炭素の電子物性研究50年史 —その1—

Studies on Electronic Properties of Carbon Materials
in the Last Half Century. Part I

都竹 卓郎

Takuro Tsuzuku

1. 序 章

炭素は20世紀前半の近代物理学の形成過程で節目となった幾つかの重要な実験, 例えばEdison-Richardson効果, Debye-Scherrer回折環, Compton効果等の発見にそれぞれユニークな役割を果たして来た。第2次大戦末期の中性子緩速による核分裂連鎖反応の達成(原子力の解放)はこのような道のりのいわばゴールに当たるもので, これを契機として, 米国を初め先進諸国で公的研究資金が炭素科学の各分野に広く継続的に投入されたことが, 世紀後半における物性研究のめざましい発展の導因となったのである。

ところで, 固体内電子の定常状態は一般に格子周期で変調された波(Bloch波)として表されるから, バンド構造の解明にはまずその結晶構造と電子配置をきちんと把握する必要がある。炭素の代表的結晶相である黒鉛のBernal構造(六方晶)は1924年にいち早く確定されたが, さらにその六方網面の積層不整に相当する菱面体晶がX線¹⁾および電子回折²⁾によって発見されたのはずっとおそく, 1940年代に入ってからである。

これらの知識をもとに, まず単一六方網面(2次元黒鉛)の π バンドに対する理論が1947年Wallace³⁾によって提示された。これはいわゆる「強い束縛」近似に準拠する本格的なバンド計算の初めての成功例として, 当時多大の注目を集めた論文である。一方, Coulsonら^{4), 5)}は黒鉛を芳香族の縮合が極限まで進んだ巨大平面分子とみなし, 原子軌道波動関数を1次結合(LCAO)する方法で計算を行った。両者は実質的に同じもので, 価電子バンド(π^+)と伝導バンド(π^-)の上下端が互いに相接した, いわ

ゆる零ギャップ半導体になるという結果もよく一致している。

2次元黒鉛の単位胞には2個の炭素原子が収納され, π 電子は六角形の第1 Brillouin zoneをちょうど埋めつくす勘定になるので, zoneの隅を原点として波数(k)とエネルギー(E)を表示すると, 分散関係と状態密度(N_0)分布は次式で与えられる。

$$E = \pm \sqrt{3}/2 \gamma_0 a k \quad (1)$$

$$N_0(E) = 8|E|/3\pi\gamma_0^2 a^2 \quad (2)$$

ここに a は単位格子寸法, γ_0 は隣接原子の π 軌道間の共鳴積分(相互作用エネルギー)である。もっとも, このような線形近似が成り立つのは $k \cdot p$ 摂動が通用する小さい k の領域(バンド端付近)だけであり, さらに深い準位や σ バンドも含めた幅広い計算がなされたのは1950年代半ば以降のことである^{6), 7)}。

Fig.1に全エネルギー領域にわたる状態分布の概略を示す。 E_F はFermi準位を表す。上下端を互いに接する二つの π バンドはそれぞれ結合, 反結合状態に在る σ^+ , σ^- バンドと数eVの幅で重なり, 後者を隔てるギャップは面内結合の解離エネルギーの2倍~6eVに相当する。3次元

Fig.1 A sketch of the state distribution on the energy bands of graphite

黒鉛では面間相互作用により π バンド端はわずかに重なり合うが、せいぜい0.04eV程度であり、この図の横軸のスケールでは無視出来る。このような分布を裏打ちする軟X線スペクトルの観測はWallace, Coulsonらの理論よりかなり早く1940年に行われている^{8),9)}。これは後に述べるGanglui-Krishnan¹⁰⁾の反磁性帯磁率の測定がやはり戦時中の1941年であったことと共に、炭素の物性研究の前史を彩る重要な業績である。

