配 $K_0 C_S$ をアレニウス, プロットした結果を Fig.8 に示す。同様の実験は, Au-0.05 at% Sb 合金のほかに Au-0.09 at% Sb 合金についても行われ, その結果を図中に併せて示した。この直線の傾きから E_{VS}^M が, また縦軸との切片から A の値が評価される。最小自乗法により, 次の値が得られた。

$$E_{VS}^M = 0.59 \pm 0.02 \text{ eV} \quad (4)$$

$$A = 6^{+6}_{-3} \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

この移動エネルギーは, Au 中の単一空孔の移動エネルギー (0.85 eV) や複空孔のそれ (0.68 eV) よりも小さく⁽⁸⁾, Au-Sn 合金の場合と同様に, VS ペアの移動がステージ δ_1 の空孔反応を律速していることを示すものである。また A の値は Au 中の単一空孔や複空孔の移動の際の振動項に比べておよそ 3 桁ほど小さい。これらのことは, 多価溶質元素を含む稀薄 Au 合金の大きな特徴である⁽¹⁾。

Fig.8 The Arrhenius plot of the decay rate of quenched-in resistivity in stage δ_1 of Au-0.05 at% and 0.09 at% Sb alloys.

4. ステージ δ_2 および δ_3

急冷した Au-Sb 合金の電気抵抗回復曲線には、Au-Sn 合金にみられるステージ δ'_2 に相当する逆回復のステージはほとんど見られない。このため、電気抵抗測定だけでは複空孔型空孔・溶質複合体 (V_2S_j , $j=2, 3$) が形成されるステージ δ_2 と、三重空孔型複合体 (V_3S_j , $j=3, 4$) が形成されるステージ δ_3 と (Table 1 参照) の温度領域の境界を知ることができない。そこで、高村、白井ら⁽¹¹⁾⁽¹²⁾によって行われた同じ組成の試料についての陽電子寿命測定結果を利用する。

一般に空孔型欠陥に捕捉された陽電子の寿命は、空孔集合体の空隙の大きさに対し非常に敏感である⁽¹²⁾。白井ら⁽⁷⁾は、Au-0.1 at% Sn 合金を 873 K から急冷した試料について、Fig. 1 に示された電気抵抗測定の場合と同一の等時焼鈍を行い、陽電子寿命を測定した。その結果を Fig. 9 に示す。陽電子の平均寿命は、ステージ δ_1 の温度領域ではほぼ一定であるが、 V_2 型の空孔・溶質複合体が形成されるステージ δ_2 になると長くなり、ステージ δ_2 の終了温度で最も長い値を示す。それより高温の δ_3 では、陽電子寿命の短い V_3 型空孔・溶質複合体が形成されるので、平均寿命は減少している⁽¹¹⁾。この結果は、電気抵抗測定によって決定された空孔反応 (Table 1) と極めて良く対応した。

同様に、Au-0.05 at% Sb 合金試片についても、同じような方法で陽電子寿命が測定され⁽¹¹⁾⁽¹³⁾、その結果が Fig. 9 に併せて示してある。陽電子の平均寿命は、ステージ δ_2 の開始する 333 K 付近から長くなりはじめ、373~383 K でピークに達した以後減少に転じた。従って、この付近がステージ δ_2 と δ_3 との境界の温度である。なお、Fig. 9 におけるピーク寿命後の変化が両曲線で異なるのは、 δ_3 以上で形成される空孔・溶質複合体 V_iS_j ($i, j \geq 3$) の性質

Fig. 9 Changes in positron mean lifetimes on isochronal annealing for Au-0.1 at% Sn and Au-0.05 at% Sb alloys which were quenched from 873 K.

Table 2 The temperature range of each stage in the isochronal annealing curve of the Au-0.05 at% Sb alloy quenched from 873 K.

