微粒子の格子振動の回折的研究

柏 瀬 和 司*

Yasuji KASHIWASE : Diffraction Studies on Lattice Vibration of Fine Particles

Diffraction studies on lattice vibration of fine particles of size less than a few hundred angstroms in diameter are recently developed. The experimental method on the basis of the diffraction theory and the results in X-ray diffraction are described in detail. From the X-ray diffraction experiment on the temperature dependence of the integrated intensity in the Debye-Scherrer rings, the X-ray Debye temperature $\theta_M = 156$ K has been obtained for the fine particles of silver, whose size was about 150 Å in diameter. The Debye temperature of the fine silver particles is much lower than that of the bulk silver crystal, i. e. $\theta_M = 212$ K. This fact leads to the conclusion that the softening of lattice vibration is observed in the fine silver particles. [J. Cryst. Soc. Japan 19, 12 (1977)].

1. 序 論

近年、固体表面への関心が高まり、格子振動についても、主としてバルクの結晶の平らな表面層に関する研究が理論と実験の両面からおこなわれている^{1,2)}。一方、金属微粒子の電子状態に関する久保理論をはじめとして、微粒子の結晶学的研究、磁性や電気伝導などの物性研究が我が国において活発に進められてきた³⁾。しかし、これら物性との関連においても基本的に重要な微粒子の表面の原子状態や格子振動に関する研究は最近いとぐちについたばかりである^{3,4)}。ここでは主として著者らの最近の成果について報告する。

バルクの結晶については平らな表面層の原子の熱振動の振幅は内部原子の振幅に比べて大きく、平均二乗振幅 $\langle u^2 \rangle$ にして2倍から5倍におよび、これが表面の面内かその法線方向かによって異なり、かつ表面がどの原子面に平行であるかによる。などの事実が数多くの簡単な構造の物質についての低速電子回折の実験的研究の結果として知られている^{1,2)}。 $\langle u^2 \rangle$ はデバイ温度 θ に関係している。次節の(4)と(8)式からわかるように近似的に $\langle u^2 \rangle \propto 1/\theta^2$ の関係にある。バルクの結晶の表面層のデバイ温度を θ_s 、バルクの結晶のデバイ温度を θ_B とすると、 θ_s と θ_B の比は $\sqrt{2}$ から $\sqrt{5}$ 程度になる。

粒径が100Å程度かそれ以下の微粒子になると格子振動はどのようなになるのかは極めて興味のある問題である。第1図は微粒子を球体と仮定してその構造を考えたものである。表面では、原子間の結合の手が内部のそれに比べて少ないから原子の結合が弱く、いわゆるソフト化していて、表面層の原子の熱振動の振幅が大きくなる。このとき、原子間力が短距離範囲でのみ作用するものであれば表面数層内原子の振幅のみが内部原子と異なるが、長距離範

* 名古屋大学 教養部

囲で作用するものであれば（金属では第10番目近接原子より遠方まで原子間力がおよぶという事実が知られている）内部と表面の違いはあまりなくて、全体がソフト化することが考えられる。ソフト化している部分が半径 R の球体のそとの厚さ ΔR の表面層以内だけであるとしても、粒径が $100\text{\AA}$ 以下になるとこの表面層に含まれる原子数の粒子内全原子数に対する比 $3\Delta R/(R+\Delta R)$ は数10%におよびソフト化は充分観測されると考えられる。その他に、表面が平らでなくてかなりの曲率をもってくるため、例えばエッジ・モードのようなものも生じるかも知れない。バルクの結晶の平らな表面層と比較して微粒子の表面または内部の原子の熱振動は相当に異なっているのではないかと考えられる。

こうした疑問に対する答を含んでいるような実験事実につぎのようなものがある。金属微粒子の融点はバルクの状態のときよりはるかに低いということが昔から知られている^{5,6)}。これは明らかに表面効果によるものと考えられる。最近では電気抵抗の試料温度依存性からもとめた銀微粒子のデバイ温度が粒径依存性をしめし、粒径約 $100\text{\AA}$ 程度の粒子のデバイ温度はバルクの銀結晶のデバイ温度に比較してずっと低いことが知られている⁷⁾。また、アルミニウム^{7,8,9)}、インジウム⁹⁾、鉛⁹⁾などの微粒子の超電導遷移温度 T_c が $100\text{\AA}$ 程度以下の粒径のときやはり粒径に依存して変わり、粒子の小さいほどデバイ温度の値が小さいとして説明されている。これらは電子の振舞い方の相違をみることにより間接的に格子振動のソフト化をみたものと考えられる。

