セシウム－不飽和有機分子－三元系黒鉛層間化合物の電流磁気特性

松本里香*, 高橋洋一*, 阿久沢昇**

(平成13年4月3日受理, 平成13年6月20日採択)

Galvanomagnetic Properties of Cesium-Unsaturated Organic Molecule-Ternary Graphite Intercalation Compounds

Rika Matsumoto*, Yoichi Takahashi* and Noboru Akuzawa**

Electrical conductivities of Cs-unsaturated organic molecule-ternary GIC decrease gradually or rapidly in air, while their thermoelectric powers remain unchanged. For investigating their conductive carriers, electrical conductivity (σ), Hall coefficient (R_H) and magnetoresistance ($\Delta\rho/\rho$) of $\text{CsC}_{24}(\text{C}_2\text{H}_4)_x$, $\text{CsC}_{24}(\text{C}_6\text{H}_6)_x$ and $\text{CsC}_{24}(\text{C}_2\text{H}_3\text{CN})_x$ were measured, and their carrier concentrations (n) and mobilities (μ) were estimated. The values of R_H were negative for all the GICs investigated, thus their dominant carriers were considered to be electrons. On the other hand, the values of $\Delta\rho/\rho$ of $\text{CsC}_{24}(\text{C}_2\text{H}_4)_{1.4}$ were too small to be detected, indicating that its electrical conduction is only through electrons, while other GICs have electrons and much less number of holes. These results indicate that all of the ternary GICs investigated maintain a certain fraction of Cs atoms between graphite layers, even after a long time of exposure to air, although some degradation of stage structure are found by XRD as the case of $\text{CsC}_{24}(\text{C}_6\text{H}_6)_{2.1}$. This consideration corresponds well with the fact that their thermoelectric powers kept unchanged. By observing the change of the galvanomagnetic properties of the ternary GICs with time, we found that the releasing of part of Cs atoms from the interlayer nanospace occurred exclusively in the first 30 days.

KEYWORDS : CsC_{24} , Ternary-GIC, Electrical conductivity, Hall coefficient, Magnetoresistance

1. 緒言

アルカリ金属－黒鉛層間化合物 (Alkali Metal-Graphite Intercalation Compound; AM-GIC) はその高電気伝導性が注目される一方、大気下で容易に分解してしまう欠点を持つ。しかし、高電気伝導性の他にも、AM-GICはアルカリ金属の挿入によって生じた層間ナノスペースに水素などの気体分子を収容する気体吸蔵能力¹⁾や黒鉛や単純金属よりも一桁大きな絶対熱電能^{2), 3)}などの特性を持つ興味深い材料である。

著者らは「高電気伝導性」と「大気下安定性」を併せ持つ AM-GIC類似化合物として、Cs-不飽和有機分子－三元系黒鉛層間化合物に注目して研究を行っている。黒鉛層間に吸収された有機分子は、アルカリ金属が層間外へ拡散・逸出するのを抑止する働きをするが、特に、有機分子が不飽和結合をもつ場合は、層間のナノスペース中でオリゴメリゼーションを起こし、拡散抑止効果が高まると考えられる⁴⁾。著者らはアルカリ金属として、Csの他にもKやRbを用いた化合物について検討を行い、Csが最も適していることを確認した⁵⁾。特に、 CsC_{24}

にエチレンを比較的多量 ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cs} > 1$) に吸収させた場合に高い大気下安定性が得られている^{6), 7)}。

このような有機分子による三元化がCs原子の拡散・逸出防止に有効であるとはいえ、大気下での電気伝導率の経時的な低下は避けられない。比較的高い安定性を示す $\text{CsC}_{24}(\text{C}_2\text{H}_4)_{x>1}$ の場合でさえ、電気伝導率は大気下での保持100日後には当初の約70%、安定性の低い $\text{CsC}_{24}(\text{C}_2\text{H}_3\text{CN})_x$ の場合では20～30%にまで減少する⁷⁾。これに対して、これら三元系GICの絶対熱電能は大気下放置後長期にわたり、室温で $-30 \sim -40 \mu\text{V K}^{-1}$ という大きな値を半永久的に維持する (大気下保存により熱電能が低下した例はない)。すなわち、これらの三元系GICには、電気伝導率の減少にかかわらず、多数のCs原子がドナーとして黒鉛層間に残存している可能性が高い。

