金属の高純度化とその評価法

石川 幸雄* 三村 耕司* 一色 実**

1. はじめに

金属の高純度化や高純度金属を用いた研究では、試料の純度評価や、他の研究者の用いた試料の純度との比較が不可欠である。しかし金属の化学的純度は、分析に用いられた方法や分析の際に注目した不純物の種類によって大きく異なる可能性がある。したがって、異なる研究者・研究グループあるいはメーカーが報告した5ナイン(公称純度99.999%)や6ナイン(公称純度99.9999%)といった化学的純度を単純に比較することは極めて困難である。そこで以前から純度の指標として比較的測定が容易な残留抵抗比(室温の比抵抗を極低温の比抵抗で割ったもの)が用いられてきた。適切な注意を払って測定された残留抵抗比は、異なる研究者間のデータでも比較しうるものである。いくつかの高純度金属研究の解説⁽¹⁾⁻⁽³⁾でも、純度の指標として残留抵抗比を用いたり、残留抵抗比による純度評価の際に注意する点について述べられている。

ここでは、現状での主要な金属の高純度化の限界の目安としての残留抵抗比の報告例(最大値)についてその精製プロセスとともにまとめ、一般的に残留抵抗比の向上を妨げている要因について検討した。また、純度が高くなるほど残留抵抗比に及ぼす影響が大きくなると予想される種々の因子について検討し、残留抵抗比測定による純度評価の限界について検討した。

2. 主要な金属の残留抵抗比の報告例

温度 T における比抵抗 $\rho(T)$ は、次のように示される。

$$\rho(T) = \rho_{\text{imp}} + \rho_d + \rho_T \quad (1)$$

ρ_T は温度依存項で、フォノンによる散乱が支配的である。格子欠陥による散乱の項 ρ_d と固溶している不純物による散乱の項 ρ_{imp} はほとんど温度に依存しない。よく焼鈍した試料では、室温では $\rho(298 \text{ K}) \approx \rho_T$ で金属に固有の値となる。液体ヘリウム温度では ρ_T は無視しうほど小さく、またよく焼鈍した試料では $\rho_{\text{imp}} \gg \rho_d$ なので、 $\rho(4.2 \text{ K}) \approx \rho_{\text{imp}}$ となる。 ρ_{imp} は、固溶状態であれば不純物濃度にはほぼ比例して増加する(比例定数は元素ごとに異なる)。したがって、 $\rho(4.2 \text{ K})$ が小さいほど高純度であると考えられる。一般には、残留抵抗比 $RRR\{\rho(298 \text{ K})/\rho(4.2 \text{ K}) \approx R(298 \text{ K})/R(4.2 \text{ K})\}$ が純度の指標として用いられ、 RRR が大きいほど純度が高いと考えられる⁽⁴⁾。

表1に、主要な高純度金属の RRR の報告例を示す。ここでは化学的純度の指標としての RRR に興味があるため、精製プロセスや熱処理についても併記した。Cu, Ag, Pd などでは、内部酸化による RRR の見かけの増加を利用したものがある為、注意を要する。 RRR が 10^4 から 10^5 と大きい値が報告されているものもあれば、 10^2 から 10^3 程度の最高値しか得られていないものもある。 RRR の向上が困難な理由は、以下の3つに分類できる。

* 東北大学助手; 素材工学研究所 (〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 東北大学教授; 素材工学研究所

Preparation of High Purity Metals and Assessment of Their Purity; Yukio Ishikawa, Kouji Mimura, Minoru Isshiki (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Sendai)

Keywords: high purity metals, residual resistivity ratio, purification, electrical purity, chemical purity

