Mesure du coefficient de hall des métaux ou semiconducteurs liquides

J.C. Perron

► To cite this version:

J.C. Perron. Mesure du coefficient de hall des métaux ou semiconducteurs liquides. *Revue de Physique Appliquée*, 1970, 5 (4), pp.611-616. 10.1051/rphysap:0197000504061100 . jpa-00243433

HAL Id: jpa-00243433

<https://hal.science/jpa-00243433>

Submitted on 1 Jan 1970

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Supplément au « Journal de Physique »

MESURE DU COEFFICIENT DE HALL DES MÉTAUX OU SEMICONDUCTEURS LIQUIDES

J. C. PERRON

Laboratoire de Génie Electrique, 33, avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses

(Reçu le 19 mai 1970)

Résumé. — Nous décrivons une méthode de mesure du coefficient de Hall adaptée aux liquides métalliques ou semiconducteurs. Le courant et l'induction sont à des fréquences différentes et la tension de Hall est mesurée aux fréquences somme ou différence. Après avoir vérifié la validité de la méthode sur des corps dont le coefficient de Hall est connu, nous l'avons appliqué avec succès sur le tellure liquide entre la région de surfusion et 750 °C.

Abstract. — A method for measuring the Hall coefficient, suitable for liquid metals or semiconductors, is reported. The current and the induction have different frequencies, the Hall voltage is measured at the sum or difference of the frequencies. After checking the validity of the method on elements having a known Hall coefficient, it has been successfully applied to liquid tellurium in the temperature range between supercooling and 750 °C.

I. Introduction. — Au cours d'une étude des propriétés des alliages liquides $Te_{1-x}Se_x$ nous avons mesuré la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique [1-2]. Un modèle théorique basé sur la théorie de Gubanov [3] avait été proposé [4], il permettait d'expliquer une partie des résultats obtenus. Pour compléter ce modèle il nous a semblé nécessaire de mesurer le coefficient de Hall de ces alliages, celui-ci permet en principe d'obtenir des informations précieuses sur la densité des porteurs de charge et leurs mécanismes de collision. Cette mesure est rendue très délicate étant donnée la très grande activité chimique des alliages liquides Se-Te et leur pression de vapeur relativement élevée [5]. De plus, comme nous le verrons, les tensions de Hall sont très faibles. Cet article décrit la méthode retenue, sa mise en œuvre et les résultats obtenus pour le tellure liquide.

II. Choix de la méthode. — Après un examen des diverses techniques décrites par Jan dans un article de synthèse [6], la méthode qui nous a semblé la plus intéressante est finalement la plus connue et la plus utilisée pour l'étude de l'effet Hall dans les solides. On alimente en courant I un échantillon liquide de forme parallélépipédique. Celui-ci est placé dans une induction magnétique B perpendiculaire aux lignes de courant, la tension de Hall V_H est mesurée dans la troisième direction. Comme cette tension est inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon,

il est nécessaire d'utiliser des échantillons minces. A cet impératif, s'opposent les difficultés de remplissage et en particulier des bulles perturbant les mesures peuvent subsister au sein du liquide. D'autre part toute inhomogénéité de température dans l'échantillon provoque des mouvements de convection ; tandis que tout gradient de l'induction ou de la densité de courant est la cause de mouvements magnétohydrodynamiques. Pour éviter les erreurs dues à ces mouvements, Cusack et al. [7] se référant à des mesures en continu recommandent d'utiliser des cellules les plus minces possibles (0,1 mm et en dessous) et d'examiner soigneusement le problème des électrodes d'alimentation.

Il est nécessaire de discuter de l'utilisation de courant continu (ou alternatif) et d'une induction magnétique continue (ou alternative). La méthode utilisant un courant et une induction magnétique continus est la plus simple à mettre en œuvre. En particulier, il est facile de produire des inductions relativement élevées, mais les difficultés sont reportées sur la conception de la cellule, qui doit être mince, et dont le remplissage avec des corps relativement visqueux comme le sont les alliages Se-Te est très délicat. De plus il semble indispensable d'utiliser des bras liquides pour les sondes de Hall, les raccords étant réalisés dans la partie froide du dispositif où il y a solidification. Du fait d'une éventuelle ségrégation, ce dernier point est difficilement admissible dans le cas d'alliages dont la composition est supposée bien définie. Enfin, en continu, on recueille