Stage	δ_1	δ'_1	δ_2	δ'_2	δ_3	δ'_3
Temperature/K	253~313	313~333	333~373	—	393~433	433~633

(積層欠陥四面体とボイドとの存在比)の差によるものである⁽¹⁾⁽¹⁴⁾。

以上の解析結果を総合して、Au-0.05 at% Sb 合金の場合の回復曲線の各ステージの温度領域を区分したのが Table 2 である。ここでは、Au-Sn 合金との対応を重視して、Au-Sb 合金に特有なステージ X は除外してある (Fig. 6 参照)。

5. VS ペアの結合エネルギー

VS ペアの結合エネルギーを求めるには、VS ペアの分解が盛んになるステージでの活性化エネルギーを知る必要がある。このステージは δ'_3 であり、Fig. 10 は、Au-0.01 at% Sb 合金を 823 K から急冷した後、553 K から 593 K の間で等温焼鈍し (Fig. 5 参照)、特異なステージ X の出現しない条件で、活性化エネルギーを求めたものである。その値は 1.1 eV 前後で、Au-Sn 合金の場合と同様に⁽¹¹⁾、VS ペアの強い結合力を示唆している。

このステージ δ'_3 では、VS ペアの分解反応とともに、V や VS ペアの消滅源への到達や、より高次の空孔・溶質複合体 V_iS_j ($i, j \geq 4$) への合体がおこる。実験的に求められた活性化エネルギーと関連する反応は、次式で記述される。

ここで $K_1 \sim K_4$ は各反応の速度係数であり、それぞれ V, VS の移動エネルギー E_V^M , E_{VS}^M , あるいは VS ペアの結合エネルギー E_{VS}^B 等を含んでいる。

この空孔反応自身は、Damask と Dienes⁽¹⁵⁾ や Chik⁽¹⁶⁾ によって提案されたものと同じ形である。しかし、この反応が空孔と溶質原子との結合力が極めて強い場合に実際に適用できることを示したのは、高村と仲田ら⁽¹⁾⁽³⁾ の解析結果が最初である。VS ペアの分解反応の活性化エネルギーは単一空孔の移動エネルギー E_V^M ($=0.85$ eV) よりも、 E_{VS}^B だけ大きい。実際の回復過程では、式 (6-2) および (6-3) の反応が同時に進行している。このため、活性化エネルギーの実験値、 E_{eff} からの E_{VS}^B の値の評価は、以下のように行われた。

ステージ δ'_3 後半のように空孔の易動度が十分に大きい

Fig. 10 Isothermal annealing curves in stage δ'_3 of a Au-0.01 at% Sb alloy quenched from 823 K. The effective migration energies obtained are listed in the figure.

温度域では、式(6-1)の動的平衡、すなわち次式(7)の関係は、実験温度の 573 K では焼鈍開始後 10^{-3} s 程度の極めて短い時間で達成される。

$$K_1 C_{VS} = K_2 C_V C_S \quad (7)$$

ここで、 C_V , C_S , C_{VS} はそれぞれ単一空孔(V), 溶質原子(S)および VS ペアの濃度である。この動的平衡条件のもとでは、次の解析解が導かれる。

$$C_V = C_V^0 \exp(-K_{\text{eff}} \cdot t) \quad (8)$$

ここで

$$K_{\text{eff}} = (K_1 K_4 + K_2 K_3 C_S) / (K_1 + K_2 C_S) \quad (9)$$

である。 C_V^0 は動的平衡条件が達成された時刻での V の濃度を表し、この時刻が焼鈍時間 $t = 0$ に相当する。式(8)と(9)から見かけの移動の活性化エネルギー E_{eff} は、VS と V の振動項の比を $f = \nu_{VS}^* / \nu_V^*$ とすれば、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} E_{\text{eff}} &= -\partial \ln K_{\text{eff}} / \partial (1/kT) \\ &= E_V^M - \frac{12C_S f E_0 \exp(G_0/kT)}{1 + 12C_S f \exp(G_0/kT)} \\ &\quad + \frac{12C_S E_{VS}^B \exp(G_{VS}^B/kT)}{1 + 12C_S \exp(G_{VS}^B/kT)} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで G は自由エネルギー、 E はエンタルピーを表し、 G_0 と E_0 は次式で与えられる。

$$G_0 = G_V^M - G_{VS}^M + G_{VS}^B \quad (11-1)$$

$$E_0 = E_V^M - E_{VS}^M + E_{VS}^B \quad (11-2)$$

実験的に求められた Fig.10 の結果は、式(10)において次の値の時に最も良く再現される。

$$E_{VS}^B = 0.43 \pm 0.05 \text{ eV} \quad (12)$$

$$f = 0.7 \cdot 10^{-3} \quad (13)$$

予想されたとおり、極めて大きい VS ペアの結合エネルギーが結論された。もう一つ注目されることは、式(13)における f の値が示しているように、VS ペアの移動の有効振動数 ν_{VS}^* が単一空孔のそれ ν_V^* に比べて異常に(3桁も)低いことである。このような異常な振動数は、ステージ δ_1 においても求められており(式(5)参照)、VS ペアの連続運動に固有な特徴である。