本報告では、Cs-不飽和有機分子－三元系GICの伝導キャリアに関する知見を得るために、電気伝導率 (σ)、ホール係数 (R_H) および磁気抵抗 ($\Delta\rho/\rho$) 測定を行った結果について述べる。さらに、測定値からキャリア密度および移動度を推算し、定量的な考察を試み、Cs-不飽和有機分子－三元系GICの総括

* 中央大学理工学部応用化学科：〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27

* Department of Applied Chemistry, Chuo University : 1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

** 東京工業高等専門学校物質工学科：〒193-8610 東京都八王子市桐田町1220-2

** Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology : 1220-2, Kunugida, Hachioji, Tokyo 193-8610, Japan

的な評価を行った。

2. 実験

本研究では以下に述べる2つのシリーズの実験を行った。使用したCs-不飽和有機分子-三元系GICはGrafoil (UCAR社製; GTA 級) をホスト黒鉛としてTwo-bulb法により合成した二元系ステージ-2化合物 (CsC_{24}) に、エチレン、ベンゼンおよびアクリロニトリルを気体接触法で吸収させて合成したものである。試料合成に関する詳細はすでに報告した^{5), 8), 9)}。また、測定^{10), 11)}は武蔵工業大学の装置を使用して行われた。

2.1 大気下で長期間保存した後のCs-不飽和有機分子-三元系GICの電流磁気効果測定

測定試料には、 $\text{CsC}_{24}(\text{C}_2\text{H}_4)_{1.4}$ (以下, Cs-Et1.4と記す), $\text{CsC}_{24}(\text{C}_6\text{H}_6)_{2.1}$ (以下, Cs-Bz) およびホスト黒鉛のGrafoilを用いた。Cs-Et1.4およびCs-Bzは大気下でデシケータ中に1年以上保存されたものであり、十分安定化している。つまり、電気伝導率測定やX線回折測定において分解の進行は観測されない。

試料形状は約5mm×15mm×0.5mm (ホストの場合, 約5mm×15mm×0.3mm) の短冊状であり、Fig.1のように各測定用端子をAu (またはAg) ペーストを用いて取り付け、電気伝導率、ホール係数および磁気抵抗測定を77Kおよび室温で行った。各端子は試料側面にもペーストを塗布し、試料表面だけではなくバルク全体の測定となるように留意した。ホール係数および磁気抵抗測定は電流40mA (または60mA) をa軸方向 (試料表面に平行) に流し、c軸方向 (試料表面に垂直) に磁場 (B) 0~1Tを印加して行った。

2.2 大気接触直後のCs-不飽和有機分子-三元系GICの電流磁気効果の時間変化測定

合成終了後真空中で保存されていた $\text{CsC}_{24}(\text{C}_2\text{H}_4)_{1.1}$ (以下, Cs-Et1.1) および $\text{CsC}_{24}(\text{C}_3\text{H}_3\text{CN})_{1.2}$ (以下, Cs-AN) を大気下に取り出し、2.1と同様の電気伝導率、ホール係数および磁気抵抗測定を77K, 1Tで行った。この測定を大気接触の翌日から60日間の間に3回ないし4回行い、時間変化を観測した。ただし、Cs-Et1.1では同一ロットからの2つの測定用試片 (Cs-Et1.1-A, -B) を用いた。

Fig.1 Experimental set-up for measuring electrical conductivity, Hall coefficient and magnetoresistance.

3. 結果と考察

3.1 大気下で長期間保存したCs-三元系-GICの電流磁気効果

Cs-Et1.4, Cs-Bzおよびホスト黒鉛のGrafoilの77 Kおよび室温におけるホール係数 (R_H) の結果をFig.2に、磁気抵抗 ($\Delta\rho/\rho$) の結果をFig.3に示す。Cs-Et1.4は電気伝導率が比較的大きく (77KでGrafoilの6倍), GICのステージ構造 (ステージ-2)⁵⁾ もほぼ完全に維持している。一方, Cs-Bzは電気伝導率が小さく (77KでGrafoilの2倍), 構造も乱れている⁸⁾。