この解説では上に述べた世紀前半の萌芽期から50-60年代の開花期、70年代以降の結実期に至る電子物性研究の流れを、up-to-dateな問題との関連も意識しながら概観する。炭素の面白さは化学組成は単一でありながら凝集様式が多形で、次々と新しい粧いを凝らした役者が花道に登場し、舞台をにぎわしてくれることに在った。そういうdynamicalな流れがこの先もずっと続いてゆくとすれば、温故知新ということわざ通り、このようなoldtimerの思い出話も若い人たちの勉強の何がしかの糧となるかも知れない。

2. 黒鉛化過程の電子論: Buffalo Groupの研究

このような気運の高まりの中で、1950年代初めから実験面での研究に先鞭をつけたのはMrozowskiを指導者とするBuffalo Groupであった。彼らの研究の特色は、良質な試料の入手が総じて困難な黒鉛単結晶にはこだわらず、市販のprecursorから工業生産と類似の手法で調製出来る一般炭素材料の電子物性を広く観測し、その炭素化、黒鉛化過程における電子構造の推移をWallace流のバンド描像のことで至極明快に説明したことである。Mrozowski門下のCarbon Doctor第1号であるKmetokoらが測定した軟質炭素材料の常温Hall係数(R_H)と電気比抵抗(ρ_0)の熱処理温度(HTT)依存をFig.2およびFig.3にそれぞれ示す¹¹⁾。

HTTが1000℃以下の試料は有機半導体の部類に属し、芳香族面の周縁からHやO等の不純物が熱分解で脱離して不飽和の σ 結合を残す。その個所に π 電子がトラップされてイオン化電子対を形成すると、同数の正孔が価電子バンドに生じ R_H は正となる。1000℃を越すとトラップがさらに増えるためにFermi準位はバンド内に深く沈み、キャリアは電子となって R_H の符号を負に変える。HTT>1400℃では不純物の逸出は止み、分子は結晶子の形になって成長する。そのため周縁の σ トラップ数は減少に転じ、Fermi準位はバンド端に近接して再び正孔を生じ R_H の符号も正にもどる。この段階の試料はいわゆる乱層構造を呈し、Wallaceの2次元バンド模型にはほぼ適応する系とみなされる。

次に、Hall係数の絶対値はキャリア密度に反比例する

Fig.2 Hall coefficient for a soft carbon as a function of heat treatment temperature.

Fig.3 Electrical resistivity of a soft carbon at room temperature as a function of heat treatment temperature.

から、HTT~2200℃の正ピークは正孔数の最小値、すなわちFermi準位がバンド端近辺まで昇りきった状態に対応する。それ以上のHTT領域では、3次元的積層秩序の発生に伴う面間相互作用によって、二つの π バンドの上

下端が重なりはじめ、伝導電子が供給されてHall係数の符号も最終的に正から負に転ずる。同様なHTT依存は当然熱電能にも現れるが、実はその測定を担当したCarbon Doctor第2号のLoebnerが起電力の符号をとり違えて報告したため話が全くあべこべになり、御大Mrozowskiは論文発表後に伝導バンドを価電子バンドに、電子を正孔に、ドナーをアクセプターに変更という大変なErrataを出す羽目になってしまった¹²⁾。Loebner自身がえらく向う意気の強い男であっただけに、いささか滑稽な感じもあり、忘れたがたい裏話である。

電気比抵抗については、まずHTT~1000℃までの急速な変化は絶縁体から導体への遷移に相当し、その後なだらかに2200℃付近まで続く平坦部分は結晶子寸法(L_a)の増加に伴う σ トラップ数(=正孔数)の減少とキャリアの平均自由行程 $\Lambda=L_a$ の増大とが互いに相殺する効果に、また最後の2200~3000℃間での再低下は3次元黒鉛構造の完成にそれぞれ帰せられる。さらにこの種の試料の場合、抵抗の測定温度依存は室温以下で見掛け上半導体型(勾配が負)になるが、これもFermi準位がバンド端に近いためキャリア数が昇温と共に増加する一方、散乱確率はフォノン散乱が境界散乱に優先する温度に達するまで $\Lambda=L_a$ で一定に保たれることとの複合効果として同じ描像で円滑に説明された。