1996年7月24日受理

表1 高純度金属の残留抵抗比(RRR)による純度評価報告例。

族	金属元素	$RRR_{4.2\text{K}}^{\text{a)}$	精製プロセス	文献
I b	Cu	36000(バルク値 ^{b)})	減圧水素雰囲気浮遊帯溶融精製	(5)
	Cu	40000(単 ^{c)} , 内部酸化)	酸化性雰囲気焼鈍(原料 RRR=約4000)	(6)
	Au	>10000		(7)
	Ag	7000	真空焼鈍	(8)
		10000(単, 内部酸化)	減圧酸素雰囲気焼鈍(原料 RRR=140)	(9)
II a	Mg	3200	昇華精製→帯溶融精製	(10)
	Ca	148	高純度酸化物の Al 還元(高真空中)→真空蒸留	(11)
	Sr	64	高純度酸化物の Al 還元(高真空中)→真空蒸留	(11)
	Ba	1100	高純度酸化物の Al 還元(高真空中)→真空蒸留	(11)
II b	Zn	50000(単)	水素雰囲気帯溶融精製→ブリッジマン法	(12)
	Zn	25600	真空蒸留→帯溶融精製	(13)
	Cd	41600(単)		(14)
III a	Y	1200	固相電解	(15)
	Nd	120($RRR_{1.2\text{K}}^{\text{d)}$)	固相電解	(16)
	La	260	固相電解	(17)
III b	Al	90000(単, 異 ^{e)} , バルク値)	三層電解→偏析法→帯溶融精製(刈り込み法)	(18)
	Ga	128000(単, 異, バルク値)		(19)
IV a	Ti	155	電気化学的・Ca ハライドフラックス脱酸	(20)
	Zr	600	電子ビーム浮遊帯溶融精製→固相電解	(21)
	Hf	15	ヨウ化物熱分解→アーク溶解→固相電解	(22)
IV b	Sn	68000(単, 異, バルク値)	帯溶融精製	(23)
	Pb	15900(バルク値)	帯溶融精製	(23)
V a	V	1880(H_c 以上で測定)	電解精製→アーク溶解→固相電解	(24)
	Nb	24500(同上)	電解精製→電子ビーム浮遊帯溶融精製→超高真空焼鈍	(25)
	Ta	8000(単, $RRR_{4.7\text{K}}$)	電子ビーム帯溶融精製→超高真空焼鈍	(26)
Va	Cr	667	浮遊帯溶融精製→水素焼鈍	(27)
	Cr	>700	固相精製(Zr 箔に包み真空焼鈍)	(28)
	Mo	9000(単)	電子ビーム帯溶融精製→減圧酸素雰囲気焼鈍→高真空焼鈍	(29)
	W	86000(単, 異)	電子ビーム帯溶融精製	(30)
VIII	Fe	20210(縦磁場印加, 0 K 外挿)	陰イオン交換→浮遊帯溶融精製→水素焼鈍	(31)
	Co	334	陰イオン交換→電解採取→浮遊帯溶融精製→水素焼鈍	(32)
	Ni	7000(単, 縦磁場印加)	陰イオン交換→電解採取→水素焼鈍→電子ビーム帯溶融	(33)
	Pt	5000		(34)
	Pd	>25000(0 K 外挿, バルク値, 内部酸化)	浮遊帯溶融精製(空气中)	(35)

a) $RRR = \rho(\text{室温}) / \rho(4.2\text{ K}) \approx R(\text{室温}) / R(4.2\text{ K})$