Grafoil, Cs-Et1.4およびCs-Bzのいずれも, R_H は負の値を示し (Fig.2), 多数キャリアが電子, すなわちn型であることが示され, 絶対熱電能測定からの結果⁵⁾と一致した。また, GrafoilとCs-Bzの $\Delta\rho/\rho$ は磁場 (B) の二乗にほぼ比例したが, Cs-Et1.4では $\Delta\rho/\rho$ は観測されなかった (Fig.3)。 $\Delta\rho/\rho$ が観測されたGrafoilとCs-Bzは伝導キャリアとして電子とホールが共存する2キャリア伝導, 一方, $\Delta\rho/\rho$ が観測されなかったCs-Et1.4は電子のみの1キャリア伝導である。

$|R_H|$ と $\Delta\rho/\rho$ に対して, Grafoil>Cs-Bz>Cs-Et1.4という大小関係が成立した。Cs-Et1.4の $|R_H|$ はGrafoilの約10% (77K, 1T), Cs-Bzの $\Delta\rho/\rho$ はGrafoilの約5% (77K, 1T)と相当に小さくなっている。このように, GICの $|R_H|$ や $\Delta\rho/\rho$ がホスト黒鉛の値よりも小さくなることは, さまざまなGICに関して多数の報告¹²⁾⁻¹⁵⁾があり, キャリア数やキャリア移動度の変化が大きく影響していると考えられている。しかし, Cs-Bzの $|R_H|$ は

Fig.2 Hall coefficients [R_H] vs. B for (a) Grafoil, (b) Cs-Et1.4 and (c) Cs-Bz: ●, at 77 K; □, at room temperature.

Fig.3 Magnetoresistances [$\Delta\rho/\rho$] vs. B^2 for (a) Grafoil, (b) Cs-Et1.4 and (c) Cs-Bz: ●, at 77 K; □, at room temperature.

ホストであるGrafoilと比較してそれほど小さくなく、特に室温ではGrafoilとほぼ等しくなった。

以上の伝導キャリアに関する結果を定量的に検討するために、電気伝導率 (σ)、ホール係数 (R_H)、磁気抵抗 ($\Delta\rho/\rho$) の測定値を用いてキャリア密度 (n) および移動度 (μ) を求める。

Cs-Et1.4は電子による1キャリア伝導なので、次の式 (1)、式 (2) から電子密度 (n_e) および移動度 (μ_e) を求めることができる。ただし、 e は電気素量である。

$$\sigma = n_e e \mu \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$R_H = -\frac{1}{n_e e} \quad \dots\dots\dots (2)$$

一方、GrafoilとCs-Bzは電子とホールによる2キャリア伝導なので、2キャリア伝導モデルの関係式を低磁場近似¹⁶⁾した次の式 (3)～式 (5) を用いる。ただし、 B は磁場の大きさ (磁束密度) である。

$$\sigma = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$R_H = -\frac{1}{e} \frac{n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta\rho/\rho = \frac{n_e n_h \mu_e \mu_h (\mu_e + \mu_h)^2}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} B^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

未知数は電子およびホール密度 (n_e , n_h)、それぞれの移動度 (μ_e , μ_h) の4つであり、1キャリア伝導の場合のように容易に算出することはできない。式 (3)～式 (5) の解法としては、パラメータ (n_e , n_h , μ_e , μ_h) を順に代入して最適値を探し出すTry&Error法¹⁵⁾と式 (3)～式 (5) を連立方程式として数値解析的に解くNewton法¹⁷⁾が考えられたが、計算スピードの速さを重視してNewton法を採用した。しかし、Newton法の場合、上の3式から未知パラメータを1つ減らす必要があるため、Marchandら¹⁸⁾に倣い次の仮定を用いた。

$$\text{黒鉛の場合: } \mu_e = \mu_h \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{GICの場合: } (n_e \cdot n_h)_{\text{Graphite, 7[K]}} = (n_e \cdot n_h)_{\text{GIC, 7[K]}} = \text{const.} \quad \dots\dots\dots (7)$$

