

解 説

無機ガラスの熱伝導特性

松岡 純

滋賀県立大学工学部材料科学科

(受取日 : 2012 年 5 月 24 日, 受理日 : 2012 年 6 月 19 日)

Thermal Conductivity of Inorganic Glasses

Jun Matsuoka

Department of Materials Science,
The University of Shiga Prefecture

(Received May 24, 2012; Accepted June 19, 2012)

After introducing the basic approach to thermal conductivity of glass, composition dependence of the thermal conductivity of oxide and chalcogenide glasses are reviewed. In simple silicate glasses, increase of the non-bridging oxygen is found to decrease the phonon mean free path and also the thermal conductivity. Substitution of silicon to aluminum in silicate glass is found to increase the thermal conductivity, which should be due to the increase of connectivity of glass network or decrease of non-bridging oxygen. In borate glasses, increase of the four-fold coordinated boron is found to increase the thermal conductivity and borate anomaly or the maximum against alkali content is found in alkali borate glasses. In borosilicate glasses, thermal conductivity is not so high compared with aluminosilicate glasses. This should be due to the difference of the vibration frequency of Si-O and B-O bonds which would cause the termination of the propagation of lattice vibration. In chalcogenide glasses, maximum of the thermal diffusivity is shown when average coordination number is 2.6.

Keywords: glass, thermal conductivity, phonon, mean free path, glass composition



松岡 純

Jun Matsuoka

E-mail: matsuoka.j@mat.usp.ac.jp

1. はじめに

ガラスとは高粘度の液体を冷却した際に、結晶が析出することなしに固化した非平衡固体である。そのうち無機酸化物ガラスは数千年前の古代から人間によって作られており、また黒曜石もマグマが冷えてできた天然のガラスである。ガラス窓や瓶などに使われるソーダ石灰ガラスはその一つで、 Na_2O 、 CaO 、 SiO_2 の三種類の酸化物が、基本成分である。ガラスは液体構造が凍結されたためランダムな構造を持つとされるが、実際には Fig.1 のように、ソーダ石灰ガラスだと1個の Si には4個の O が配位して正四面体構造を作り、また1個の O には2個または1個の Si が配位しており、これはケイ酸塩鉱物の結晶と同じである。ガラス構造にランダム性が生じるのは、もう少し遠くまでの原子配列についてである。たとえば石英の結晶とシリカガラスの組成式は共に SiO_2 だが、前者では Si-O-Si の結合角は一定であるのに対し、後者では分布をもつ。また前者では6個の Si と6個の O からなる環が構造の基本となっているが、後者では様々な個数の原子からなる環状構造が混在している。そのため無機ガラスの構造は共有結合でできたランダム網目構造と呼ばれることが多い。話をソーダ石灰ガラスに戻すと、Si のまわりとは異なり Na や Ca のまわりの酸素の配位構造は、ケイ酸塩結晶である長石などの中と比べ、配位数や結合距離がかなり乱れている。これは、ランダムな液体構造が凍結する際に結合力の強い Si-O の共有結合に歪が生じて不安定にならないように微小な原子位置の変化が生じる代償として、結合力の弱い Na-O や Ca-O のイオン結合にしわ寄せが来たものと考えられる。

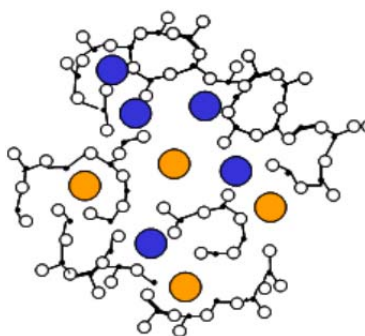


Fig.1 Structure of Na_2O - CaO - SiO_2 glass. Small closed circle: O^{2-} , small open circle: Si^{4+} , large circle: Na^+ and Ca^{2+} .