sur les sondes de Hall les signaux parasites dus aux effets thermoélectriques et thermomagnétiques (Seebeck, Nernst, Righi-Leduc, Ettingshausen). Théoriquement on peut éliminer l'influence de ces effets en prenant la moyenne de quatre mesures ($\pm I, \pm B$), mais ceci implique que les conditions expérimentales soient stables pendant la durée de ces mesures, et exclut les mesures à température variable. En conclusion nous pensons que l'emploi des courants continus est surtout intéressant pour les études sur des métaux liquides purs à des températures pas trop élevées (600 °C environ).

Les considérations ci-dessus nous ont conduits à choisir une méthode utilisée par Russel et Wahlig [8] pour la mesure du coefficient de Hall des solides, et dont l'application a été étendue par Tieche aux métaux liquides [9]. Notre dispositif expérimental est en partie semblable à celui décrit par ce dernier. Un courant alternatif I de pulsation Ω traverse l'échantillon liquide placé dans une induction magnétique B de pulsation $\omega \neq \Omega$. L'échantillon joue ainsi le rôle d'un modulateur avec suppression de l'onde porteuse, le signal de Hall ne comportant que les deux ondes latérales.

Les fréquences sont choisies de telle façon que la somme et la différence soient aisément discriminables. Elles ne doivent pas être trop élevées pour éviter les couplages capacitifs ou inductifs. Pour des raisons de commodités expérimentales, la fréquence de l'induction B est celle du secteur (50 Hz). Nous avons choisi la fréquence de 65 Hz pour le courant I .

On a

$$V_H = \frac{R_H}{2d} I_0 B_0 \cos(\Omega \pm \omega)t$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon et R_H le coefficient de Hall cherché, de sorte que la mesure du coefficient de Hall est réalisée à 15 Hz ou 115 Hz.

Avec un appareil suffisamment sélectif, on mesure la valeur efficace d'une des deux ondes latérales :

$$V_e = \frac{R_H}{d\sqrt{2}} I_e B_e.$$

Les avantages que présente cette méthode sur la méthode à courants continus sont les suivants :

1° Elimination des tensions thermoélectriques qui peuvent être très importantes dans le cas des semiconducteurs liquides.

2° Elimination des effets Nernst et Righi-Leduc qui apparaissent à des fréquences différentes de celle de V_H :

Effet Nernst : $V_N = A \cos \omega t$.

Effet Righi-Leduc : $V_{RL} = B \cos \omega t$.

3° Elimination de l'effet Ettingshausen :

$$V_E = \alpha P \frac{I_0 B_0}{2d} \left[\exp\left(-\frac{\Omega - \omega}{\omega_0}\right) \cos(\Omega - \omega)t + \exp\left(-\frac{\Omega + \omega}{\omega_0}\right) \cos(\Omega + \omega)t \right].$$

Si l'on choisit Ω et ω de telle façon que

$$\Omega \pm \omega \gg \omega_0$$

où ω_0 est l'inverse du temps de relaxation thermique ($\omega_0 \approx 0,1 \text{ s}^{-1}$ pour Bi), les coefficients exponentiels sont très faibles, et V_E est négligeable.

4° Elimination des tensions induites dues aux mouvements magnéto-hydrodynamiques. Bien que le calcul précis soit complexe Busch et Vogt [10] pensent que ces tensions sont proportionnelles à IB^2 , de sorte qu'elles apparaissent à des fréquences différentes de celle de la tension de Hall.

5° Suppression des effets d'électrolyse ou de polarisation.

6° Insensibilité aux déplacements du point isoélectrique. En effet entre les sondes de Hall, il existe toujours une petite différence de potentiel de pulsation Ω . Cette tension est compensée au mieux comme nous le verrons plus loin mais, à hautes températures, il y a toujours des fluctuations. La détection synchrone accordée à l'une des pulsations $\Omega \pm \omega$ n'est pas sensible à ces variations à la condition qu'elles restent d'amplitude raisonnable pour ne pas saturer le préamplificateur.