IV. 考 察

1. 空孔・溶質複合体 $V_i S_j$ の物性諸元と計算機シミュレーション

前節までに示したように、Sn や Sb などの多価元素を含む Au 稀薄合金においては、電気抵抗法による凍結空孔の等時焼鈍回復曲線は、純 Au のそれに比べると、驚くほど複雑な様相を呈する(Fig.2 参照)。しかも、Au-Sb 合金の回復曲線と Au-Sn 合金のそれとの間には、外見上の著しい相違にも拘らず、Au-Sb 合金に特有なステージ X を除けば、Table 1 に示すような各ステージの対応が良く成り立っている。また、Au-Sb 合金の各ステージの温度領域は、陽電子寿命測定 of の助けをもちりて、Table 2 のように区分された。

ここで最も特徴的なことは、Au-Sb 稀薄合金においても、Au-Sn 合金の場合と同じく、その強い結合のゆえに単一空孔(V)と溶質原子(S)とが解離することなく VS ペ

アとして連続運動を続け、凍結空孔の回復のはほぼ全過程(δ_1 から δ_3 まで)を律速していることである。この VS ペアの物性諸元である移動エネルギー E_{VS}^M や結合エネルギー E_{VS}^B および移動における振動項 ν_{VS}^* の評価は、ステージ δ_1 や δ_3 での等温焼鈍実験に基づいて行われた。

本節においては、今まで実験的に評価した諸元を用いて、Table 3 に示した空孔反応を利用して、反応速度論に基づく計算機シミュレーションを行い、実験からは直接求めることの困難な空孔・溶質複合体 $V_i S_j$ の物性諸元を評価する。このためには、急冷中や、急冷後の等時焼鈍、および急冷後の等温焼鈍過程における電気抵抗変化曲線を矛盾なく統一的に再現できるように $V_i S_j$ の諸元を設定し、計

Table 3 Vacancy reactions adopted for the computer simulation during quenching and on subsequent annealing.

V + V	$\rightleftharpoons V_2$
V + S	$\rightleftharpoons VS$
VS + S	$\rightleftharpoons VS_2$
V + VS	$\rightleftharpoons V_2S$
V ₂ + S	$\rightleftharpoons V_2S_2$
VS + VS	$\rightleftharpoons V_2S_2$
VS + VS ₂	$\rightleftharpoons V_2S_3$
VS + V ₂ S ₂	$\rightleftharpoons V_3S_3$
VS + V ₂ S ₃	$\rightleftharpoons V_3S_4$
VS + V ₃ S ₃	$\rightleftharpoons VS \text{ clusters}$
VS + V ₃ S ₄	$\rightleftharpoons VS \text{ clusters}$
	V $\rightarrow$ sinks
	V ₂ $\rightarrow$ sinks
	VS $\rightarrow$ sinks

Table 4 The set of parameters obtained from both experiments and computer simulations in the dilute Au-Sb alloy. Here, E^B (VS) is the binding energy between a vacancy and a solute atom, E^M (VS) is the migration energy of VS pair, E^B (VS+S) is the binding energy between a VS pair and a solute atom, etc...; A_i and A_i are the pre-exponential factor for each vacancy reaction; ρ (defect) is the resistivity contribution of the defect.

E^B (VS)	0.43 eV
E^M (VS)	0.59
E^B (VS+S)	0.17
E^B (VS+VS)	0.54
E^B (VS+VS ₂)	0.57
E^B (VS+V ₂ S ₂)	0.88
E^B (VS+V ₂ S ₃)	0.93
A_1 (VS+S $\rightarrow$ VS ₂)	28×10^9
A_1' (VS ₂ $\rightarrow$ VS+S)	14
A_2 (VS+VS $\rightarrow$ V ₂ S ₂)	22
A_2' (V ₂ S ₂ $\rightarrow$ VS+VS)	260
A_2 (VS+VS ₂ $\rightarrow$ V ₂ S ₃)	25
A_2' (V ₂ S ₃ $\rightarrow$ VS+VS ₂)	300
A_3 (VS+V ₂ S ₂ $\rightarrow$ V ₃ S ₃)	10
A_3' (V ₃ S ₃ $\rightarrow$ VS+V ₂ S ₂)	180
A_3 (VS+V ₂ S ₃ $\rightarrow$ V ₃ S ₄)	6
A_3' (V ₃ S ₄ $\rightarrow$ VS+V ₂ S ₃)	210
ρ (V)	$1.7 \times 10^{-8} \Omega\text{m/at\%}$
ρ (S)	6.8
ρ (VS)	7.5
ρ (VS ₂)	12.7
ρ (V ₂ S ₂)	12.5
ρ (V ₂ S ₃)	19.1
ρ (V ₃ S ₃)	17.3
ρ (V ₃ S ₄)	22.7