・室温値としては 273 K, 298 K, 300 K などの値が用いられているが, その違いによる RRR の変化は小さい。

・残留抵抗としては, 4.2 K の値以外にも, 4.2 K 前後や 0 K への外挿値が用いられる場合もある。

b) バルク値: 伝導電子の表面散乱の影響を考慮し, サイズ効果補正によりバルクに外挿した値。

c) 単: 単結晶試料。

d) 残留抵抗として $R(1.2\text{ K})$ を使用。

e) 異: 結晶方位による異方性がある。

(1) 侵入型に固溶する元素(O, C, N など)が問題になる場合

一般に侵入型に固溶した元素は単位濃度当たりの比抵抗増加率が高い。したがって, 侵入型元素の精製が困難で, かつ溶解度が大きい金属の場合, 高い残留抵抗比は得がたい傾向にある。例としては, IVa 族(Ti, Zr, Hf), V, Cr, 希土類金属などが挙げられる。通常侵入型元素の除去には, 超高真空や高純度水素といった雰囲気での溶解や加熱が用いられる。しかし, 熱力学的な理由で雰囲気による精製が困難な場合には, 固相電解, Cr の Zr 処理⁽²⁷⁾, Ti の Ca ハライドフラックス法⁽¹⁹⁾といった特殊な精製法の適用を考える必要がある。

(2) 化学的性質の類似した元素が問題になる場合

遷移金属(Fe, Co, Ni, Cr)や希土類元素が代表的である。

化学的性質が類似している金属の相互分離には, 化学的性質の差を広げるために化合物を経由して精製を行うことと, 精製効果の異なる複数の精製法を組合せて使用することが有効である。特に遷移金属に帯溶融精製法を用いる場合には, 分配係数が 1 に近い不純物をイオン交換法や溶媒抽出法で除いておくことが効果的である。希土類金属の相互分離には, 溶媒抽出やイオン交換が不可欠である。

(3) プロセス中の汚染が問題になる場合

化学的性質が類似している金属の精製のために化学的に活性な化合物を扱う場合, 金属に還元する段階での汚染に注意する必要がある。希土類元素は, 酸化物やフッ化物から還元する際に還元剤(例えば Ca: 表 1 参照)や容器からの汚染の可能性がある。一般に, 高純度の還元剤を準備するのは比較的困難であることが多い。

3. 不純物以外に残留抵抗比に影響する因子

(1) 残留抵抗比の測定条件

金属の物理的性質の影響で、電気的純度が実際の化学的純度より低くなることがある。鉄の残留抵抗比の評価条件による見掛けの限界値を図1に示す。鉄の場合には、化学的純度に対応した残留抵抗比を得るには縦磁場の印加による磁気抵抗の抑制が不可欠である。縦磁場の有無による比抵抗($RRR_{H,TK}$ と RRR_{TK})の差は、 RRR が500を越えると顕著になる⁽³⁶⁾。また、残留抵抗比が 10^4 程度になると、遷移金属のキャリア間の相互作用による散乱(T^2 に比例するため T^2 項と呼ばれている)の為に、4.2 K以下でも実測される比抵抗が温度に依存する⁽³¹⁾。 T^2 項の影響を除くためには、0 Kに外挿した残留抵抗比を純度の指標に用いる必要がある。鉄以外にも、Mn, Co, Ni, Y, Zr, Mo, Pd, Pt などについて T^2 項が存在すると報告されている⁽³⁷⁾。

鉄の最も高い残留抵抗比は多結晶で測定されたものであり、3.(2)項で後述する境界による散乱やいわゆるサイズ効果の補正は行われていない。 $RRR_{H,0K}$ が 2×10^4 を越えるような、現在よりも高純度の試料が得られた場合、化学的純度と残留抵抗比の対応が保証されていないことに留意する必要がある。

高純度電解鉄($RRR_{H,4.2K}$ が1200)では、化学分析値から見積もった残留抵抗比と実測値が対応していることが確かめられている⁽³⁸⁾。しかし、イオン交換-浮遊帯溶融法によって作成された高純度鉄($RRR_{H,4.2K}$ が8000以上)については、当時の極微量不純物に対する化学分析の精度や定量性が十分ではなかったため、化学的純度と残留抵抗比を比較することは困難であった。近年、より高感度で定量性に優れ、多元素同時分析が可能なグロー放電質量分析法が高純度材料の分析に用いられるようになってきた。そこで、イオン交換精製-電解採取法によって作成された市販公称5 n(公称純度99.999%)鉄を、水素中で5パスの後に真空中で5パスの浮遊帯溶融精製を行った試料⁽⁵⁾についてグロー放電質量分析を行った。得られた各不純物の化学分析値 C_i 値から、次式を