上記のようなガラスは SiO_2 を主成分とし、Si-O の共有結合の網目構造が基本となるため、ケイ酸塩ガラスと呼ばれる。その構造では、ガラス中で2個の Si と共有結合している O を架橋酸素、1個の Si としか共有結合していない O を非架橋酸素という。酸化物ガラスにはケイ酸塩ガラスのほかに、 B_2O_3 を主成分とし B-O の共有結合が基本となるホウ酸塩ガラスや、 P_2O_5 や GeO_2 を主成分とするガラスなどもある。このうちホウ酸塩ガラス中のホウ素は、まわりに O が3個ついた三配位構造と O が4個ついた四配位構造のどちらもと、その存在比はガラス組成に依存する。なお、このうちで四配位ホウ素は BO_4 四面体全体として負に帯電し、電荷補償のため近くにアルカリイオンなどが存在している。また三配位構造には、配位している O がすべて架橋酸素のものと、非架橋酸素を含むものが存在する。さらに、共有結合性の網目を作る成分を2種類以上含むガラスもあり、電子機器用などに幅広く用いられている。たとえば、理化学機器などで馴染みのあるパイレックスガラスは

SiO_2 と B_2O_3 を網目構造の成分とするホウケイ酸塩ガラスのうち SiO_2 の割合が多い部類に属し、同じホウケイ酸塩ガラスでも B_2O_3 の割合が多いものは電子部品の接着や封着のための低融ガラスとして、たとえば1台の携帯電話にも20種類以上の組成が使われている。また SiO_2 と Al_2O_3 の両方を含むアルミノケイ酸塩ガラスは耐熱性と低い熱膨張率を必要とする電子レンジのターンテーブルなどを作るために使われる。また、液晶ディスプレイの基板には、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 のすべてを含むアルミノホウケイ酸塩ガラスが使われている。以上で述べた Si、B、Al のまわりの配位構造を模式的に Fig.2 に示す。このうち四配位アルミニウムは四配位ホウ素と同様に、電荷補償のための陽イオンを伴っている。

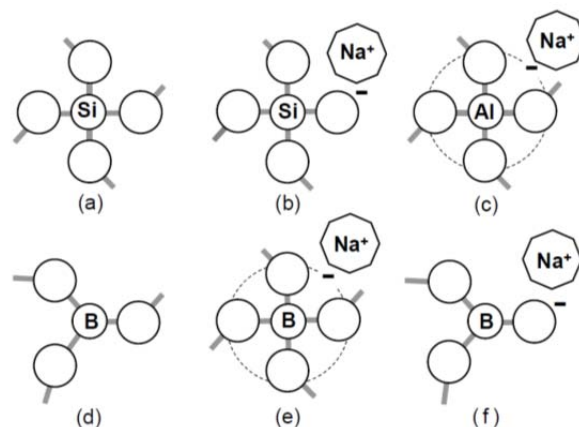


Fig.2 Structural units in oxide glass. Large open circle indicates oxygen, and gray solid line indicates covalent bond. (a) 4-fold coordinated silicon free from non-bridging oxygen. (b) 4-fold coordinated silicon with one negatively charged non-bridging oxygen. (c) 4-fold coordinated aluminum free from non-bridging oxygen with an unlocalized negative charge. (d) 3-fold coordinated boron free from non-bridging oxygen. (e) 4-fold coordinated boron free from non-bridging oxygen with an unlocalized negative charge. (f) 3-fold coordinated boron with one negatively charged non-bridging oxygen.

更に無機ガラスには酸化物ガラスの他に、フッ化ジルコニウムなどを主成分とするフッ化物ガラス、硫化物やセレン化物などからなるカルコゲナイドガラスなどもある。

ガラスの実用的な側面からは、熱伝導率の高いガラスと低いガラスの両方が求められている。またガラスの成形加工プロセスにおける熱伝導特性も、プロセスのシミュレーションにより最適製造条件を見出そうという最近の技術の流れから、重要度が増してきている。熱伝導率が高いガラスが求められるのは、主に電子部品用のガラスである。半導体、コンデンサ、インダクタ、抵抗などの電子部品の多くは現在はチップ部品化されているが、そこで接着剤、封着剤、焼結助剤などとして用いられるのは主にガラスである。有機系の接着剤は長期耐久性やガスバリア性の問題から、一部にしか使われていない。これらの電子部品は発熱による温度上昇が問題となるため、高熱伝導性のガラスが望まれる。他方で低熱伝導性のガラスが望まれるのは断熱材の分野である。ガラス繊維を綿状にしたガラスウールはアスベスト代替の断熱材料として以前から用いられてきたが、建築基準法の改正や省エネ電化製品（冷蔵庫、エアコン