このモデルは非常に広範囲の炭素材料の様々な電子物性を包括的に記述でき、現在もなお一つの指導原理としての命脈を保っている重要な概念であるが、一さい問題がないわけではない。例えば、ここでキャリアの平均自由行程を与える乱層構造炭素の L_a はX線回折によればたかだか $\sim 10^2 \text{Å}$ 台で、電子のFermi波長をきちんと収め切れるかどうか疑わしい。あるいは、境界散乱の緩和時間 τ がきわめて短くエネルギーの不確定 $\Delta E \sim \hbar/\tau$ がバンド幅に近づくため、輸送方程式を緩和時間近似で解くことが困難になるといってもよい。同様な困難は反磁性帯磁率にも在り、HTTの上昇と共に有機化合物のLondon反磁性程度の低いレベル($\sim 10^{-6} \text{emu/g}$)から、それより1桁近く大きい黒鉛の伝導電子のLandau反磁性に移行してゆくが、後者が達成され以後飽和してしまう最低のHTTは $\sim 2200^\circ\text{C}$ 、 $L_a \sim 150 \text{Å}$ 程度である。これはkOe台の磁場存在下におけるキャリアの周回運動の古典半径よりずっと小さく、そのような寸法の結晶内でLandau反磁性のもととなる軌道量子化がまともに起こり得るかという疑念が生ずる。

この問題と関連して、Mrozowski-Chabarski¹³⁾によって測定された磁気抵抗($\Delta\rho/\rho_0$)のHTT依存をFig.4に示す。試料は電極用の軟質炭素、Fig.2のHall係数のそれと同一ではないが同種の素材であり、おおむね対応する関係に

Fig.4 Magnetoresistance of a soft carbon at 78K and 300K as a function of heat treatment temperature; the magnetic field intensity is 6.5 kOe.

在るとみなしてよい。測定温度は78Kおよび300K、磁場の強さは6.5kOeである。この図の横軸は下にHTT、上にX線回折で評価された L_a が記されている。磁気抵抗はLorentz力による電流経路の屈曲が原因で起きる現象だから、単一キャリア系ではHall電圧が屈曲を押しもどして $\Delta\rho/\rho_0 = 0$ となるが、電子と正孔をほぼ同数含む系ではHall電圧がほとんど生ぜず抵抗が非常に大きくなる。従ってHTT~2200℃以上の領域でみられる単調増加傾向は、黒鉛構造の形成と共にFermi準位が上下バンドの重なり領域の中央付近に迫り、電子数と正孔数の均衡がとれてゆく過程に相当する。

これに対して、HTT~2200℃以下、結晶子径80~250Åの領域で現れる負の磁気抵抗は通常の伝導理論の枠組み内ではどうにも説明がつかず、後に半導体の不純物伝導で同じ現象が見つかるまでは、炭素に特有のバズルであった。このようにHall効果、熱電気効果、反磁性等では何とか成功を収めたバンド描像が、磁気抵抗についてはほころびを来たしたのは先に述べたバンド理論の適用条件に関する懸念とおそらく密接に関連している。炭素材料は固体物理で一般に扱われる他の物質に比べると構造の完全性が格段に低く、多結晶黒鉛の類でも物性値が単結晶のそれを方位平均したものとは必ずしも一致しない。その意味ではむしろ「高密度欠陥固体」(highly defective

solid) とでも呼ぶべき別個の系とみなした方がよく、物性全般に一貫した説明を与えるには在来手法にとられない新しいアプローチが必要となろう。

ついでながら、負の磁気抵抗はFig.4に示される狭いHTT領域の材料にとどまらず、より低温度、より低磁場の下ではもっと結晶性の高い試料にも現れる、たとえばX線回折で明らかに3次元積層秩序を示す多結晶黒鉛でも4.2K, 1kOe以下での磁気抵抗は負となることが後に確認され¹⁴⁾、この異常が炭素の構造そのものに深く根ざした基本的な性質であることが示された。(ただし、単結晶黒鉛またはそれに準ずる高い完全性を持つ試料では終始 $\Delta\rho/\rho_0 > 0$ となる)。