図1 鉄の残留抵抗比の測定条件による見掛けの限界。

用いて残留抵抗比の計算値 RRR_{cal} を見積もった。

$$RRR_{cal} = \rho(298\text{ K}) / \sum \Delta \rho_i C_i \quad (2)$$

$\rho(298\text{ K}) = 9.74 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ とし、単位濃度当たりの比抵抗増加 $\Delta \rho_i$ としてはArajsの実験値⁽³⁹⁾を用いた。また、実験値のない元素については $2p \Omega \cdot \text{mol ppm}$ を用いた。残留抵抗比 $RRR_{H,0K}$ および RRR_{cal} と不純物の総和(47元素)の関係を図2に示す⁽⁴⁰⁾。 $RRR_{H,0K}$ が 10^4 程度までは、残留抵抗比と化学的純度の対応がおおむね良好であることがわかる。

(2) 残留抵抗比による純度評価の限界

極低温では $\rho(4.2\text{ K}) \approx \rho_{imp}$ となるというのが、残留抵抗比が純度の指標として利用できる根拠であった。しかし極めて高純度となった場合には、従来通り $\rho_{imp} \gg \rho_d$ と考えて良い保証はない。そこで、 ρ_{imp} 以外に残留抵抗比に影響を及ぼしうる因子(ρ_T, ρ_d)について主として銅を例にとって検討してみる。

(i) 格子振動

まず始めに、教科書的には無視しうるといわれている式(1)の ρ_T が4.2 Kでどの程度の値なのかを見積もってみる。この値は純度にはほとんど影響されないの、残留抵抗比による純度評価の限界、およびその他の因子の影響の大きさの目安にできる。

自由電子モデルが良く成り立つ単純な金属では、式(1)の比抵抗の温度依存項 ρ_T は格子振動による散乱が支配的であり、よく知られているBloch-Grünisenの式で表すことができる⁽⁴¹⁾。

$$\rho_T = A (T/\theta_D)^5 \int_0^{(\theta_D/T)} x^5 dx / (e^x - 1) (1 - e^{-x}) \quad (3)$$

ここで、 θ_D および A はそれぞれデバイ温度および温度に依存しない材料定数。高温($T \gg \theta_D$)では、式(2)は

図2 鉄の $RRR_{H,0K}$ と、グロー放電質量分析法によって求められた総不純物量、および分析値から計算した残留抵抗比 RRR_{cal} との関係⁽³⁶⁾。

$$\rho_T = AT/4\theta_D \quad (4)$$

となるので、高温での比抵抗の実験値と式(3)を比較することにより定数 A を見積もることができる。式(2)の積分を数値積分することにより、各温度での ρ_T が得られる。また、 $T \ll \theta_D$ となるような低温であれば、式(2)は

$$\rho_T = 124.4A (T/\theta_D)^5 \quad (5)$$

となる。銅についてデバイ温度(343 K)を用いて、比抵抗の温度依存性値から銅について 4.2 K での比抵抗を試算すると、 $2.7 \times 10^{-15} \Omega \cdot m$ となる。また、文献(2)の公称純度 99.9999% の高純度銅の比抵抗の温度依存性のデータの低温部(20~60 K)を直線回帰して 4.2 K での比抵抗を見積もると、 $4.3 \times 10^{-15} \Omega \cdot m$ となり式(5)から得られた値と近いことがわかる。銅の室温(298 K)の比抵抗として金属データベースの値を用いて $1.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ とし、それぞれの方法で見積もった 4.2 K での比抵抗を残留抵抗比に換算すると、 $4 \sim 6 \times 10^6$ となる。このことから、概ね 10^5 以下の RRR であれば、式(1)の ρ_T は確かに無視し得ることがわかる。ただし、非常に高純度化の進んだ金属では 10^5 程度の RRR が報告されている。その場合には、式(1)の ρ_T を評価して、 $\rho(4.2 \text{ K})$ で純度評価が可能かどうか確認しなければならないことがわかる。