ンなど)への関心の高まりから、より熱伝導率の低いガラスも求められている。

ガラスの成形加工プロセスと熱伝導のかかわりは、たとえば高温で融けたガラスの金型成型のシミュレーションがある。ガラス瓶は以前から高粘度のガラス融液を金型の内面に空気圧で押しつけるブロー成形が行われており、また最近では融けたガラスのプレス成型により無研磨でレンズを作ることも広く行われるようになってきている。これらのプロセスは600℃以上の高温で行われ、しかもガラス融液の粘度は温度が10℃変化すると1割以上変化するため、温度の分布や時間変化に関する熱伝達の大きさは重要である。このような高温では格子振動による熱伝導に加え、赤外線や可視光の熱放射による放射熱伝達が重要になる。この放射熱伝達は1000℃以上では格子熱伝導の10倍以上にもなり、そこでは光吸収スペクトルの温度依存性が重要であるが、まだ未解明な部分が多い。興味ある問題ではあるが、格子熱伝導とは物理的な視点がかなり異なるので、本稿では割愛する。

2. ガラスの格子熱伝導の基本

ガラスの熱伝導率を結晶と比較すると、Fig.3に示すように、¹⁾ 同じ組成でも熱伝導率が数桁低いということと、熱伝導率の温度係数が正であること、二つの特徴をもつ。固体の熱伝導率は単純化すると、

$$\kappa = \frac{1}{3} C v \lambda \quad (1)$$

で与えられる。ここで κ は熱伝導率、 C は比熱、 v は音速、 λ はフォノンの平均自由行程である。また熱伝導率を単位体積当たりの熱容量で割った値を熱拡散率 D と呼ぶ。なお、比熱、音速、平均自由行程はすべて格子振動の振動数に依存するため、熱伝導率は厳密には、ある振動数でのこれら三つの積を振動数について積分して3で割ったもの(格子振動は三次元空間のすべての方向に進む成分があるが熱伝導は一方向のみなので3で割る必要がある)となる。このうち比熱と音速は、組成の同じガラスと結晶では、通常は大きくても数十パーセント程度しか異ならない。このことから、ガラスと結晶の熱伝導率の違いの原因は平均自由行程の違いであり、それは固体物理の教科書で有名な Kittel によって半世紀以上も前に指摘された。²⁾

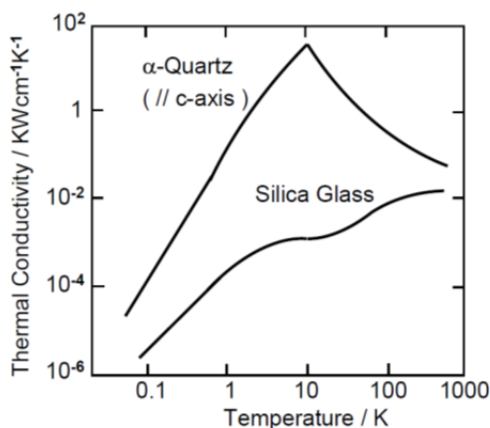


Fig.3 Thermal conductivity of glass and crystal with their composition of SiO₂.