算機シミュレーションを実施した．このようにして求められた結果は、Table 4 に示すとおりである．この表には各種の空孔・溶質複合体 V_iS_j の諸元，すなわち結合エネルギーや移動エネルギー，反応速度係数および電気抵抗率への寄与などがすべて掲げている．ここで、 V_2S の諸元が示されていないのは、本研究の範囲内では V_2S の濃度は無視しうるほど小さいからである．

計算機シミュレーションの仕事は、まず急冷直後の各欠陥種の濃度を知ることである．その後、等時焼鈍あるいは等温焼鈍曲線が、空孔反応の連立微分方程式の数値解でシミュレートされる．ただし、急冷途中のように空孔反応の敏速な高温域では、計算の効率が悪いので、例えば式 (7) で表されるような動的平衡条件が達成されるとして、これらの条件のもとで連立微分方程式を解析的に一元化し、その数値解を求めた．動的平衡の条件で拘束した場合と、自由に解を求めた場合の計算結果は、拘束条件を与えた温度域が適切な場合には、完全に一致した．本研究では、急冷速度が $\beta = 5 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の場合、その温度域を 713 K 以上に設定した．

Fig. 11 には、上記の冷却速度で転位密度が $2 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ の場合、Au-0.05 at% Sb 合金を 873 K から急冷したときの、急冷の途中における各欠陥の濃度変化と、この急冷によって凍結される空孔・溶質複合体の濃度、すなわち焼鈍開始前の各欠陥の濃度が示されている．急冷前 (873 K) の縦軸の値は、その温度での熱平衡濃度である．VS の結合エネルギーが高いため、熱平衡状態でも全空孔量のうち 66% が溶質原子と結合して VS ペアとなっており、急冷直後には自由な空孔は殆ど存在しなくなる．すなわち凍結される欠陥の大部分は VS ペアであり、そのほかには、

Fig. 11 Computer calculation of the change in the defect concentration during quenching from 873 K. Here, α is the sink density and β is the cooling rate.

$VS+S \rightarrow VS_2$, $VS+VS \rightarrow V_2S_2$ の反応による少量の空孔・溶質複合体が含まれるのみである．

Fig. 12 には、Fig. 11 のようにして凍結された各欠陥の濃度を初期値とし、Table 4 のパラメーターを用いて等時焼鈍中の各欠陥種の濃度変化を計算した結果を示す．等時焼鈍により、比較的低温から空孔・溶質複合体が順次形成と分解とを繰り返し、Table 1 の反応に従って次第に高次の複合体が形成されていく様子がはっきりと示されている．Table 4 に掲げた諸値を用いれば、Fig. 13 に例示したように、白丸で示される等時焼鈍による電気抵抗変化が、ステージ X を除けば、実線で示すように計算機シミュレーションにより良く再現される．

Table 4 にあるように、Au-Sb 稀薄合金の場合 VS_2 以上の高次空孔・溶質複合体の電気抵抗寄与 $\rho(V_iS_j)$ は、つねに j 個分の溶質原子 S の電気抵抗寄与 $j \cdot \rho(S)$ よりも小さい．このことは、 $\rho(V_iS_j) \approx j \cdot \rho(S)$ である Au-Sn 合金の場合⁽¹⁾とは対照的であり、Au-Sb 合金における回復曲線が、Au-Sn 合金とは異なり、完全焼鈍のレベルを大きく下まわる (Fig. 2) 原因となっている．

Fig. 12 Computer calculation of the vacancy clustering process on isochronal annealing in a Au-0.05 at% Sb alloy quenched from 873 K. VS clusters denote V_iS_j ($i, j \geq 4$).