L'inconvénient principal de la méthode, outre sa relative complexité de mise en œuvre, est l'effet d'intermodulation par combinaison des tensions parasites Ω et ω dans les éléments non linéaires des circuits. Ce point particulier sera discuté plus loin.

III. Cellules de mesure. — Le succès des mesures du coefficient de Hall dépend en grande partie de la construction de cellules adaptées. Nous avons utilisé trois cellules : une en quartz fondu, deux en alumine frittée ultra pure (Fig. 1). Ces deux réfractaires sont chimiquement inertes vis-à-vis du tellure et du sélénium liquide. Dans les trois cas, les empreintes ont été creusées à l'aide d'une machine à ultra-sons. Leurs profondeurs sont, pour la cellule en quartz $0,48 \pm 0,01 \text{ mm}$, pour les cellules en alumine $0,465 \pm 0,005 \text{ mm}$ et $0,987 \pm 0,005 \text{ mm}$.

FIG. 1. — Cellule et four de mesure de l'effet Hall. (Echelle 1/2)

1. — Trou de fixation.
2. — Sonde graphite.
3. — Ressort haute température Nimonic 90.
4. — Tube acier inoxydable.
5. — Tige molybdène.
6. — Tube alumine frittée.
7. — Tube silice fondue transparente.
8. — Fil de mesure platine.
9. — Silice fondue opaque.
10. — Tube molybdène.
11. — Enroulement non inductif bifilaire Nikrothal.
12. — Réservoir alumine frittée.
13. — Echantillon liquide.
14. — Sonde graphite.
15. — Cellule alumine frittée.

- — — Liquide.
- ||| Ciment Eccoceram QC.
- Thermocouple Chromel-Alumel.

Le rapport longueur/largeur est de l'ordre de 5, la correction sur la tension de Hall due à la longueur finie de l'échantillon est donc négligeable [6]. De plus, les bras liquides transversaux sont assez étroits pour que l'uniformité des lignes de courant ne soit pas perturbée par les sondes de Hall [11]. Des sondes coniques en graphite assurent les contacts avec le liquide. Le graphit est choisi du fait de son inertie chimique vis-à-vis des alliages Se-Te liquides. Au-dessus de 500 °C environ ces derniers attaquent profondément la plupart des métaux. Des fils de platine relient ces sondes à la partie supérieure du four. La face supérieure des cellules est polie optiquement ainsi que le réservoir qui assure la liaison avec le tube support en

alumine. L'étanchéité est assurée par des ressorts spéciaux placés hors du four.

IV. Dispositif expérimental. — **IV.1 FOUR. REMPLISSAGE.** — Le four (Fig. 1), constitué par un enroulement bifilaire non inductif en Nikrothal, permet d'atteindre 800 °C avec une puissance de 300 W environ. L'ensemble du dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.

FIG. 2. — Dispositif de mesure de l'effet Hall.

1. — Joint torique.
 2. — Tube alumine frittée.
 3. — Bobine sans fer.
 4. — Thermocouple Chromel-Alumel (température de l'échantillon).
 5. — Thermocouple de régulation du four.
 6. — Four.
 7. — Echantillon liquide.
 8. — Laine de quartz.
 9. — Système de refroidissement avec circulation d'eau (pyrex).
 10. — Sonde de Hall axiale.
 11. — Bobine de compensation.
 12. — Collecteur d'air.
- Plexiglas.

Une première technique de remplissage du creuset consiste à mettre des morceaux de l'alliage solide dans le réservoir, à faire le vide et à chauffer. Au moment de la fusion, on envoie de l'argon dans le tube d'alumine de façon à forcer le liquide à pénétrer dans la cellule. L'opération est réussie si pendant sa durée un vide suffisant règne dans la cellule. Ceci est rare et il reste souvent de nombreuses bulles qui perturbent les mesures.

Une seconde technique consistant en un préformage de l'échantillon puis une fusion dans la cellule sous argon a également été utilisée.

Un contrôle de la composition des échantillons après les mesures est nécessaire lorsque l'on étudie des alliages. Il peut être réalisé à l'aide des rayons X.