フォノンの散乱要因は欠陥の無い結晶においては、熱振動による結晶格子の変形と、フォノン同士の相互作用による umklapp プロセスのみである。これらは低温では小さいため、平均自由行程は非常に大きい。そのため熱伝導率は温度上昇とともに、最初は比熱の増大に伴って大きくなり、途中からはこれらの散乱プロセスによる平均自由行程の減少に伴い小さくなる。³⁾ これに対しガラスは液体の構造がそのまま凍結されているため、構造が乱れている。格子振動は原子間の化学結合を通じて伝播するが、構造が乱れているため、ある原子 X から発して別の原子 Y へ二つの経路で伝わった格子振動は、原子 Y に到着した時点では位相が互いに合わず、干渉してしまう。これがガラスの熱伝導率が低い理由で、室温付近での平均自由行程は原子数個分、つまり 1 nm 程度である。ただし、極低温では長波長のフォノンしか励起されていないため散乱は小さく、そのためガラスと結晶の熱伝導率の違いは小さい。散乱の原因がフォノン同士の相互作用でなくガラスの乱れた構造に起因するため、短波長のフォノンが励起されている室温付近では、平均自由行程はその値が小さいだけでなく、その温度依存性も小さい。¹⁻⁸⁾ このことが、ガラスの熱伝導率が温度とともに緩やかに増大していく理由である。

3. ガラスの熱伝導率・熱拡散率の組成依存性

実用ガラスの室温での熱伝導率には、ガラス製造会社により測定されているものも多い。しかし SiO₂ だけでできているシリカガラスを除くと実用ガラスには構成成分として 4 種類以上の酸化物が含まれており、熱伝導率とガラス構造の関係を議論することは難しい。重金属を多量に含むガラスでは音速が遅いため熱伝導率が低くなることが分かっている程度で、熱伝導率の温度依存性まで含めた報告は、Kittel の論文から半世紀経っても 10 組成程度であった。そこで我々は、構成成分として 2 種類あるいは 3 種類だけの酸化物を含むガラスを作製し、その熱伝導率、熱拡散率の組成依存性について検討した。

Na₂O-SiO₂ ガラスの熱伝導率を Fig.4 に、またフォノンの平均自由行程を Fig.5 に示す。⁹⁾ この系のガラスでは平均自由行程は 0.4~0.7 nm である。このガラス中には Si⁴⁺、O²⁻、Na⁺ が含まれるが、このうち一番大きいのは O²⁻ でそのイオン半径は 0.13 nm であり、ガラスの構造は O²⁻ が最密充填よりやや緩やかに詰まり、その周囲の隙間に Si⁴⁺ と Na⁺ が入っていると考えればよい。フォノンの平均自由行程は構成原子数個分の大きさしかないの、かなり局在していると言える。

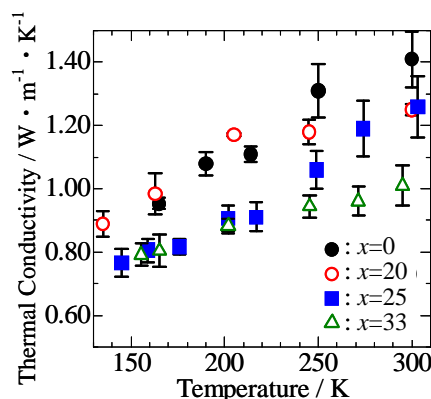


Fig.4 Thermal conductivity of $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses.⁹⁾

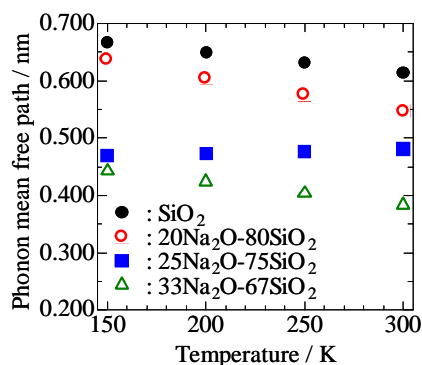


Fig.5 Phonon mean free path of Na₂O-SiO₂ glasses.⁹⁾

また、Na₂O の割合が増えると共に熱伝導率は低下し、平均自由行程が短くなっている。Na₂O が増えると非架橋酸素が増えるためガラスの網目構造は切断され、共有結合よりも弱いイオン結合を介した結びつきが増える。しかも低温比熱の解析結果によると、Si-O の共有結合の振動は 1 次元デバイモードと 3 次元デバイモードの和と近似できるような程度は非局在化していると考えられるが、Na-O のイオン結合の振動はアインシュタインモードで近似でき局在化していると言える。¹⁰⁾ このことが、Na₂O の増大により平均自由行程が減少することの原因と考えられる。

Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ ガラスの熱伝導率を Fig.6 に、またフォノンの平均自由行程を Fig.7 に示す。¹¹⁾ 図に示したガラス系では Na₂O-SiO₂ ガラスをもとに SiO₂ を AlO_{1.5} で置換しているが、置換が進むと共に熱伝導率は増大し、フォノンの平均自由行程も長くなっている。この置換でガラス

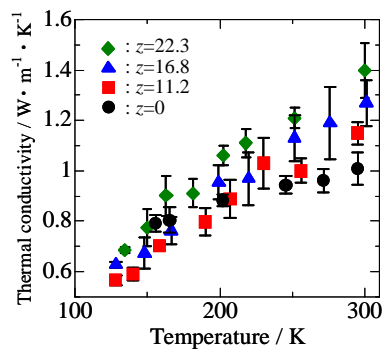


Fig.6 Thermal conductivity of 33Na₂O.zAlO_{3/2}.(67-z)SiO₂ glasses.¹¹⁾

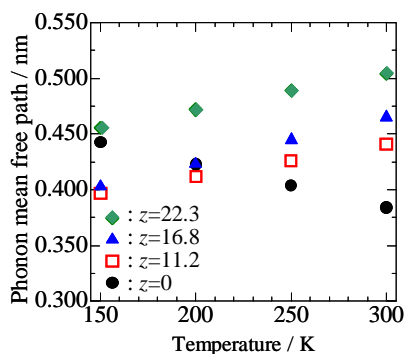


Fig.7 Phonon mean free path of 33Na₂O.zAlO_{3/2}.(67-z)SiO₂ glasses.¹¹⁾

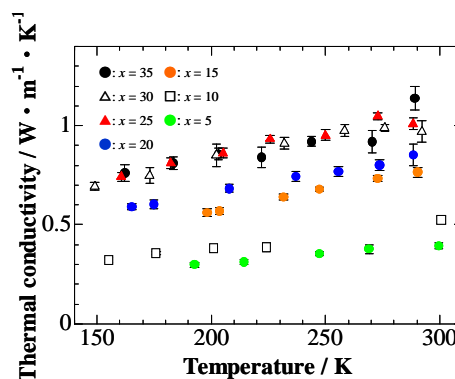


Fig.8 Thermal conductivity of xNa₂O·(100-x)B₂O₃ glasses.¹²⁾

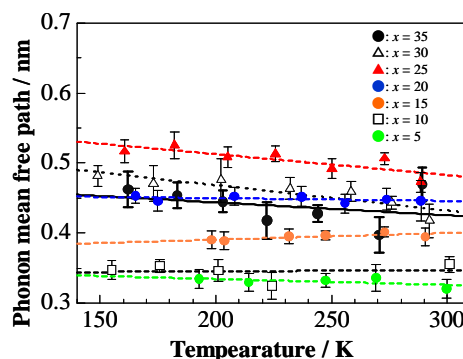


Fig.9 Phonon mean free path of xNa₂O·(100-x)B₂O₃ glasses.¹²⁾

構造は、Fig.2 に示す非架橋酸素を 1 個持つ Si が、非架橋酸素を持たない Al へと置き換えられる。つまり SiO₂ に Na₂O を加えることで切断されていた共有結合性の網目構造が、AlO_{1.5} による置換によって再び稠密になっていく。このことが平均自由行程を長くし、熱伝導率を増大させたと考えられる。この図で最もアルミニウムの多い組成では非架橋酸素を持つケイ素のうち 67% がアルミニウムに置き換えられているが、その熱伝導率はシリカガラスの値に匹敵する大きさである。