計算結果をTable 1にまとめた。ここで、 R_H と $\Delta\rho/\rho$ の値は1Tにおける値を用いている。Cs-Et1.4では n_e がGrafoilの680倍に増加しているにもかかわらず、 μ_e が1/50に減少するため、結局 σ はGrafoilの6倍に留まっていることがわかる。また、特に注目されるのがCs-Bzである。Cs-Bzの σ や R_H はGrafoilの値に近く、かつ、 $\Delta\rho/\rho$ が観測されたため、相当にGICの分解が進行していると推察された。しかし、式 (3) の電子による伝導成分 ($n_e \cdot \mu_e$) とホール成分 ($n_h \cdot \mu_h$) を比較すると ($n_e \cdot \mu_e$) $\gg$ ($n_h \cdot \mu_h$) である。つまり、電気伝導へのホールの寄与は極

Table 1 Values of electrical conductivity [σ], Hall coefficients [R_H], magnetoresistance [$\Delta\rho/\rho$], carrier mobilities [μ_e , μ_h] and carrier concentrations [n_e , n_h] for Grafoil, Cs-Et1.4 and Cs-Bz at 77 K.

	σ 10 ³ /Scm ⁻¹	R_H [at 1T] /cm ³ C ⁻¹	$\Delta\rho/\rho$ [at 1T] 10 ⁻² /-	n_e 10 ¹⁷ /cm ⁻³	n_h /cm ³	μ_e /cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	μ_h /cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Grafoil	0.746	-0.12	8.4	8.3	7.8	2900	—
Cs-Et1.4	4.61	-0.011	—	5700	—	51	—
Cs-Bz	1.42	-0.072	0.43	530	0.12	170	6700

めて小さく、Cs-Bzの場合も、ほぼ電子のみの1キャリア伝導に近いと考えることができる。したがって、Cs-不飽和有機分子-三元系GICは σ のみから想定されるよりも大きな n_e をもち、黒鉛層間には多数のCs原子がドナーとして存在していることが示唆された。このことは、Cs-不飽和有機分子-三元系GICが常に大きな負の絶対熱電能を示すこととよく対応する。

3.2 大気接触直後のCs-三元系-GICの電流磁気効果

前節において、1年以上の大気下保存にもかかわらずCs-不飽和有機分子-三元系GICにはかなりの割合のCs原子が層間に存在していることが示唆された。ここではGICが大気に接触させた直後からの電流磁気効果、キャリア密度および移動度の経時変化について検討する。試料としては、これまでの研究^{9)・9)}から電気伝導率の大気下経時変化が少なく、大気下安定性の高いCs-Et1.1と、逆に大気下安定性の低いCs-ANの2つのGICを取り上げた。

Cs-Et1.1およびCs-ANの大気との接触直後から60日間の、77Kにおける σ , R_H , $\Delta\rho/\rho$ の経時変化をFig.4に示す。なお、Cs-ANの σ 値の一部 [図中 () で表示] は R_H や $\Delta\rho/\rho$ と同時に測定されたものではなく、他で行われたCs-ANの σ データ⁹⁾を用いて妥当と思われる外挿を施して求めた推定値である。また、Cs-Et1.1-Aと-Bの $\Delta\rho/\rho$ に見られる不連続は、測定誤差の範囲内である。この結果より、Cs-Et1.1, Cs-ANともに σ , R_H , $\Delta\rho/\rho$ の各値は時間とともにGrafoilの値に近づく方向、すなわち分解の方向に変化したが、Cs-ANの変化は大気下安定性の差異を反映して、Cs-Et1.1よりも相当に大きくなった。

また、大気接触初期のCs-ANの σ はCs-Et1.1のほぼ2倍と大きいのが、時間とともに急激に減少し、Cs-Et1.1の約1/2の値に収束した。このように、CsC₂₄ (C₂H₃CN)_xの初期 σ がCsC₂₄ (C₂H₄)_xよりも大きいことは、これまでも観測されている¹⁹⁾。通常、CsC₂₄に分子が吸収された場合、黒鉛網面からインターカレートへの電子のバックドネーションが生じるため n_e や σ は減少する¹²⁾。しかし、高重合性のアクリロニトリルの場合、黒鉛層間侵入前に試料表面や端部で一部の分子が重合を起こすため⁷⁾、アクリロニトリルによる層間ナノスペースの充填が不十分である個所が存在すると考えられる。つまり、Cs-ANの結晶子内部には部分的に二元系 (CsC₂₄) 的な個所が存在するが故に、Cs-ANの σ は大気接触初期のみ大きく、時間とともに速やかに減少すると推察される。