(ii) 点欠陥の影響

銅の場合、単一の空孔の 1 mol ppm 当たりの比抵抗の理論値は、 $1.5p \Omega \cdot m$ と報告されている⁽⁴²⁾。高純度銅の残留抵抗比測定⁽⁵⁾のための焼鈍に用いた温度 870 K での熱平衡の空孔(空孔の形成エネルギーから熱平衡の空孔濃度を見積もると、870 K で 1.7 mol ppm)がすべて急冷により凍結され、集合体を形成せずに存在したとすると、空孔による比抵抗増加分は $2.6p \Omega \cdot m$ となる。Cu の $\rho(298 \text{ K})$ は $1.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ なので、不純物が全くなくても空孔による比抵抗の為に RRR の最大値は 8×10^3 となってしまう。

実際には、急冷による空孔の凍結は意識的に行っても容易ではないので、残留抵抗比測定の為に熱処理を行った試料では、ほとんどの場合問題にはならないと思われる。ただし、侵入型に固溶する元素の影響を調べるために溶体化処理を行った場合には、比抵抗に及ぼす凍結空孔の影響も考慮にいれる必要があるかもしれない。

(iii) 転位(変形)による比抵抗増加

高純度銅を用いて、微小な曲げ変形によって転位を導入して実験的に求めた単位体積中単位長さの転位の比抵抗に対する寄与は、 $3 \times 10^{-25} \Omega \cdot m^3$ と報告されている⁽⁴³⁾。この値を用いて、高純度銅について転位による残留抵抗を試算した。焼鈍後の転位密度を高めに見積もって $10^{10} m^{-2}$ 程度としても、残留抵抗比の限界値に換算すると 6×10^6 となる。従来からいわれているように、よく焼鈍してあれば転位による比抵抗増加はほとんど問題にならないことがわかる。

(iv) 表面散乱(いわゆるサイズ効果)

表面散乱による比抵抗増加が無視できない場合には、残留

抵抗比が試料の直径に依存する、いわゆるサイズ効果を考慮する必要がある。表 1 にも、いくつかの元素でサイズ効果を補正した残留抵抗比(バルク値)が採用されている。銅の場合には、試料直径 d/mm の線材の残留抵抗比(RRR_w)とバルクの残留抵抗比(RRR_b)には、実験的に

$$(RRR_b)^{-1} = (RRR_w)^{-1} - 3.8 \times 10^{-5} (d/mm)^{-1} \quad (6)$$

という関係がある⁽⁴⁴⁾。この式は、サイズ効果の補正を行わない場合は、試料寸法に対して見かけの残留抵抗比の上限があることを示している。直径 0.5 mm の銅の場合は、 1.3×10^4 が見掛けの残留抵抗比の上限となる。

サイズ効果補正については、各金属で標準的な方法が確立しているわけではないので、 RRR のサイズ効果を補正した場合には、補正に用いた式を明記することが必要と思われる。

(v) 結晶粒界による散乱

粒界による比抵抗増加を考慮した時の 4.2 K での比抵抗は、全粒界面積を S_{gb} 、単位体積当たり単位面積の粒界による比抵抗増加(率)を ρ_{gb} とすると次のように表される。