微粒子の格子振動を最も直接的に実験で調べる方法は今のところX線回折によるデバイ・ワラー因子または温度因子の測定であろう。X線回折による温度因子またはデバイ温度の測定は数多くの物質について、または同一の物質について古くから繰返し詳しくなされてきた。しかし、粉末の試料として使われた微結晶粒子の径は数10ミクロンからせいぜい数ミクロンの大きさであった。粒径約 $100\text{\AA}$ 以下の微粒子について温度因子を調べた研究例は最近の数例^{10,11,12,13,14)}をのぞいてほとんどない。

電子回折でも支持膜上に真空蒸着してつくった粒径数 $10\text{\AA}$ の微粒子の中速電子回折のハロー図形の強度分布が写真法で測定されている。その結果 $\text{Cu}^{15)}$ 、 $\text{Ag}^{16)}$ 、 $\text{Co}^{17)}$ 、 $\delta\text{-Cr}^{18)}$ などにバルクの結晶の場合にみられない強度の異常が主に指数の低い反射に見出されている。これらの結果は静的な構造の乱れや温度因子の異常で、最近では双晶粒子¹⁹⁾の構造から説明されている。粒径数 $10\text{\AA}$ の微粒子からの低次の反射強度の異常が何によるのかという決定的な結論はまだ与えられていないと考えられる。低速電子回折を微粒子の格子振動研究に応用することは今のところ不可能に近い。

中性子散乱でも、最近、Pb や Ni などについて微粒子の格子振動²⁰⁾、微粒子表面の磁気モーメントの研究²¹⁾などがおこなわれているが、 $100\text{\AA}$ 程度の粒径のよくそろった微粒子を

第1図 白丸は原子、実線は結合の手をあらわす。微粒子を半径 $R + \Delta R$ の球、表面層の厚みを ΔR とすると、表面層と球体中の原子数の比は近似的に $3\Delta R/(R + \Delta R)$ となる

グラム単位の量必要とし、その試料調整に困難がある。

X線回折では、電子回折や中性子散乱でのような困難がない。著者らはX線回折法でデバイ・ワーラー因子、デバイ温度の測定をおこない金属微粒子の格子振動研究をはじめ、一応の成果をおさめた。

2. 回折による実験法

2-1 理論的基礎

単位胞に一個の原子しか含まない簡単な結晶の粉末試料に対して運動学的回折理論が適用できる場合には、デバイ・シェラー環にそった単位長さあたりの積分強度が

$$I = I_c e^{-2M} \quad (1)$$

とあらわされる。 I_c は原子の熱振動のない静的な構造をもつ粉末粒子からの散乱強度で、構造因子、吸収因子、分極因子、面頻度などを含んでいる。粒径が大きい場合と数10Å以下になった場合、X線回折法と電子回折法で I_c の表現は異なるが、ここではその詳しい説明を省略する。原子の熱振動の効果はデバイ・ワーラー因子 e^{-2M} に含まれている。原子の熱振動が調和振動で近似できるときには

$$M = \frac{1}{2} \ln(I_c/I) \quad (2)$$

$$= B \cdot (\sin \theta / \lambda)^2 \quad (3)$$

であらわされる。 B 因子は等方的な熱振動の近似で

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle / 3 \quad (4)$$

の形で原子の力学的平衡位置からの変位 u の二乗の平均値 $\langle u^2 \rangle$ を含んでいる。実験で B 因子を決める方法として次のような2通りの方法がある。

その(1)、試料温度は一定のままでいくつかの反射の積分強度を測定し $(\sin \theta / \lambda)^2$ に対して $\frac{1}{2} \ln(I_c/I_0)$ をプロットしたグラフの直線の勾配から B 因子の値または $\langle u^2 \rangle$ をもとめることができる。ここにあらわれた B 因子は絶対零度における零点エネルギーに関する部分 B_0 と温度に依存して変る部分 B_T の和で、 B_T は更に

$$B_T = \frac{6h^2}{mk_B} \frac{\phi(x)}{x\Theta_M} \quad (5)$$

$$\text{ここで } x = \Theta_M / T \quad (6)$$

$$\phi(x) = \frac{1}{2} \int_0^x \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi \quad (7)$$