Fig. 13 Computer simulation of the resistivity change based on the vacancy clustering process on isochronal annealing (3 min/10 K) in a Au-0.05 at% Sb alloy quenched from 873 K. Open circles are the experimental data.

2. VS ペア運動の素過程

先に述べたように、稀薄 Au-Sb 合金の凍結空孔の回復過程を律速しているのは VS ペアの連続運動であるが、このペアは Au 中の単一空孔や複空孔に比べて著しく小さい移動エネルギーと振動数項を持つ。本節では、この VS ペア運動の素過程と低い振動数項の起源について考察を加える。

FCC 稀薄合金中の原子の拡散を記述する 5 ジャンプ頻度モデル⁽¹⁷⁾では、Fig. 14 に示されるように ω_1 は溶質原子に最近接した空孔が他の最近接位置へジャンプする頻度を示し、 ω_2 は空孔と溶質原子との直接の位置交換の頻度を示す。VS ペアが解離することなく長距離の移動をするためには、 ω_1 と ω_2 のジャンプが繰り返される必要がある。この VS ペアのジャンプ頻度 j_{VS} は、VS ペアの結合が強く、その解離が無視できる場合には、5 ジャンプ頻度モデルによる溶質原子の易動度 j_s と等置され、次式であらわされる。

$$j_{VS} = f_2 \cdot \omega_2 \quad (14)$$

f_2 は溶質拡散の相関係数であり、VS ペアの結合が極めて強いときには次式で近似される。

$$f_2 \approx \omega_1 / (\omega_1 + \omega_2) \quad (15)$$

平野らは⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、Au と同じ 1 価貴金属で溶質拡散の挙動に多くの類似性を有する Cu について、多価溶質元素である In, Sn の高温での溶質拡散の実験を行い、ジャンプ頻度比 ω_2/ω_1 の温度依存性を求めている。この結果を、低温部まで外挿すると、 $\omega_2 \gg \omega_1$ である。また、橋本らは、経験的 2 体間ポテンシャルを用いた格子振動数の局所的状態密度を計算し⁽²⁰⁾、Cu 中の ^{197}Au -空孔ペアの場合も低温で $\omega_2 \gg \omega_1$ となることを報告している。従って、Au-Sb 合金においても、本研究の実験温度範囲で $\omega_2 \gg \omega_1$ の関係の成り立つことが十分推測される。従って、式(14)、(15)より j_{VS} は ω_1 と等置され、次式を得る。

$$\nu_{VS}^* = \nu_1^*, E_{VS}^M = E_1 \quad (16)$$

ここで ν_1^* , E_1 は ω_1 のジャンプにかかわる有効振動数⁽¹⁰⁾および活性化エンタルピーである。このように VS ペアの運動は、溶質原子の周りを巡る ω_1 のジャンプによって律速されている。従って、式(4)および(5)に示された非常に低い活性化エネルギーと振動数とは、 ω_1 のジャンプに関するものであることがわかる。

VS ペアの運動において極めて特徴的なことは、移動エネルギーが非常に小さいこと(式(4)参照)の他に、その振動項が異常に低い値を持つこと(式(5)、(13)参照)である。

Fig. 14 Vacancy jumps ω_1 and ω_2 in the five frequency jump model of the fcc lattice. V and S denote a vacancy and a solute atom, respectively.

VS ペアの運動を律速する ω_1 ジャンプの有効振動数は、純 Au 中の空孔のジャンプにおける ω_0 に比べて 3 桁も小さい。一般に有効振動数 ν^* は、空孔と位置交換する原子が平衡位置にある時の、 N 原子からなる結晶における $3N$ 個の規準振動数 ν_j とジャンプの鞍点での $3N-1$ 個の規準振動数 ν_j' とを用いて次式で表される⁽¹⁰⁾ので、