$$\rho(4.2 \text{ K}) = \rho_{imp} + \rho_{gb} \cdot S_{gb}/V \quad (7)$$

Andrews ら⁽⁴⁵⁾は、平均粒径の異なる銅を用いて RRR と平均粒径の関係を調べ、 ρ_{gb} を求めた。この値($3 \times 10^{-16} \Omega \cdot m^2$)を用いて粒界による比抵抗増加を見積もってみる。全粒界面積 S_{gb} は、長さ 100 mm、直径 0.5 mm の試料が長手方向に平均 2 mm のバンブーストラクチャーの結晶粒組織を有していたとして概算した。 RRR の見掛けの最大値は、 1×10^5 となる。逆に RRR の実測値が 3.6×10^4 の場合に、同程度の粒界による比抵抗増加があったと仮定して粒界による比抵抗増加を差し引くと、 5.4×10^4 となる。この場合粒界による比抵抗増加は無視できない影響がある。 RRR の測定値が 1×10^4 の場合について同様の処理をしても、 RRR は 1.1×10^4 となるにすぎない。単位体積中の単位面積当たりの粒界の抵抗は、ほとんどの金属についての報告値が同じオーダーである⁽⁴⁶⁾ので、一般に RRR の測定値がおおむね 2×10^4 を越えるようになると、結晶粒界による比抵抗増加が無視できない大きさになると考えられる。ただし、粒界にもいろいろな構造のものがあるので、粒界による比抵抗増加分の補正を厳密に行うのはここで試算したほど単純ではないかもしれない。多結晶で測定した RRR の測定値が 2×10^4 より大きかった場合には、可能であれば単結晶でも RRR を測定するのが望ましい。

(vi) 方位依存性

対称性の低い金属の単結晶では、 RRR が方位によって異なる場合がある。また、立方晶系の Al でも RRR が 5×10^4 と高純度になると方位によって比抵抗に無視できない差が出るようになると報告されている⁽⁴⁷⁾。単結晶で RRR 測定により純度評価を行う場合は、試料の長手方向の方位も明記しておくことが望ましい。

以上のように、これまで良く焼鈍してあれば無視できると

図3 残留抵抗比に影響しうる因子と影響が出始める純度レベル(磁気抵抗は強磁性体の場合)。

考えられてきた不純物以外の格子欠陥による比抵抗でも、超高純度になると無視できなくなる可能性があることがわかる。どの程度の残留抵抗比になると、こういった因子の影響を考慮する必要があるのかを図3に示した。

4. ま と め

RRRを純度の指標として用いて、精製効果の評価とそれに基づく精製プロセスの改善を行うことにより、多くの金属で高純度化がなされてきた。しかし、従来以上の高純度の試料をRRRで評価する場合には、RRRと化学的純度がどの程度対応しているのかについて注意する必要がある。従来のRRRによる純度評価例には、熱履歴、焼鈍条件、試料寸法、単結晶・多結晶の区別、結晶粒径などについて示していない例も少なくなかった。これらの条件の影響は、高純度になるほど顕著になると予想される。個々の金属について、残留抵抗比による純度評価法の規格化・標準化が望まれる。

文 献

- (1) 高木清一：まてりあ，33(1994)，6.
- (2) 加藤正憲：まてりあ，33(1994)，74.
- (3) 小松伸也，池田勝彦：まてりあ，33(1994)，44.
- (4) たとえば日本金属学会編：金属物性基礎講座第4巻，金属電子論I，丸善，(1984)，p.115.
- (5) 石川幸雄，三村耕司，一色 実：東北大学素材工学研究所彙報，51(1995)，10.
- (6) Z. S. Basinski and J. S. Dugdale: Phys. Rev. B, 32(1985), 2149.
- (7) Ch. Buchal, R. M. Mueller, M. Kubota and F. Pobell: Physica, 108B(1981), 331.
- (8) J. F. Kos: Can. J. Phys., 51(1973), 1602.
- (9) A. C. Ehrlich and J. T. Schriempf: Solid State Commun., 14(1974), 469.
- (10) Th. Chaudron and G. Revel: Mét. Sci. Rev. Mét., 64(1967), 561.
- (11) J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, C. Probst, M. Schmidt and P.