3. 黒鉛単結晶の電子構造の研究: 1950年代

3.1 大きな反磁性とバンド構造

黒鉛単結晶の固有の性状をみきわめることは、十分な寸法と完全性を兼ね備えた試料の入手が困難なため現在でもなかなか容易でないが、Ganguli-Krishnan¹⁰⁾による鱗片状天然黒鉛試料の反磁性帯磁率(χ)の測定は50年後の今日もなお標準アーターとして通用する貴重な実験である。すでに述べたように、黒鉛の大きな χ は層面に垂直な磁場成分の下での π 電子の軌道量子化に起因するLandau-Peierls反磁性を表すものである。ところがその基本公式をWallaceの2次元バンド、あるいはさらに簡単な2次元自由電子系(放物線バンド)に素朴に適用しても^{15),16)}、上記の測定アーターの温度依存(90-900K間の相対変化)はよく再現されたが、大きさの方は実測値のたかだか~1/100程度という桁外れに小さい値しか得られなかった。

この矛盾は当時PermaのUCC-National Carbon研究所にいた McClure¹⁷⁾の優れた洞察によって基本的に解決された。Wallaceの2次元バンドに立脚した図解をFig.5に示す。すなわち、磁場 $H=0$ では上下バンド(Fig.1の π^* , π に相当)は(a)図のように $E=E_u$ で縮退し、状態密度 N_0 は(2)式に従って $|E|$ に比例して増加する。磁場 $H>0$ では軌道量子化によって(b)図のようなLandau準位が形成されるが、縮退点を通して電子のバンド間遷移が可能のため、それまで $N_0=0$ であったところにも量子数 $n=0$ で指定される新しい準位が生まれ、そのすぐ間近に在るFermi準位(E_F)から多数のキャリアが供給されて大きな χ を与える。(バンド間遷移を考慮しない計算では、それぞれのバンドに E_F から遠くはなれた $n \geq 1$ のLandau準位が同数現れるだけで、微小な χ しか与えない)。

ところが、こうして求められた2次元黒鉛の χ の理論値は、 E_F のとり方にもよるが、とくに低温側で実測値をかなり上まわる。たとえばGanguli-Krishnanの常温での観測値は $\chi_{\text{obs}} = -21 \times 10^{-6} \text{emu/g}$ なのに $E_F = -0.02 \text{eV}$, $T =$

Fig.5 Origin of the large diamagnetism of two-dimensional graphite; density of states in the (a) absence and (b) presence of a magnetic field along the c -axis.

300Kとしたときの計算値は $\chi_{\text{calc}} = -36 \times 10^{-6} \text{emu/g}$ にもなる。これは次に述べる基底面間の3次元相互作用を考慮することでいずれ解決がつくが、後年開発された熱分解黒鉛のように乱層構造ながら各結晶子の c 軸がほぼ平行にそろっている材料では、その度合いに応じて大きな2次元反磁性を系統的に示すことがFischbach¹⁸⁾によって発見されている。