によって、デバイ温度 Θ_M に関係づけられる。なお、 $T \geq \Theta_M$ で成り立つ高温極限近似 $\phi(x) \approx 1$ においては

$$B_T = \frac{6h^2}{mk_B} \frac{T}{\Theta_M^2} \quad (8)$$

となる。

その(2)、試料温度が T のときの積分反射強度を $I(T)$ とし、 Θ_M は温度によらない定数とすると

$$\frac{\ln(I(T)/I(T_0))}{2(\sin \theta / \lambda)^2} = \frac{6h^2}{mk_B} \frac{1}{\Theta_M} \left\{ \frac{\phi(x_0)}{x_0} - \frac{\phi(x)}{x} \right\} \quad (9)$$

となる。 $T \geq \Theta_M$ で適用できる高温極限近似

$$\frac{\ln(I(T)/I(T_0))}{2(\sin\theta/\lambda)^2} = \frac{6h^2}{mk_B} \cdot \frac{(T_0 - T)}{\Theta_M^2} \quad (10)$$

の成立する温度範囲においては、特定の反射について試料温度を変えて積分反射強度を測定し $\ln(I(T)/I(T_0))/2(\sin\theta/\lambda)^2$ を $T - T_0$ に対してプロットしたグラフの勾配からデバイ温度 Θ_M をもとめることができる。

実験で $\langle u^2 \rangle$ または Θ_M をもとめる2つの方法(1)と(2)についてのべたわけであるが、試料温度を変える実験(2)は少ない仮定のもとで Θ_M を直接もとめることができるのに対し、一定温度でいくつかの反射の強度測定をする方法(1)は I_0 中に構造因子、吸収の補正などをおして誤差が入りやすい。更に、熱振動の他に静的な構造の乱れの影響も B 因子の形で入り込むことがおこりうる。熱振動の効果を分離して調べる必要がある。このためには試料の温度を変える実験は不可欠である。しかし、両法を併用し、自己無撞着な Θ_M をもとめるのが最もよい。

2-2 実験法

電子回折の実験では、試料は下地薄膜上に真空中で蒸着し、粒径数 $10\text{\AA}$ のたがいに孤立した粒子からなる薄膜試料としてつくることができる。第2図は蒸着薄膜中に粒径数 $10\text{\AA}$ の粒子がたがいに孤立して分布している様子をしめす一例である¹⁸⁾。下地としては古くからフォームパールやカーボンが使用されていたが、最近はグラファイトやベリウム単結晶の薄膜を使用し、下地からの散乱を少なくするのに成功している。次にのべるガス蒸着法^{22), 23)}で作った微粒子を薄膜上に保持して試料とすることもできる。これらの粒子の粒径や外形および構造などは電子顕微鏡で直接観察することができる。こうした試料に加速電圧が数 10kV の電子線をあてるとハロー図形がえられる。これを写真にとって黒化度から強度分布をもとめる。試料温度の制御、精密な測定は困難なため温度測定の実験は一般には難しい。回折写真の黒化度の高精度の測定にはセクターの使用なども必要である。粒径が少し大きいと動力学的散乱も生じるなどの問題点もある。しかし試料は微量でよいから、粒径が極度に小さくて、よくそろった試料を作って調べるにはもってこいである。

第2図 グラファイト単結晶薄膜上に蒸着して作った粒径 $10\sim 30\text{\AA}$ のCr微粒子(文献(18)による)

X線回折の実験では、試料は少なくとも数ミリグラム程度は必要である。数 torr から数 10 torr の低圧の He や Ar の不活性気体中で試料を蒸発させると、数 $10\text{\AA}$ の半値幅をもつ粒径分布で、ほぼ大きさのそろった煤状の微粒子試料がえられる。これはガス蒸発法と呼ばれている。気体圧力などの蒸発の際の条件を調節することにより、粒径を数 $10\text{\AA}$ から $1000\text{\AA}$ 程度まで制御することができる。この試料を棒状や平板状にし、いわゆる粉末法でデバイ・シェラー環の積分強度を測定する。粒径は電子顕微鏡で直接観測する方法とデバイ・シェラー環の幅にシェラーの式などを適用して測定することができる。反射X線強度分布の測定は計