- Schramel: J. Less-Common Metals, 81(1981), 15.
- (12) J. H. Wernick and E. E. Thomas: Trans. Met. Soc. AIME., 218(1960), 763.
- (13) 一色 実，富園孝夫，吉田友晶，大川敏彦，井垣謙三：日本金属学会誌，48(1984)，1176.
- (14) J. E. A. Anderson and C. M. Hurd: Phys. Rev. B, 12(1975), 501.
- (15) T. V. Nikoiforova and V. T. Volkov: J. Less-Common Metals, 115(1986), 91.
- (16) P. G. Mattocks, C. M. Muirhead and D. W. Jones: J. Less-Common Metals, 153(1977), 253.
- (17) P. H. Pan, D. K. Finnemore, A. J. Bevol, H. R. Shanks, B. J. Beaudry, F. A. Schmidt and G. C. Danielson: Phys. Rev. B, 21(1980), 2809.
- (18) E. Hashimoto and Y. Ueda: Mat. Trans., 35(1994), 262.
- (19) D. Novak, S. Meszaros, K. Vad and K. Botos: Z. Metallkde., 78(1987), 478.
- (20) M. Nakamura, T. H. Okabe, T. Oishi and K. Ono: Proc. Inter. Symp. Molten Salt Chemistry and Technology, (1993), 529.
- (21) R. H. Zee, G. J. C. Carpenter and F. A. Schmidt: Scr. Metall., 18(1984), 489.
- (22) O. N. Carlson, F. A. Schmidt and J. C. Sever: Met. Trans., 4(1973), 2407.
- (23) B. N. Aleksandrov and I. G. D'yakov: Sov. Phys. JETP., 16(1963), 603.
- (24) O. N. Carlson, F. A. Schmidt and D. G. Alexander: Met. Trans., 3(1972), 1279.
- (25) K. Schulze and M. Krehl: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 236(1985), 609.
- (26) R. Lachenmann and H. Schultz: Scr. Metall., 4(1970), 709.
- (27) M. Isshiki, K. Arakawa and K. Igaki: J. Less-Common Metals, 96(1984), 157.
- (28) S. Hirano, O. Yoshinari and M. Koiwa: J. Less-Common Metals, 113(1985), 17.
- (29) D. J. Capp, H. W. Evans and B. L. Eyre: J. Less-Common Metals, 40(1975), 9.
- (30) Von F. Dausinger: Phil. Mag., 37(1978), 819.
- (31) M. Isshiki and K. Igaki: Trans. JIM, 19(1978), 431.
- (32) M. Isshiki, Y. Fukuda and K. Igaki: J. Less-Common Metals, 105(1985), 211.
- (33) S. V. Plyushcheva, L. V. Malyarevich and C. V. Kopetskii: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Met., 6(1976), 27.
- (34) J. J. Martin, P. H. Sidles and G. C. Danielson: J. Appl. Phys., 38(1967), 3075.
- (35) N. B. Sandesara and J. J. Vuillemin: Met. Trans. B, 8(1977), 693.
- (36) S. Takaki and K. Igaki: Trans. JIM, 17(1976), 353.
- (37) P. L. Rossiter: The Electrical Resistivity of Metals and Alloys, Cambridge University Press, NY, (1991), 275.
- (38) 安彦兼次：まてりあ，33(1994)，11.
- (39) S. Araj: Phys. Stat. Sol., 33(1969), 731.
- (40) Y. Ishikawa, K. Mimura and M. Isshiki: unpublished work.
- (41) たとえば，日本金属学会編：金属物性基礎講座第4巻，金属電子論I，丸善，(1984) p.120.
- (42) たとえば，鈴木秀次：金属物理，3(1960)，101.
- (43) Z. S. Basinski and J. S. Dugdal: Phys. Rev. B, 32(1985), 2149.
- (44) K. Mimura, Y. Ishikawa and M. Isshiki: to be published in Mat. Sci. Eng., B.
- (45) P. V. Andrews, M. B. West and C. R. Robeson: Phil. Mag., 19(1969), 887.
- (46) 中道 功，紀 隆雄：日本金属学会会報，27(1988)，102.
- (47) 橋本英二，上田善武：まてりあ，33(1994)，58.