黒鉛のバンド構造の3次元性は実はWallaceの論文の中でも部分的に考慮され、以後いくつかの試みがあったが、1950年代の後半に入るとSlonczewski-Weiss¹⁹⁾は $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動と群論を用いて適切な算式(Hamiltonian)を提示し、またMcClure²⁰⁾は面間相互作用が小さいことに着目してそれを z 方向にFourier展開し、エネルギーの解析的表現を導いた。3次元黒鉛の単位格子には4個の原子が入るので都合4種の π バンドがあり、Fig.6に示すように2次元バンドの γ_0 に加えて第1、第2隣接層上の5個の近接原子との相互作用(重なり積分) γ_1 から γ_5 までと、2種類の格子点A, Bの差異によるシフト Δ がエネルギーの表式にとりこまれる。これらのパラメーターの数値は種々の実験との対比を通して直接、間接に評価されるが、eV単位で

$$\begin{aligned} \gamma_0 &\sim 3, & \gamma_1 &\sim 0.4, \\ \gamma_2 &\sim -0.02, & \Delta &\sim -0.01, \end{aligned}$$

程度で、 γ_3 以上の寄与を無視すると分散関係は

$$\begin{aligned} E_{1\pm} &= 1/2 \cdot (E_1 + E_3) \pm [1/4 \cdot (E_1 - E_3)^2 + (\gamma_0 \sigma)^2]^{1/2} \\ E_{2\pm} &= 1/2 \cdot (E_2 + E_3) \pm [1/4 \cdot (E_2 - E_3)^2 + (\gamma_0 \sigma)^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

Fig. 6 Slonczewski-Weiss's band parameters representing the three-dimensional interactions in graphite lattice.

と書かれる。ここに $\sigma = \sqrt{3}/2 ak$, $k = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$ は面方向の波数であり、

$$\begin{aligned} E_1 &= \Delta + 2\gamma_1 \cos(k_z c_0) \\ E_2 &= \Delta - 2\gamma_1 \cos(k_z c_0) \\ E_3 &= 2\gamma_2 \cos^2(k_z c_0) \end{aligned} \quad (4)$$

は六角形の Brillouin zone の隅の稜線 ($00k_z$) に沿う分散関係を表す。 E_3 バンドは縮退しており、稜線から外れると E^{1-} バンドと E^{2+} バンドに分岐する。

Fig. 7 に Brillouin zone, Fermi 面と (3), (4) 式で表される分散曲線を図示する。式と図どちらからも明らかなように、上下バンドの重なり ($=2\gamma_2$) は第2隣接層との相互作用によって生じ、Fermi 準位の深さは試料ごとに多少異なるが電子と正孔はほぼ同数だから $E_F \approx \gamma_2$ で非常に小さい。すなわち稜線 HKH の中央に電子、両端側に正孔の小さいシガー状の Fermi 面が存在する。その意味で黒鉛は第5族元素 Bi, As, Sb 等と同じく半金属の仲間に入りますが、電子面と正孔面が隣り合って存在し、バンド間遷移

Fig. 7 Fermi surfaces in the Brillouin zone and dispersion relation curves in Slonczewski-Weiss' band model for three-dimensional graphite

が容易に起きることが他の半金属にはみられない大きな特長といえよう。

このバンドに基づく反磁性帯磁率 (χ) の理論はやはり McClure²¹⁾ によって著され、Ganguli-Krishnan¹⁰⁾ の実験値との良好な一致を得た。実は、後で改めて触れるように当時は Slonczewski-Weiss のパラメーター γ_2 の符号を正 (+) ととり違い、Fig. 7 とは全く逆に zone の稜線 HKH の中央に正孔面、両端側に電子面が存在するものと考えられていた。その点を補正し、さらに γ_3 以上の因子も含んだ Sharma-Johnson-McClure²²⁾ の理論が完成したのは1970年代に入ってからである。

Fig. 8 に Matsubara²³⁾ が測定した Kish 黒鉛 (KG)、高配向熱分解黒鉛 (HOPG)、2100℃ および 2300℃ で deposit された熱分解黒鉛 (PG-2100, PG-2300) の 4.2-300K 間の χ (磁場 // c 軸) の最新データを示す。KG, HOPG の挙動は3次元バンドに対する理論で100%再現される。また、PG-2100, PG-2300 の χ は方位に関する若干の補正を加えた後、2次元バンドに第1隣接層との弱い相互作用 ($\gamma_1 < 0.20\text{eV}$) をとり入れると、かなりよく再現出来る。どのプロットも 50K 以下の一点にピークを持つこと、また準2次元的な試料の χ の値がとくに低温側で3次元黒鉛の約2倍にも達することが注目される。前者は E_F から $n=0$ Landau 準位への電子の熱励起と Fermi-Dirac 分布との兼ね合いによるものであり、後者は2次元バンドでは $n=0$