以上の推論は吉岡ら⁹⁾によるCsC₂₄ (C₂H₃CN)_{1.4}に対するX

線回折パターンの経時測定の結果とよく対応する。すなわち、大気接触直後、CsC₂₄(C₂H₃CN)_{1.4}にはアクリロニトリル分子が部分的にしか挿入されていない(二元系の構造)と思われるピークが観測されるが、翌日には消滅する。この現象は本研究でのCs-ANにおいても観測されており、CsC₂₄(C₂H₃CN)_xの結晶子からのCs原子の拡散・逸出に対応すると考えられる。しかし、大気接触30日経過後のCs-ANのX線回折パターンからは、Cs原子とアクリロニトリル分子がともに層間に存在する三元系ステージ-2構造を維持していることが示唆される。したがって、Cs-ANから一部のCs原子は拡散・逸出し、結晶子端部を中心にσが低下するものの、結晶子内部のかなりの部分にはCs原子とアクリロニトリル分子とが共存している層面が存在すると予想される。

Cs-Et1.1, Cs-ANともに有意のΔρ/ρが観測されているため、2キャリアモデルとして電子とホール密度(n_e , n_h)および移動度(μ_e , μ_h)の推算を行い、結果をFig.5およびFig.6に示した。この計算において推定値のσを用いたときの結果は図中()で示してあるが図に見られるように相対的な変化や傾向を議論する上では大きな問題はない。Fig.5によれば、大気

接触初期のCs-Et1.1とCs-ANの n_e の差は小さいが、Cs-ANの n_e のみ時間とともに大きく減少している。つまり、上述した大気接触当初のCs-Et1.1とCs-ANのσ値の違いは n_e の大きさよりも、 μ_e に主に起因するものであることがわかる。また、電子、ホールともにμの変化はnに比べて小さく、大気下でのσの減少は n_e の減少を直接反映していることが明らかとなった。

Fig.7は電子による伝導成分($n_e \cdot \mu_e$)とホールによる伝導成分($n_h \cdot \mu_h$)の時間変化である。Cs-Et1.1およびCs-ANとも

Fig.4 Change of (a) electrical conductivities [σ], (b) Hall coefficients [R_H] and (c) magnetoresistances [$\Delta\rho/\rho$] with time [t] in air at 77 K: ○, Cs-Et1.1-A; □, Cs-Et1.1-B; ▲, Cs-AN; (▲), see text.

Fig.5 Change of (a) electron concentrations [n_e] and (b) electron mobilities [μ_e] with time [t] in air at 77 K: ○, Cs-Et1.1-A; □, Cs-Et1.1-B; ▲, Cs-AN; (▲), see text.

Fig.6 Change of (a) hole concentrations [n_h] and (b) hole mobilities [μ_h] with time [t] in air at 77 K: ○, Cs-Et1.1-A; □, Cs-Et1.1-B; ▲, Cs-AN; (▲), see text.

Fig.7 Change of {concentration [n] $\times$ mobility [μ]} with time [t] in air (a) electron and (b) hole at 77 K: $\circ$, Cs-Et1.1-A; $\square$, Cs-Et1.1-B; $\bullet$, Cs-AN; $\blacktriangle$, see text.

に、時間経過により電子伝導成分が減少し、ホール伝導成分が増加する。測定期間が必ずしも十分ではないが、大気接触30日程度で、それらは収束に向かうようである。また、Cs-Bzと同様に、Cs-Et1.1およびCs-ANのホールの電気伝導への寄与は無視できるほど小さく、 $\sigma \propto (n_e \cdot \mu_e)$ と考えられる。

大気下で比較的安定なCs-Et1.1に関してもCs-ANと同様の n_e の減少が認められた。これは黒鉛層間のCs原子数の減少を反映するものであろう。すなわち、大気接触初期は一時的にCs原子の一部が層間外へ逸出するが、30日程度でCs原子の拡散・逸出は落ち着き、残りの大部分のCs原子は黒鉛層間内に残存すると推論される。