$$\nu^* = \prod_{j=1}^{3N} \nu_j / \prod_{j=1}^{3N-1} \nu_j' \quad (17)$$

ν^* の値の異常を、 ν_j の寄与と ν_j' の寄与とに分けて考えることができる。このうち後者すなわち、鞍点での振動数は、溶質原子のサイズに依存することが予想される。ところが、溶質原子のサイズが大きく異なる Au-Ge 系(体積す法因子、 $\Omega_{SF}=+5.54\%$ ⁽²¹⁾)と Au-Sb 系($\Omega_{SF}=+34.62\%$ ⁽²¹⁾)の両者を比較しても、 ν^* の値には顕著な差は認められず⁽¹⁾、 ν^* の異常な値への式(17)の右辺の分母の寄与は小さいことが結論される。従って式(17)右辺の分子の項を考えてみる。この項を ω_1 と純 Au の ω_0 とで比較すると、その比は、純 Au を標準状態とした固溶による振動のエントロピー S_S と VS ペアの結合エントロピー S_{VS}^B を含む次式で与えられる。

$$\left(\prod_{j=1}^{3N} \nu_j \right)_{VS} / \left(\prod_{j=1}^{3N} \nu_j \right)_V = \exp [-(S_S - S_{VS}^B) / kT] \quad (18)$$

S_S は溶質原子の固溶に伴って格子振動数が減少する時に正の値をとる。一般的に S_S は、固溶エントロピーの理想溶体からの偏倚量、すなわち過剰固溶エントロピー ΔS_S^{XS} と等置される⁽²²⁾。この ΔS_S^{XS} の値は、熱力学的測定より Au 中の Sn については純 Au を標準状態として $2.4k$ であると報告されている⁽²³⁾。Au 中の Sb は Sn よりも弾性定数を大きく減少させるので⁽²⁴⁾、 S_S としては $2.4k$ 以上の値が予想される。一方、 S_{VS}^B は Al 稀薄合金の場合には小池ら⁽⁹⁾の凍結空孔量の詳細な解析によって、溶質原子の種類で異なるが、 $-2k \sim -5k$ の値が報告され、振動数の著しい低下が示唆されている。Au 稀薄合金の場合も、溶質原子が Sn の時には、 ^{119}Sn メスバウアー効果の測定により、単一溶質原子 S よりも VS ペアとなった方が S の局所的振動数は低下することが報告されている⁽²⁵⁾。このように、式(18)が $10^{-2} \sim 10^{-3}$ の小さい値をもつ可能性は十分ある。つまり、VS ペアが平衡位置に存在するときの振動数が、V のみが存在するときと比べて著しく低下していることが、VS ペア運動における極めて小さい振動数項 ν_{VS}^* の原因となっているものと思われる。

V. ま と め

Au 中の原子空孔と多価溶質元素である Ge, Sn および Sb とは極めて強い結合力をもつ。このため、これらの稀薄合金における凍結空孔の回復過程は、空孔と溶質原子が解離することなく連続運動する VS ペアの移動によって律速され、より高次の空孔・溶質複合体が次々と形成と分解とを繰り返すために、その回復曲線には特徴的な複数のステージが出現する。

これら一連の研究についての総括的な報告はすでになされているが⁽¹⁾、本研究では Au-Sb 合金について、空孔と

溶質との相互作用, 特に VS ペアの特徴と VS ペア運動に由来する空孔・溶質複合体の物性諸元について詳細に解析した。得られた主要な結果は以下のように要約される。

(1) Au-Sb 合金の電気抵抗回復曲線を, すでにその詳細が解明されている Au-Sn 合金のそれと比較すると, 外見上の著しい相違 (Fig. 2) にも拘らず, 453~573 K の温度領域にある異常なステージ X を除けば (Fig. 6 参照), 両者は類似の反応 (Table 1) で記述される。すなわち, 凍結空孔の回復過程は VS ペア運動に律速される。

(2) 電気抵抗率の異常な低下を特徴とするステージ X の本性は不明であるが, 溶質濃度が大きく急冷温度が高いほど, その出現は顕著となる (Fig. 3, Fig. 4)。ステージ X はおそらく, Au-Sb 系に特有な規則的配列と構造緩和を有する空孔・溶質複合体 V_iS_j ($i, j \geq 4$) の形成に伴う現象であろう。

(3) 回復過程の最後の温度領域であるステージ δ'_3 において顕著となる VS ペアの分解過程の解析から, VS ペアの結合エネルギーが 0.43 ± 0.05 eV と極めて大きいことが明らかにされた (式 (12))。

(4) このように空孔・溶質間の結合力が強いために, 回復過程が VS ペアの連続運動に律速されることが予想され, 実際にステージ δ_1 での等温焼鈍過程の解析によりこのことが実証され, VS ペアの移動エネルギーの値として 0.59 ± 0.02 eV が得られた (Fig. 7, Fig. 8, 式 (4))。