Fig.8 Diamagnetic susceptibilities of three-dimensional and quasi two-dimensional graphite specimens between 4.2K and 300K.

Fig.9 Electrical resistivity vs. temperature for single-crystal graphites EP-14 and -7.

Landau 準位が零磁場で状態数がゼロのところから立ち上がるのに対し、重なりを持つ3次元バンドではあらかじめ一定数の状態($\propto \gamma_1$)が存在するところへの加算にとどまるためである。

Fig.10 Magnetic field dependence of the Hall coefficients of single-crystal graphites (EP-14 and -7) in the range below 6.5 kOe.

3.2 輸送現象とキャリア構成

Landau 準位の離散間隔は磁場 (H) と共に増加するので、準位が E_F を cross over するたびに χ の大きさが変わり、 $1/H$ の変化に対して Fermi 面の磁場に垂直な切り口の最大、最小値に比例する周期で振動する。これを de Haas-van Alphen 効果と呼び、測定はもっぱら熱的ゆらぎの少ない低温域で行われる。Shoenberg²⁴⁾ と Berlincourt-Steele²⁵⁾ は天然黒鉛の薄片について実験を行い、電子と正孔にそれぞれ対応する2種の周期を観測した。

この形の振動は同じ起源によって当然 Hall 係数や磁気抵抗の磁場依存にも現れる。(Subnikov-de Haas 効果と呼びならわす)。McClure と共に UCC Parma 研究所の一員であった Soule²⁶⁾ は New York 州 Essex 郡の石灰岩の鉱床中に析出、成長した天然黒鉛から単結晶試料を精選抽出し、それらの電流磁気効果を観測した。中でも最も高品質と判定された2種の試料 EP-14, EP-7 の電気比抵抗の温度依存および 4.2K, 77K, 298K における低磁場での Hall 係数と高磁場での磁気抵抗を Fig.9, Fig.10 および Fig.11 にそれぞれ示す。Fig.11 では大きな de Haas 振動がみられるが、Soule はさらにその周期(断面積)の磁場方位依存をくわしくしらべ、Fermi 面全体の形と寸法を決定している²⁷⁾。Hall 係数や磁気抵抗は電子と正孔との微妙なバランスに依存する量で、黒鉛固有の性質を同定すること

Fig.11 Field dependence of the magneto-resistance of single-crystal graphites (EP-14 and -7) in the range up to 26 kOe.

は難しいが、SouleのEP-14は採取に十分手間ひまをかけただけに完全性が高く、現在も標準データーを示すものとされている。

McClureはこれらの実験を総合的に解析し^(28),29)、前記のバンドパラメーター値、伝導キャリアの有効質量とその異方比、各温度でのキャリア数と移動度等の評価を行った。もっとも、(3), (4)式には有効質量は陽に含まれていないが(正確にいうと k_z の関数として連続変化)、話の見通しをよくするためにFermi面の切り口を楕円で近似したことに相当する。前述の γ_2 の符号訂正(+→-)をとり入れて結果を書き直すと、面内では

$$m_e = 0.057m_0, m_h = 0.039m_0,$$

と電子、正孔の大小関係が入り替わり、 c 軸方向では共にその130倍となった。後者はFermi面の長短軸比の2乗程度のはずであるが、de Haas周期のデーターを再解析して最終決定された軸比は電子面が17.1/1、正孔面が12.1/1では見合った大きさになっている⁽³⁰⁾。特別の事情がなければ、この有効質量の比はそのまま電気抵抗に反映するはずで、事実Primakらが複数の天然黒鉛の単結晶薄片について得た c 軸抵抗は面内の110-170倍でよく符