数管を使用し、入射X線強度をモニターしながら、ステップ・スキャン法で精密におこなうことができる。第3図は著者達が使用した試料支持台の周辺をしめしている。試料は(c)にしめすようなBe管に詰め込まれた。パッキング密度は20%程度であった。Be管はX線の吸収や散乱が小さく、熱伝導、電気伝導が優れていて丈夫で扱いやすいなどの特長をもっている。また、通常の平板法に比べて試料が僅少ですむ。この試料棒をクライオスタットに(a)のように設置された真空中の試料台にとりつけた。液体窒素とヒ

ーターを使用し液体窒素温度から室温までの任意の一定温度に試料の温度制御ができるようにした。液体窒素の代わりに水を入れ装置を冷却しながらヒーターで試料温度を100°C近くまで加熱することもできる。温度の測定は熱電対でおこなった。このように試料温度を主として室温以下に設定するようにしたのは、高温に加熱すると微粒子同志の融合が起こって粒径が大きくなってしまう恐れがあること、高温になると調和振動の近似があやしくなって取扱いが面倒になる恐れのあること、加熱するよりは冷却した方が反射強度が増大すること、温度散漫散乱も減少すること等の理由によるものであった。

3. 実験結果

著者ら¹⁰⁾は電子回折とX線回折を併用し、粒径が数10Åから1000Å程度までの室温の微粒子について、積分反射強度の散乱角依存性からB因子の値をもとめ、Bの値の粒径依存性を調べた。第4図で、●印(実線(a))はフォームバル上に真空蒸着してつくった粒径20~50Åの銀微粒子の電子回折像から得た結果をしめしている。また▲印(実線(b))と○印(実線(c))はガス蒸発法でつくった粒径200~300Åと約1000Åの銀微粒子についてのX線回折の実験結果をあらわしている。測定した反射は低次側から111, 200, 220, 311, 222である。図中の実線(a), (b), (c)の勾配か

第4図 試料は室温の銀粒子。グラフ(a), (b), (c)の試料の粒径はそれぞれ20~50Å, 200~300Å, 約1000Å

第5図 試料は室温の δ -クロム. グラフ (a), (b) の試料の粒径はそれぞれ $10\sim 30\text{\AA}$ と約 $1000\text{\AA}$

ら求めた B 因子の値はそれぞれ $3.5\text{\AA}^2$, $1.4\text{\AA}^2$, と $1.1\text{\AA}^2$ で B 因子は明らかに粒径依存性を示していることがわかる. 第5図では, ●印(実線(a))はグラファイト単結晶薄膜上に真空蒸着して作った粒径 $10\sim 30\text{\AA}$ 程度の δ -クロム(第2図参照)の電子回折像から得られた結果を示している. ○印(実線(b))は15torrのアルゴン気体中で作った粒径約 $1000\text{\AA}$ の δ -クロムのX線回折実験の結果をあらわしている. 測定した反射は低次側から200, 211, 320, 321, 421である. 直線(a)と(b)からもとめた B 因子の値はそれぞれ $1.8\text{\AA}^2$ と $0.37\text{\AA}^2$ で, 異常に大きな粒径依存性を示している.

以上の結果は, 物質によらず, 粒径が小さくなる程, 特に粒径が $100\text{\AA}$ 以下になると目立って, $\langle u^2 \rangle$ が大きくなる傾向をはっきり示している. しかし $\langle u^2 \rangle$ または B 因子にきくのは熱振動だけと限らず, 静的な構造のみだれ, 歪みなどの影響もありうる. 試料温度を変える実験で熱振動による部分だけ分離できるはずであるが, 特に興味深い粒径数 $10\text{\AA}$ の試料については電子回折に特有な実験上の困難により, それをおこなっていない.