Na₂O-B₂O₃ ガラスの熱伝導率を Fig.8 に、またフォノンの平均自由行程を Fig.9 に示す。¹²⁾ この系のガラス中のホウ素の配位状態を NMR で調べた研究によると、B₂O₃ のみのガラス中では、ホウ素は架橋酸素だけに配位された三配位酸素だけである。これに Na₂O が加わると架橋酸素のみに取り囲まれた四配位ホウ素が形成され、Na₂O が 30 mol% 付近までは、その割合が増えていく。ところが Na₂O の量がこれ以上になると、もともとあった四配位ホウ素も分解して、1 個の非架橋酸素と 2 個の架橋酸素に配位された三配位ホウ素が増えていく。¹³⁾ そのため共有結合でできたガラスの網目は Na₂O が 30 mol% 付近で最も稠密になることからガラス転移温度やヤング率などもこの組成付近で極大を持ち、ホウ酸塩異常と呼ばれている。Fig.8 を見ると熱伝導率にも同様の傾向が見られており、例として 270 K での熱伝導率を組成の関数として表すと Fig.10 のようになる。この図からも、熱伝導率においてもホウ酸塩異常が見られることが判る。

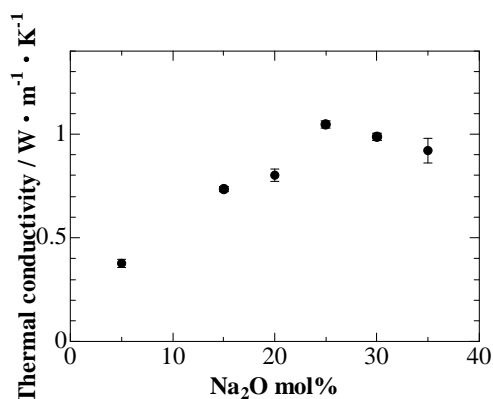


Fig.10 Thermal conductivity of Na₂O-B₂O₃ glasses at 270 K.¹²⁾

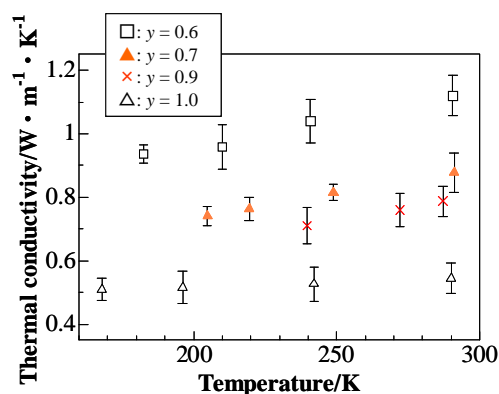


Fig.11 Thermal conductivity of $y\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{SiO}_2$ glasses.¹⁴⁾

ホウ素とケイ素を同時に含むNa₂O-B₂O₃-SiO₂ガラスの熱伝導率を Fig.11 に、またフォノンの平均自由行程を Fig.12 に示す。¹⁴⁾ ここでは B₂O₃ と SiO₂ の比を固定して Na₂O の量を変化させている。このとき NMR による構造研究によると、図に示した範囲に限るとホウ素のうち四配位となっているものの割合は 0.5 付近でほぼ一定であり、y=0.6 の組成では非架橋酸素はほとんど存在しないが、y が増えると非架橋酸素が生じることが知られている。¹⁵⁾ このガラス系で y = 0.6 での平均自由行程は、非架橋酸素がほとんど存在しないにも関わらず 0.45 nm 程度とシリカガラスの 0.6 nm に比べてかなり短く、ケイ素のうち 2/3 が非架橋酸素を持つ 25Na₂O·0.75SiO₂ ガラスと同程度である。これは Fig.7 に示したアルミノシリケート系とは全く異なっている。ガラス転移温度やヤング率などはボロシリケート系とアルミノシリケート系のどちらでも、非架橋酸素が存在しないことに対応して高い値を持ち、比熱でも同様の傾向が見られている。それにも関わらず熱伝導ではボロシリケートとアルミノシリケートで挙動が異なるのは、格子振動の振動数の違いに起因すると考えられる。アルミニウムは周期表上ではケイ素のすぐ左隣であり、原子量もほぼ同じである。そのため赤外吸収スペクトルでも Si-O の伸縮振動と四配位アルミニウムの Al-O 伸縮振動はどちらも 1100 cm⁻¹ 付近に存在し、区別がつかない。これに対しホウ素は周期表ではケイ素の左上にあり、共有結合の強さも原子量もまったく異なる。赤外吸収スペクトルでも両者の吸収ピークは簡単に分離できる。以上のことからボロシリケートガラスではフォノンの平均自由行程が短いのは、Al-O-Si 結合は化学結合として結合しているだけでなく Al-O と Si-O の振動数が近いので振動が非局在化しているのに対し、B-O-Si 結合は化学結合としては結合しているものの、B-O と Si-O の振動数が異なるので振動が非局在化しておらず、振動の伝播という意味では構造が切断されているためと考えられる。なお、Fig.11 と Fig.12 で y>0.6 となると熱伝導率と平均自由行程がどちらも下がっているのは、非架橋酸素の生成が原因と考えられる。