IV.2 BOBINE D'INDUCTION. — L'induction magnétique de pulsation (50 Hz) est produite par une bobine sans fer refroidie par une circulation forcée d'air. Cette bobine est constituée d'environ 3 000 tours de fil de cuivre enroulé sur une longueur de 50 cm. La self-inductance est compensée par une batterie de condensateurs de 28 μF . En régime permanent on peut faire passer un courant de 27 A (3,3 kW) produisant une induction sinusoïdale de valeur efficace 2 000 G et en pointe un courant de 40 A (7,7 kW) produisant 3 000 G. La relation entre l'induction magnétique B au centre de la bobine et le courant I la traversant s'écrit :

$$B_G = 74,6 I_A.$$

Bien que cette relation soit valable à 2 % près, nous avons préféré mesurer l'induction avec une sonde de Hall axiale placée en dessous du four à 8 cm environ de l'échantillon liquide. Cette sonde est alimentée par un courant synchrone (Ω) avec celui traversant l'échantillon. Nous obtenons par modulation un signal de pulsation $\Omega \pm \omega$ qui sert de référence pour la détection. La linéarité de cette sonde est convenable et nous avons pu vérifier que sa tension de sortie s'exprime par $V_{mv} = (0,0107 \pm 0,0001) B_G$ lorsque le courant qui la traverse est de 100 mA. Cette relation est valable pour une induction B comprise entre 100 et 4 000 gauss. A l'aide d'une deuxième sonde nous avons étudié l'homogénéité de l'induction magnétique dans la région centrale. Sa variation relative est environ $10^{-3}/\text{cm}$ sur 10 cm au voisinage du centre. Dans le bas de la bobine d'induction, on a placé une petite bobine de fil de cuivre servant à capter une tension utilisée pour la compensation des parasites à 50 Hz.

IV.3 ELECTRONIQUE. — Le schéma de principe des circuits de mesure est donné sur la figure 3. Nous y distinguons :

- 1° L'alimentation de la plaquette liquide en courant alternatif de pulsation Ω (1-2-3).
- 2° La boîte de distribution (4) permettant d'alimenter la sonde de Hall axiale (8) à la pulsation Ω et de mesurer l'intensité des courants circulant dans cette sonde et dans le liquide (5). Après filtrage (7) et amplification (6), une des composantes du signal de Hall délivrée par cette sonde permet de mesurer l'induction et sert de référence pour la détection synchrone (9).
- 3° Le dispositif de mesure de la tension de Hall. Celle-ci est en général très faible (10 à 100 nV) et sa mesure nécessite :
 - le contrôle à l'aide du potentiomètre P et de la

FIG. 3. — Schéma électronique de la mesure.

1. — Générateur (Ω).
2. — Amplificateur de puissance.
3. — Transformateur (adaptateur d'impédance).
4. — Boîte de distribution.
5. — Convertisseur alternatif $\rightarrow$ continu.
6. — Amplificateur.
7. — Filtre.
8. — Sonde de Hall.
9. — Détection synchrone.
10. — Enregistreur multivoies.
11. — Echantillon liquide.
12. — Bobine de compensation.
13. — Atténuateur. Déphaseur.
14. — Filtre passif.
15. — Oscilloscope 10 $\mu\text{V}/\text{cm}$.
16. — Amplificateur sélectif (accordé Ω).
17. — Amplificateur sélectif (accordé ω).
18. — Oscilloscope double trace.

capacité variable C , de l'équipotentialité à la pulsation Ω des deux sondes de mesure,

— la compensation en amplitude et en phase (13) des forces électromotrices parasites (à 50 Hz) recueillies par induction sur les fils de mesure. Elle est effectuée grâce à la bobine de compensation (12).

Ces deux opérations de compensation (Ω et ω) sont contrôlées par une chaîne comprenant deux oscilloscopes (15 et 18) et deux amplificateurs sélectifs (16 et 17). Cependant ces réglages ne sont pas parfaits et les mouvements du liquide déplacent continuellement le point isoélectrique. Aussi, dans certaines expériences, avons-nous introduit avant la détection, un filtre passif basse impédance (14) pour atténuer les para-

sites (80 dB). Notons que ce filtre atténue également le signal de 12 dB. Après compensation, le signal de Hall est envoyé sur un appareil de détection synchrone à très faible niveau HR8-PAR (9). L'étalonnage du gain de la chaîne est fait en injectant à l'entrée de celle-ci un signal étalonné délivré par la détection. Le signe de l'effet Hall est obtenu par comparaison de phase avec des mesures faites sur le cuivre, dont l'effet Hall est négatif.