(5) VS ペアの連続運動の際にその振動項が, 単一空孔や複空孔に比べて 3 桁ほど低い異常な値をとることが見出された (式 (5), (13))。その主たる原因は, VS ペアが平衡位置に存在するときの結晶全体の規準振動数の積が, V のみが存在するときに比べて著しく小さいためであると結論された。また, 高温での拡散実験⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾や理論計算の結果⁽²⁰⁾を本実験の温度範囲に外挿すると, Au-Sb 合金の VS ペア運動の律速過程は, 5 ジャンプ頻度モデルにおける ω_1 ジャンプに相当することが結論された (式 (16))。

(6) 反応速度論に基づく回復過程の計算機シミュレーション (Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13) により, 実験からは直接求めることが困難である空孔・溶質複合体 V_iS_j に関する物性諸元, すなわち結合エネルギー, 電気抵抗寄与および移動に関わる振動数項などを評価した (Table 4)。

終わりに, 本研究の一部は文部省科学研究費の援助を得て行われたので謝意を表する。

文 献

- (1) J. Takamura: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Ed. by J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, (1982), 431.

- (2) K. Nakata, K. Ikeuchi, H. Hirano, K. Furukawa and J. Takamura: *Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*, Ed. by M. T. Robinson and F. W. Young Jr., ORNL, Oak Ridge, I, (1976), 622.
- (3) 仲田清智: 京都大学工学博士学位論文, (1979).
- (4) J. Bass: *Phys. Rev.*, **137**(1965), A765.
- (5) G. C. T. Liu, L. A. Girifalco and R. Maddin: *Phys. Status Solidi*, **31**(1969), 303.
- (6) Chr. Herzig and Th. Heumann: *Z. Naturforsch.*, **27a**(1972), 613 and 1109.
- (7) Y. Shirai, K. Nakata, N. Narita, K. Furukawa and J. Takamura: *Positron Annihilation*, Ed. by R. R. Hasiguti and K. Fujiwara, Japan Inst. Metals, Sendai, (1979), 209.
- (8) Y. Shirai, K. Furukawa, J. Takamura, W. Yamada and S. Iwata: *Appl. Phys.*, **A37**(1985), 65.
- (9) M. Koike, K. Furukawa, J. Takamura, H. Hira, N. Yamamoto and F. Nakamura: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Ed. by J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, (1982), 457.
- (10) G. H. Vineyard: *J. Phys. Chem. Sol.*, **3**(1957), 121.
- (11) Y. Shirai, T. Hamamoto, T. Takesita, K. Furukawa and J. Takamura: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Ed. by J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, (1982), 441.
- (12) P. Hautöjarvi, J. Heiniö, M. Manninen and R. Nieminen: *Phil. Mag.*, **35**(1977), 973.
- (13) 白井泰治: 京都大学工学博士学位論文, (1983).
- (14) J. Takamura, Y. Shirai, K. Furukawa and F. Nakamura: *J. Materials Science Forum*, **15-18**(1987), 809.
- (15) A. C. Damask and G. J. Dienes: *Point Defect in Metals*, Gordon and Breach, New York, (1963), 88.
- (16) K. P. Chik: *Vacancies and Interstitials in Metals*, Ed. by A. Seeger, D. Schmachter, W. Schilling and J. Diehl, North Holland, Amsterdam, (1969), 183.
- (17) 例えば A. D. LeClaire: *J. Nucl. Mater.*, **69 & 70**(1978), 70.
- (18) K. Hirano: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Ed. by J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, (1982), 541.
- (19) K. Hoshino, Y. Iijima and K. Hirano: *Acta Met.*, **30**(1982), 265.
- (20) M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto and M. Doyama: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Ed. by J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, (1982), 437.
- (21) H. W. King: *J. Mater. Science*, **1**(1966), 79.
- (22) R. A. Swalin: *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, New York, (1962), 132.
- (23) C. B. Alcock and K. T. Jacob: *Acta Met.*, **22**(1974), 539.
- (24) W. Köster: 日本金属学会会報, **10**(1971), 429.
- (25) I. Tanaka, S. Nasu, F. E. Fujita, F. Ambe, S. Ambe and T. Okada: *J. Materials Science Forum*, **15-18**(1987), 647.