酸化物ガラスと別の無機ガラスの一つに、カルコゲナイドガラスがある。カルコゲンとは 16 属元素のうち S, Se, Te の総称であり、カルコゲナイドガラスはこれらの元素と 14 属の Si, Ge や 15 属の P, As, Sb などと出来ている。酸化物ガラスと異なりカルコゲンと 14, 15 属元素の電気陰性度差が小さいため共有結合性が強く、そのため陽性元素とカルコゲンの比を変化させることができ、Ge と O のみからなるガラスは GeO₂ 組成しかないのに対し、Ge と S のみのガラスでは GeS_{1.9}, GeS_{2.3}, GeS_{3.2} など様々な元素比が

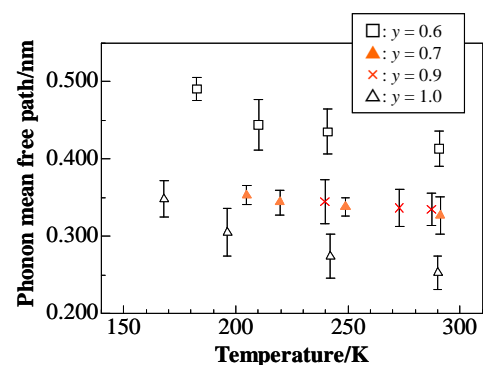


Fig.12 Phonon mean free path of $y\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{SiO}_2$ glasses.¹⁴⁾

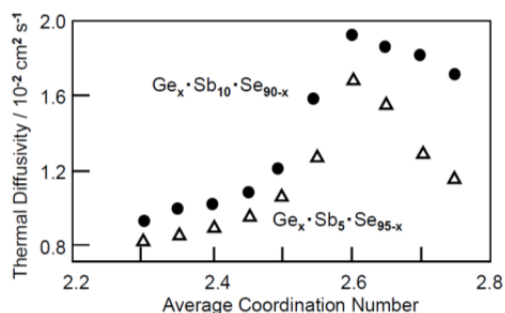


Fig.13 Thermal diffusivity of Ge-Sb-Se glasses as a function of average coordination number.¹⁹⁾

可能である。また、その構造中には S-S や Ge-Ge 結合のように同種元素間の結合も存在する。ガラス構造中では、14 属元素は手が 4 本、15 属元素は手が 2 本、16 属元素 (カルコゲン) は手が 2 本と考えればよい。このカルコゲナイドガラスの安定性について、平均配位数に基づく考えが提案されている。^{16, 17)} たとえば Ge_{0.2}As_{0.1}S_{0.7} という組成だと平均配位数は $\langle r \rangle = (0.2 \times 4 + 0.1 \times 3 + 0.7 \times 2) / (0.2 + 0.1 + 0.7) = 2.50$ で与えられる。この考えは、融液を冷却した際のガラスへのなり易さ (冷却中の結晶の析出しにくさ) は $\langle r \rangle = 2.4$ で最も大きいことを説明するもので、 $\langle r \rangle$ が 2.4 より小さいと融液の中の原子の流動性が高い (併進運動の自由度が残っている) ため原子がすぐに安定な位置へ拡散して結晶が析出し、逆に $\langle r \rangle$ が 2.4 より大きいと拘束が強すぎてランダムな構造のままだと固化した際に大きな歪エネルギーが生じるため結晶になり易くなるという、パーコレーション