4. 結 言

代表的なCs-不飽和有機分子-三元系黒鉛層間化合物の電流磁気効果測定およびキャリア密度・移動度の推算により以下のことが明らかとなった。

Cs-不飽和有機分子-三元系黒鉛層間化合物の電気伝導率はホスト黒鉛の2~6倍程度であるが、ホール係数が負($R_H < 0$)、また、磁気抵抗が極めて0に近い($\Delta\rho/\rho \approx 0$)ことから、多数の電子による金属的な電気伝導機構をもつ。電子の他に正孔が存在する場合も、電気伝導率に影響しないほどの少数である。また、大気接触後の少なくとも30日程度の期間はCs原子が層間外へ逸出するため、伝導電子数が減少し、結局、電気伝導率が減少する。しかし、電気伝導率の大小にかかわらず黒鉛層間には多数のCs原子がインターカレートとして存在し、これにより大きな絶対熱電能を示す。

今回の結果は、不飽和結合をもつ有機分子、とりわけエチレンによるCsC₂₄の三元化効果の有効性を改めて示すものであり、同時に、Cs-エチレン-三元系GICの実用化材料としての可能性を示唆するものであると考えている。

謝 辞

電流磁気効果測定に装置を使用させていただくなど便宜をはかって頂いた武蔵工業大学鍋木 裕教授に深く感謝致します。また、本研究の遂行に協力頂いた中央大学卒業研究学生山本泰照君ならびに渡邊敬祐君に感謝します。

本研究は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業の研究プロジェクト「炭素材料中への機能性ナノおよびミクロスペースの創製」(JSPS-RFTF96R11701)の一環として行われたものである。

文 献

- 1) Y. Takahashi and N. Akuzawa, *J. Mater. Sci. Soc. Jpn.* **32** (1995), 226-231 [in Japanese].
- 2) L. C. F. Blackman, J. F. Mathews and A. R. Ubbelohde, *Proc. R. Soc.* **258A** (1960), 339-349.
- 3) J. Heremans, J.-P. Issi, I. Zabala-Martinez, M. Shayegan and M. S. Dresselhaus, *Phys. Lett.* **84A** (1981), 387-389.
- 4) H. Pilliere, Y. Takahashi, T. Yoneoka, T. Otosaka and N. Akuzawa, *Syn. Met.* **59** (1993), 191-199.
- 5) R. Matsumoto, Y. Takahashi, T. Yoshioka, M. Osaki, I. Kumamoto and N. Akuzawa, *TANSO* **1998** [No.184] 194-198 [in Japanese].
- 6) 中野雅之, 佐藤由香, 村上幹智雄, 阿久沢昇, 松本里香, 高橋洋一, 第26回炭素材料学会年会, 長野, 1999.12.1-3, p.23.
- 7) R. Matsumoto, Y. Takahashi and N. Akuzawa, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **340** (2000), 43-48.
- 8) Y. Takahashi, R. Matsumoto, T. Yoshioka, K. Tobita, M. Osaki, I. Kumamoto and N. Akuzawa, International Symposium on Carbon, Japan, I11-08 (1998).
- 9) T. Yoshioka, R. Matsumoto, Y. Takahashi and N. Akuzawa, *TANSO* **2001** [No.196] 19-21 [in Japanese].
- 10) Y. Kaburagi and Y. Hishiyama, *TANSO* **1990** [No.145] 327-338 [in Japanese].
- 11) Y. Kaburagi, *TANSO* **1998** [No.185] 332-335 [in Japanese].
- 12) N. Akuzawa, S. Kondow, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama and Y. Takahashi, *Carbon* **31** (1993), 963-968.
- 13) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. in Phys.* **30** (1981), 139-326.
- 14) O. El-Shazly, S. G. Tawfik, A. K. Ibrahim, I. H. Ibrahim and E. F. El-Wahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** (1993), 1268-1273.
- 15) Y. Soneda, Dr. Thesis, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, 1993.
- 16) 菱山幸有, 改訂 炭素材料入門 (炭素材料学会編) (1984), pp.41-53, リアライズ社.
- 17) 例えば, 新濃清志, 船田哲男, 数値解析の基礎, (1991), pp.53-56, 培風館.
- 18) A. Marchand and R. Mathur, *Carbon* **27** (1989), 349-357.
- 19) 高橋洋一, 高橋英生, 石川裕子, 阿久沢 昇, 第23回炭素材料学会年会, 茨城, 1999.12.4-6, 2A07.