合した^(31),32)。しかし、後年この問題は積層秩序の乱れとからんで再度論議されることになる⁽³³⁾⁻³⁵⁾。一方、キャリア数はFermi準位の深さに依存するので試料別の差が若干あるが、電子、正孔共に4.2Kでは約 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、常温ではその約3倍である。

キャリアの有効質量の決定にはサイクロトロン共鳴が広く用いられるが、黒鉛では半導体より条件が複雑で、実は γ_2 の符号をめぐる長年の混乱はGaltら⁽³⁶⁾の実験に対するNoziers⁽³⁷⁾の解析の誤りが原因があった。しかし、その点を補正すれば、有効質量の大きさの評価は妥当で上記の値とほぼ一致した。

また、McClureの解析では数や有効質量がそれぞれ1桁以上低い少数電子と正孔の存在が報告されている。このうち少数正孔については、Brillouin zoneの稜線の上下端(H点)を囲むような形で存在することが後年の研究ではほぼ確実視されているが^(38),39)、少数電子の方はいま一つはっきりしない。Fermi面の三方対称歪みを表すパラメーター γ_3 が非常に大きければ、中央の多数電子面のまわりに衛星状の少数電子ポケットが出来るとする考えもあるが、いささかうさん臭い。

電子輸送現象における散乱の過程はフォノン系の性質によって大きく支配される。それを端的に現す物性である格子比熱の理論的研究はKomatsuら⁽⁴⁰⁾⁻⁴²⁾が1950年代にいち早く手を染め、様々な議論が内外でなされたが、低温域を除くとデーターの大半は面内および面外振動モードに対するDebye温度をそれぞれ2000K, 1100K程度とすることによってほぼ再現出来る。また、これと関連してバンド理論に基づく電子比熱($\propto$ 状態数)の評価等も試みられたが⁽⁴³⁾、当時はまだ話が煮詰まらず、課題は60年代に持ち越された。

文 献

- 1) H. Lipson and A. R. Stokes, *Proc. Roy. Soc.* **A181** (1942) 93.
- 2) J. Hoerni and J. Weigle, *Nature* **164** (1949) 1088.
- 3) P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71** (1947) 622.
- 4) C. A. Coulson, *Nature* **159** (1947) 265.
- 5) C. A. Coulson and R. Taylor, *Proc. Phys. Soc.* **65** (1952) 815.
- 6) W. M. Lomer, *Proc. Roy. Soc.* **A227** (1955) 330.
- 7) F. J. Corbato, *Proc. 3rd Conf. Carbon* (Pergamon, 1959) p.173
- 8) H. W. B. Skinner, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **A279** (1940) 95.
- 9) F. C. Chalkin, *Proc. Roy. Soc.* **A194** (1948) 42.
- 10) N. Ganguli and K. S. Krishnan, *Proc. Roy. Soc.*