著者らは銀についてX線回折で試料温度を変えた実験をおこなって更にこの点を詳しく調べてみた. 用いた試料は約8torrのHe気体中で作った銀微粒子で, 第6図の電子顕微鏡写真にみられる試料である. 写真を参照すると, 大多数は晶癖または外形が不明瞭な円形または楕円形に近い粒子として観察される. また, 内部に特有な模様をもち六角形をしていて, いわゆる多重双晶粒子²⁴⁾と呼ばれているものもみられる. この試料は第7図のような粒径分布をしていて, 平均粒径は約 $150\text{\AA}$ である. この大きさはシェラーの式を回折線の幅に適用してもとめた値とよく一致している. この試料にZr-Yバランスド・フィルター法を用い M_0

第6図 X線回折実験に用いた銀微粒子の電子顕微鏡像

第7図 試料銀微粒子の粒径分布. N は粒子数に相当するが $150\text{\AA}$ の粒子数を100に規格化してある

K α X線をあて、シンチレーション計数管で回折線の強度分布の精密測定をおこなった。試料温度を変えて反射強度測定を繰り返し、積分反射強度の温度依存性を調べた。

第8図は220反射強度についてステップ・スキャン法で強度分布を測定した典型的な例を示している。試料温度が104Kと294Kでは明らかに積分強度の大きな変化が観察できる。ピークの高さとともにピークの位置の移動もみられる。1点の測定時間は計数5000個に対し約15分以上であった。

第8図 220 反射の強度分布。●印と○印は試料の温度がそれぞれ104 K と 294 K で Zr フィルターを使用した場合
1点の測定時間は計数5000個に対し約15分以上であった。

第9図は、試料温度を室温 T_0 と、ここから約 100K おきに低温側に2点、高温側に1点とって、その近辺の温度で220反射の積分強度を測定した結果を示している。実線は丸や三角印等の実験のプロットに最もよくあうように最小自乗法で求めた直線である。この勾配を(10)式に入れてもとめたデバイ温度 θ_M の値は $156 \pm 3K$ であった。破線はバルクの銀について知られている θ_M の値 212K を(10)式に入れて計算して画いたものである。この図からも粒径 $150\text{\AA}$ の銀粒子の格子振動の様子がバルクの銀に比べて明瞭に異なることがわかる。

第10図は、前図の試料と同一の試料について、

第9図 220 反射の積分強度の温度変化。 T_0 は室温、実線は実験値(○印, △印…等)をもとに最小自乗法で求めた直線、破線はバルクのデバイ温度 $\theta_M = 212K$ を用いて計算から求めたもの

第10図 積分反射強度の角度依存性。○印と●印はそれぞれ試料温度が291Kと109Kの場合の実験値。破線(b)と(d)はバルクのデバイ温度 $\theta_M = 212K$ を用い、試料温度がそれぞれ291Kと109Kとした場合の計算でもとめたもの

試料温度を一定にしておいて、111から420までの7つの反射の積分強度を測定し、それらの散乱角依存性を調べたものである。○印と●印は試料温度がそれぞれ291Kと109Kのときの実験値をあらわしている。実線(a)と(c)はそれぞれ最小自乗法を用いて求めた直線である。これらの二つの直線の勾配から求めたデバイ温度 θ_M の値は 161 ± 7 Kで前図からもとめた θ_M の値と実験誤差の範囲内でよく一致している。図中の破線は(8)式にバルクの銀のデバイ温度 $\theta_M=212$ Kを用いて計算から求めたもので(b)と(d)の温度はそれぞれ(a)と(c)の試料温度と同じ場合である。

4. 結論と討論

粒径が約150Åの銀微粒子のデバイ温度 θ_M として156Kの値が得られた。この値はバルクの銀の場合の θ_M の値212Kに比べて著しく小さい。原子の熱振動の二乗振幅の平均値 $\langle u^2 \rangle$ にして、この微粒子ではバルクの内部原子のそれと比較し約2倍の大きさをもつことになる。また、この大きさはバルクの結晶の平らな表面層の原子の $\langle u^2 \rangle$ の値に近い。X線回折で求めた $\langle u^2 \rangle$ が粒子内原子全体に対する平均値であることを考慮すると、この大きさの銀粒子の格子振動はバルクの表面層の格子振動とかなり異なっていて、粒子全体にソフト化が及んでいることが推測される。