転移に基づく挙動だと考える。このカルコゲナイドガラスの熱拡散率は Fig.13 に示すように、上記の値とは少し異なるものの平均配位数 $\langle r \rangle$ によって整理でき、 $\langle r \rangle = 2.6$ で最大になる。この組成依存性は、 $\langle r \rangle$ が 2.6 よりも小さいときには共有結合の数が少ないため、そこを通るフォノンの伝播があまり生じにくく、逆に $\langle r \rangle$ が 2.6 よりも大きいと歪んだ結合が多いためフォノンが散乱され易いためだと説明されている。^{18,19)}

以上に示したようにガラスの格子熱伝導はガラス構造と深く関係しており、フォノンの平均自由行程を求めることで、ガラス中の格子振動についての理解も深まると考えられる。

4. おわりに

ガラスの熱伝導について、組成依存性に関する筆者らの研究を中心に紹介した。ガラス構造との関連についてのより詳しい考察については元文献を見てほしい。他の研究者による報告例が僅かしかない状態からスタートし、ラフなスケッチで良いから組成依存性について理解しようとしてきたため、測定精度の向上は二の次にしてきた。この記事で少しでも多くの方に興味を持っていただき、より精密な測定をしていただければと願っている。また、ここで紹介した以外にも、極低温での熱伝導に限れば多くの論文が出ており、振動の伝播の分子動力学シミュレーションも行われている。また逆に、ガラス転移温度より高温になったときの熱伝導率の変化や熱伝導に対する構造緩和の影響などのように、ほとんど報告が無いが興味深い分野も残されている。今後も物性発現機構という物理の世界と組成依存性という化学の世界の両方を睨みながら、ガラスと熱の関係について様々な方向から研究を続けていきたいと考えている。お気づきの点があればご教示いただきたい。

文 献

- 1) R. C. Zeller and R. O. Pohl, *Phys. Rev.* **B4**, 2029 (1971).
- 2) C. Kittel, *Phys. Rev.* **75**(6), 972-74 (1949).
- 3) R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Oxford University Press (1976).
- 4) D. G. Cahill and R. O. Pohl, *Solid State Commun.* **70**(10), 927-30 (1989).
- 5) D. G. Cahill and R. O. Pohl, *Phys. Rev.* **B35**(8), 4067-73 (1987).
- 6) J. J. Freeman and A. C. Anderson, *Phys. Rev.* **B34**(8), 5684-90 (1986).
- 7) A. K. Raychaudhuri, *Phys. Rev.* **B39**(3), 1927-31 (1989).
- 8) W. Schirmacher, *Europhys. Lett.* **73**(6), 892-98 (2006).
- 9) Y. Hiroshima, Y. Hamamoto, S. Yoshida, and J. Matsuoka, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 34-44 (2008).
- 10) K. Hirao, N. Soga, and M. Kunugi, *J. Am. Ceram. Soc.* **62**(11-12), 570-73 (1979).
- 11) 廣島靖之, 吉田智, 松岡純, 第 47 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, p.46 (2006).
- 12) M. Tohmori, T. Sugawara, S. Yoshida, and J. Matsuoka, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **50** (6), 358-60 (2009).
- 13) P. J. Bray and J. G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses* **4** (2), 37-46 (1963).
- 14) 松岡純, 吉田智, 菅原透, 第 50 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, p.69 (2009).
- 15) J. M. Roderik, D. Holland, A. P. Howes, and C. R. Scales, *J. Non-Cryst. Solids* **293-95**, 746-751 (2001).
- 16) J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 153-81 (1979).
- 17) M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 355-70 (1983).

- 18) K. N. Madhusoodanan and J. Philip, *Phys. Rev.* **B39** (11), 7922-27 (1989).
- 19) A. Srinivasan, K. N. Madhusoodanan, and E. S. R. Gopal, *Solid State Commun.* **83**(20), 163-66 (1992).