- A177 (1941) 168.
- 11) E. A. Kmetko, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 2152, または H. T. Pinnick, Proc. 1st and 2nd Conf. Carbon, (1956) p.3.
 - 12) S. Mrozowski, *Phys. Rev.* **85** (1952) 609, Errata, **86** (1952) 1056.
 - 13) S. Mrozowski and A. Chabarski, *Phys. Rev.* **104** (1956) 74, または E. J. Seldin, Proc. 1st and 2nd Conf. Carbon (1956) p.117.
 - 14) Y. Hishiyama, *Carbon* **8** (1970) 259, および Y. Komatsu, *Carbon* **7** (1969) 177.
 - 15) J. E. Hove, *Phys. Rev.* **100** (1955) 645.
 - 16) A. Pacault and A. Marchand, Proc. 3rd Conf. Carbon (Pergamon, 1959) p.37.
 - 17) J. W. McClure, *Phys. Rev.* **104** (1956) 666.
 - 18) D. B. Fischbach, *Phys. Rev.* **123** (1961) 1613.
 - 19) J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **99** (1955) 636, and **109** (1958) 272.
 - 20) J. W. McClure, *Phys. Rev.* **108** (1957) 612.
 - 21) J. W. McClure, *Phys. Rev.* **119** (1960) 606.
 - 22) M. P. Sharma, L. G. Johnson and J. W. McClure, *Phys. Rev.* **B9** (1974) 2467.
 - 23) 松原恵子, 日本大学大学院学位論文 (1992).
 - 24) D. Shoenberg, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **245** (1952) 1.
 - 25) T. G. Berlincourt and M. G. Steele, *Phys. Rev.* **98** (1955) 956.
 - 26) D. P. Soule, *Phys. Rev.* **112** (1958) 698 および 708.
 - 27) D. P. Soule, Proc. 4th Conf. Carbon (1960) p.183.
 - 28) J. W. McClure, *Phys. Rev.* **101** (1956) 1042.
 - 29) J. W. McClure, *Phys. Rev.* **112** (1958) 715.
 - 30) D. E. Soule, J. W. McClure and L. B. Smith, *Phys. Rev.* **134** (1964) 453.
 - 31) W. Primak and L. M. Fuchs, *Phys. Rev.* **95** (1954) 22.
 - 32) W. Primak, *Phys. Rev.* **118** (1956) 544.
 - 33) S. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40** (1976).
 - 34) K. Kawamura, Y. Ouchi, H. Oshima and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** (1979) 578.
 - 35) K. Matsubara, K. Sugihara and T. Tsuzuku, *Phys. Rev.* **B41** (1990) 969.
 - 36) J. K. Galt, W. A. Yager and H. W. Dail, *Phys. Rev.* **103** (1956) 1586, and Proc. 3rd Conf. Carbon, (Pergamon, 1959) p.193.
 - 37) P. Nozieres, *Phys. Rev.* **109** (1958) 1510, and Proc. 3rd Conf. Carbon (Pergamon, 1959) p.197.
 - 38) J. A. Woollam, *Phys. Rev.* **B4** (1971) 3394.
 - 39) S. J. Williams, S. Foner and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1429.
 - 40) K. Komatsu and T. Nagamiya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **6** (1951) 438; *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1457.
 - 41) K. Komatsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **10** (1955) 346.
 - 42) K. Komatsu, *J. Phys. & Chem. Solids* **6** (1958) 380.
 - 43) J. Bowmann and J. A. Krumhansl, *J. Phys. & Chem. Solids* **6** (1958) 367.

ニューダイヤモンドフォーラムのご案内

ニューダイヤモンドフォーラムは、1985年よりダイヤモンド類(合成ダイヤモンド, cBN, DLC等)の生成法, 新しい機能・応用面の開発等を目的として産・官・学の研究者が活発に活動している団体です。本年度は去る7月18日より5日間, 神戸にて第4回ニューダイヤモンド科学技術国際会議を開催しましたが, 本年度の今後のスケジュールをご案内いたします。

◇第8回 ダイヤモンドシンポジウム(本号会告参照)

会期: 11月24日(木)・25日(金)

場所: 東京工業大学百年記念館

講演(ORAL, POSTER)原稿募集中です

申込締切: 8月30日

◇第11回 基礎分科会

会期: 10月14日(金)

場所: 東京大学生産技術研究所 第7会議室

テーマ: ニューダイヤモンドにおける基板バイアス効果

◇第7回 機械工具分科会

会期: 1995年1月

◇第12回 光・エレクトロニクス分科会

会期: 1995年3月(応用物理学会と日程を調整した上で開催)

問い合わせ先: ニューダイヤモンドフォーラム

TEL 3437-3989 FAX 3437-3790