- 4° La plupart des signaux, y compris la température de l'échantillon, sont enregistrés sur un potentiomètre multivoies Meci (10).

La principale cause d'erreur dans cette technique de mesure du coefficient de Hall réside dans les effets d'intermodulation. Si par suite de non-linéarités, il y a mélange de la pulsation Ω du courant et de la pulsation ω de l'induction, on obtient un signal à la pulsation $\Omega \pm \omega$ indiscernable du signal de Hall cherché. Il peut exister deux sources de signaux d'intermodulation (12) :

- 1° Le circuit d'alimentation de l'échantillon. On peut alors recevoir un signal parasite soit à cause de la non-équipotentialité inévitable des sondes de Hall, soit à cause du couplage inductif entre les fils d'alimentation et les fils de mesure. La qualité des appareils d'alimentation au point de vue distorsion, bruit, ondulation résiduelle à 50 Hz est bonne. Nous avons soigneusement vérifié les signaux d'alimentation de l'échan-

tillon ; malgré la présence d'une très faible ondulation à 50 Hz ($< 10^{-3}$) superposée au signal à 65 Hz, nous n'avons pas détecté d'intermodulation. De plus l'équipotentialité étant contrôlée de façon assez précise, le décalage théorique calculé entre les sondes de Hall est de l'ordre de 0,1 μ m.

- 2° Dans le circuit de mesure, des tensions trop importantes aux fréquences Ω et ω peuvent engendrer des signaux d'intermodulation. A notre demande le fournisseur du circuit de détection synchrone a fait quelques essais qui ont montré que le taux de la distorsion d'intermodulation est de l'ordre de 5×10^{-4} . Ceci assure qu'une compensation convenable à l'entrée de la chaîne peut annuler l'effet d'intermodulation. Enfin, et c'est sans doute le point le plus important, nous avons fait un certain nombre d'essais que nous décrivons ci-dessous et qui ont montré que les erreurs dues à ce dispositif de mesure devaient être faibles.

V. Validité de la méthode. Coefficient de Hall du tellure. — Avant d'étudier les alliages liquides Se-Te, nous avons voulu nous assurer de la bonne marche de notre dispositif de mesure en effectuant des essais sur des matériaux dont le coefficient de Hall est connu. Nous avons utilisé deux variétés de cuivre, du mercure liquide et de l'indium liquide. Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature comme on peut le voir dans le tableau ci-après :

Matériau étudié	Epaisseur (mm)	Température (°C)	R_H $10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$	Valeurs de R_H de la littérature $10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$
—	—	—	—	—
Cuivre ordinaire	0,215	25	— 5,5	— 5,15 à — 5,20 suivant traitement mécanique (11)
Cuivre OFHC	0,240	25	— 5,2	
Mercure	0,22	25	— 7,6	— 7,6 (13)
	0,50	25	— 7,6	— 7,46 (14)
				— 7,3 (9)
Indium	0,50	156-180	— 5,2	— 5,3 (13)
				— 5,5 (15)

Sur les figures 4 et 5 nous avons porté les tensions de Hall mesurées respectivement en fonction de l'induction magnétique B et du courant I . La linéarité des relations $V_H(I)$ et $V_H(B)$ est bien vérifiée compte tenu des erreurs expérimentales. De plus les résultats des mesures effectuées à la fréquence somme (115 Hz) et à la fréquence différence (15 Hz) sont en bon accord. Enfin, pour le mercure, les résultats obtenus avec deux cellules d'épaisseurs différentes sont concordants.

Ces divers essais ont donc établi la validité de la méthode et du dispositif réalisé pour mesurer avec une précision acceptable des tensions de Hall de l'ordre de 10 à 100 nV sur des échantillons de faible résistance.