第9図と第10図において実験値のプロットが調和近似の仮定にもとづく理論直線にかなりよく乗っていることをみると、この粒径の銀微粒子の格子振動は100K~400Kの温度では調和的であるといえる。結晶表面では原子間力是非調和的であると考えられるので微粒子になると非調和性が顕著にきいてきそうである。粒径150Å程度の銀粒子の格子振動が意外と調和的であるのは、試料温度が高くないこと、粒径も充分小さいとはいえないためではないかと考えられる。同じ銀微粒子でももっと温度が高くなった場合、粒径がずっと小さくなった場合に非調和性が顕著になることが予想される。非調和効果を取り入れた理論的取扱いはいろいろあり、実験的な研究も最近さかんにおこなわれている。非調和効果を現象論的に導入する一方法としてデバイパラメータ $B(T)$ の式に温度に依存して変わるデバイ温度 $\theta_M(T)$ を用いることがある。このとき第(8)式は

$$\frac{\ln[I(T)/I(T_0)]}{2(\sin\theta/\lambda)^2} = \frac{6h^2}{mk_B} \left(\frac{\phi(x_0)}{x_0\theta_M(T_0)} - \frac{\phi(x)}{x\theta_M(T)} \right)$$

となる。この式から $\theta_M(T)$ を決めるのは簡単でないが、これを決めるのも今後の課題の一つであろう。

微粒子の結晶格子の静的歪み、原子配列の乱れに関する事項は明らかでない。試料中にかなりの多重双晶粒子がみられ、銀微粒子はスタッキング・フォルトをもつことが知られている。第10図で、試料温度が室温の場合には実験値の直線からのはずれが少ないのに、低温では実験値が直線から大きくはずれているのがみられる。これは低温になると熱振動より静的構造の乱れの影響が大きく現われているものと考えられる。これらの点を詳しく調べる仕事が今後の課題として残されている。

粒径が小さい方の限界に近づいた場合の格子振動は極めて興味深い問題であるし、粒径が100Å程度からその小さい限界あたりまでの間、格子振動はどう変わってくるのか、また各原子が、金属結合でなくて共有結合、ファンデアワールスカによる結合、イオン結合などで結合しているような結晶の微粒子の格子振動はどう異なるのかなど問題は多く、微粒子の格子振動研究はその緒についたばかりである。

参 考 文 献

- 1) A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova : Solid State Physics, Supplement **3**, 595, Academic Press (1971)
- 2) S. G. Davison : Progress in Surface Science **4**, 213, Pergamon Press (1974)
- 3) 「超微粒子」固体物理, 別冊特集号, アグネ技術センター (1975)
- 4) 「微粒子表面の原子状態」物性研だより **15**, 第3号, 26 (1975)
- 5) M. Takagi : J. Phys. Soc. Japan **9**, 359 (1954)
- 6) R. P. Berman and A. E. Curzon : Canad. J. Phys. **52**, 923 (1974)
- 7) T. Fujita, K. Ohsima and T. Kuroishi : J. Phys. Japan **40**, 90 (1976)
- 8) S. Matsuo, H. Sugiyama and S. Noguchi : J. Low. Temp. Phys. **15**, 481 (1974)
- 9) S. Matsuo, H. Miyata and S. Noguchi : Japan J. Appl. Phys. **13**, 351 (1974)
- 10) Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma and K. Kimoto : J. Phys. Soc. Japan **38**, 899(1975)
- 11) Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma and K. Kimoto : Jurnal de Physique to be published
- 12) 柏瀬和司 : 固体物理, 別冊特集号, 29, アグネ技術センター (1975)
- 13) 原田仁平 : 固体物理, 別冊特集号, 31, アグネ技術センター (1975)
- 14) J. Harada, S. Yao and A. Ichimiya : Acta crystallogr. **A31**, part S3, 204 (1975)
- 15) L. H. Germer and A. H. White : Phys. Rev. **60**, 447 (1941)
- 16) K. Kimoto : J. Phys. Soc. Japan **8**, 762 (1953)
- 17) H. Morimoto and H. Sakata : J. Phys. Soc. Japan **17**, 136 (1962)
- 18) K. Kimoto and I. Nishida : Thin Solid Film **17**, 49 (1973)
- 19) D. Watanabe and R. Miida : Japan J. Appl. Phys. **11**, 296 (1972)
- 20) 浜口, 坂本, 本橋, 浅田, 坂本, 戸谷 : 日本原子力研究所研究報告, JAERI-M5266 (1974)
- 21) M. Sato and K. Hirakawa : J. Phys. Soc. Japan **39**, 1467 (1975)
- 22) K. Kimoto Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda : Japan J. Appl. Phys. **2**, 702 (1963)
- 23) K. Kimoto and I. Nishida : Japan J. Appl. Phys. **6**, 1047 (1967)
- 24) S. Ino : J. Phys. Soc. Japan **21**, 346 (1966)