Nous avons ensuite mesuré le coefficient de Hall du

tellure liquide. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 6 qui représente $\text{Log} |R_H|$ en fonction de $(10^3/T)$. Nous pouvons estimer la précision de nos mesures entre 5 et 8 % jusqu'à 650 °C environ ; au-delà elle est vraisemblablement entre 10 et 15 % par suite des instabilités du liquide. Le coefficient de Hall est négatif et sa valeur absolue décroît lorsque la température croît. Les valeurs obtenues entre le point de fusion et 750 °C environ sont en bon accord avec celles de Tieche [9] et Enderby et Walsh [16]. Nous n'avons pas trouvé comme ces chercheurs l'inversion de signe, ni les valeurs relativement élevées de Epstein et al. [17]. Nous avons réussi à faire quelques mesures dans la zone de surfusion et il semble que la valeur absolue

FIG. 4. — Tensions de Hall mesurées en fonction de l'induction.

Cuivre OFHC $d = 0,24$ mm $T = 25$ °C
 Mercure $d = 0,50$ mm $T = 25$ °C

FIG. 5. — Tensions de Hall mesurées en fonction du courant.

Cuivre OFHC $d = 0,24$ mm $T = 25$ °C
 Mercure $d = 0,50$ mm $T = 25$ °C

FIG. 6. — Coefficient de Hall et mobilité du tellure liquide.

de R_H augmente assez vite lorsque la température diminue. Ce phénomène est peut être lié au fait que, dans cette zone de température, le tellure liquide a un comportement « semiconducteur » (4). Sur la figure 6 nous avons également porté les valeurs de la mobilité de Hall calculées par $\mu_H = |R_H| \sigma$ (σ tirée de (4)). Dans la limite de la précision de nos mesures, μ_H est indépendant de la température et vaut environ $0,24$ cm²/V S.

Les valeurs et le signe du coefficient de Hall (négatif alors que le pouvoir thermoélectrique est positif (4)), la valeur de μ_H et sa dépendance en température sont difficiles à interpréter. En effet, actuellement, il existe aucune théorie satisfaisante permettant d'expliquer les phénomènes de transport dans les systèmes désordonnés. Une étude en cours du coefficient de Hall des alliages Se-Te nous apportera peut-être quelques éclaircissements, ces alliages liquides présentant un caractère semiconducteur plus prononcé que le tellure.

Bibliographie

- [1] PERRON (J. C.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1964, **258**, 4698.
- [2] PERRON (J. C.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1965, **260**, 5760.
- [3] GUBANOV (A. I.), *Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors*, 1965, Consultants Bureau (New York).
- [4] PERRON (J. C.), *Adv. in Phys.*, 1967, **16**, 657.
- [5] RYABOVA (R. I.), USTYUGOV (G. P.), KUDRYAVTSEV (A. A.), *Trudy Mosk. Khim. Tekn. Inst.*, 1965, **49**, 47.
- [6] JAN (J. P.), *Solid State Physics* 1957, **5**, 1. Acad. Press (New York).
- [7] CUSACK (N. E.), ENDERBY (J. E.), KENDALL (P.), TIECHE (Y.), *J. Sci. Int.*, 1965, **42**, 256.
- [8] RUSSEL (B. R.), WAHLIG (C.), *Rev. Sci. Inst.*, 1950, **21**, 1028.
- [9] TIECHE (Y.), (Thèse), *Phys. Kondens. Mat.*, 1963, **1**, 78.
- [10] BUSCH (G.), VOGT (O.), *Helv. Phys. Acta*, 1954, **27**, 241.
- [11] HURD (C. M.), *J. Sci. Inst.*, 1965, **42**, 465.
- [12] SUCHANNEK (R. G.), *Rev. Sci. Inst.*, 1966, **37**, 589.
- [13] GREENFIELD (A. J.), *Phys. Rev.*, 1964, **135** A, 1589.
- [14] CUSACK (N. E.), KENDALL (P.), *Phil. Mag.*, 1961, **6**, 419.
- [15] TAKEUCHI (S.), ENDO (H.), *Trans. Jap. Inst. Metals*, 1961, **2**, 243.
- [16] ENDERBY (J. E.), WALSH (L.), *Phil. Mag.*, 1966, **14**, 991.
- [17] EPSTEIN (A. S.), FRITZCHE (H.), LARK-HOROVITZ (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 412.