

التوصيلية الكهربائية و القدرة الكهروحرارية في مركب كرومات النيكل $NiCr_2O_4$

تاريخ استلام البحث 2002/04/24 - تاريخ قبوله 2003/11/29

ملخص

تم في هذا البحث دراسة خاصيتي التوصيلية الكهربائية والتأثير الكهروحراري لمركب كرومات النيكل $NiCr_2O_4$ ، والمحصرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة في مدى درجات الحرارة بين 300 K إلى 550 K. أظهرت نتائج هذه الدراسة أن لهذه العينات خصائص شبه الموصل وكانت قيمة التوصيلية الكهربائية بحدود $(10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ عند درجة حرارة 400 K. ووجد بأن قيم التوصيلية الكهربائية تقل مع ارتفاع درجة الحرارة ولوحظ حدوث تغير في قيم التوصيلية الكهربائية عند درجة حرارة 400 K تقريبا. كما تم حساب طاقتي تنشيط في هذا المركب مساويتان إلى 0.25eV و 0.29eV. كانت إشارة القدرة الكهروحرارية موجبة لهذا المركب في مدى درجة الحرارة قيد الدراسة، مما يدل على أن الحاملات الرئيسية للشحنة الكهربائية هي الفجوات. كما يلاحظ أن قيم القدرة الكهروحرارية عالية ونقل بصورة تدريجية مع زيادة درجة الحرارة، وأظهرت القدرة الكهروحرارية انقلابا ظهر على شكل قمة عريضة تتركز حول درجة الحرارة 315 K تقريبا دلالة على حدوث التحول في الطور التركيبي من التركيب المكعب إلى التركيب الرباعي القائم والنتائج عن تأثير جان تيلر التساهمي.

الكلمات المفتاحية: التوصيلية الكهربائية، التأثير الكهروحراري، تحول في الطور التركيبي.

كاظم احمد محمد

محمد سلطان عبد الرب

قسم الفيزياء

كلية التربية

جامعة الموصل العراق

Abstract

The electrical conductivity and thermoelectric power have been studied for the spinel magnetic compound $NiCr_2O_4$ in the temperature range 300 to 550 K.

This compound has been prepared using the solid state reaction method. The electrical conductivity shows semiconducting behaviors with typical value $(10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ at 400 K. Calculation of the activation energy resulted in two values 0.25 and 0.29 eV. The thermoelectric power decreases with increasing temperature and it shows very clear anomaly at about 315 K. These noticeable changes have been attributed to structural phase transformation from the cubic to tetragonal structure, which have been attributed to the Jahn-Teller cooperative effects.

Keywords: $NiCr_2O_4$, electrical conductivity, thermoelectric power, structural phase transformation.

Résumé

La conductivité électrique et la puissance thermo-électrique ont été étudiées pour le composé magnétique spinel $NiCr_2O_4$ dans la gamme de température 300-550 K.

Ce composé a été préparé par la méthode de la réaction à l'état solide. La conductivité électrique montre un comportement supraconducteur avec une valeur typique égale à $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 400 K. le calcul de l'énergie d'activation conduit à deux valeurs : 0,25 et 0,29 eV. La puissance thermoélectrique décroît quand la température augmente et montre une anomalie très claire aux environs de 315 K. Les variations notables ont été attribuées à la transformation structurale de phase du cubique au tétragonal, et qui est attribuée aux effets de Jahn-Teller.

Mots clés: $NiCr_2O_4$, conductivité électrique, puissance thermoélectrique, transformation structurale de phase.

Ahmed M. KADHAM
M. Soltane ABDELRAH
Department of Physics
College of Education
University of Mosul
Mosul, Iraq

العديد من الأكاسيد تركيب الاسباينل المعقد ذات الصيغة الكيميائية AB_2O_4 . إذ تمثل A و B معادن مختلفة، وقد تكون من نفس النوع. ومن أمثلة هذه المركبات المالكة لتركيب الاسباينل الطبيعي (Normal Spinel) المركب المغناطيسي $NiCr_2O_4$. تتوزع الكاتيونات (Cations)، Ni^{2+} و Cr^{3+} بين المواقع البينية لرباعي وثماني السطوح لشبيكة الأوكسجين ذات التركيب المكعب متمركز الأوجه، والتي غالبا ما يكتب التوزيع الأيوني لهذا المركب كما في الصيغة الآتية: $(Ni^{2+})[Cr_2^{3+}]O_4^{2-}$. يتبلور المركب $NiCr_2O_4$ بتركيب اسباينل مكعبي

الحرارة النوعية للنظام $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ بسبب التحول في الطور التركيبي الناتج عن تأثير جان التساهمي. يهدف هذا البحث إلى القيام بأجراء قياسات خاصيتي التوصيلية الكهربائية والتأثير الكهروحراري (معامل سيبك) لمركب كرومات النيكل $NiCr_2O_4$ كدالة لدرجة الحرارة في المدى من 300 K إلى 550 K. ودراسة تأثير التحولات في التركيب البلوري للعينة من المكعب إلى الرباعي والناجمة عن تأثير جان تيلر التساهمي على خاصيتي التوصيلية الكهربائية والتأثير الكهروحراري في هذا المركب.

التقنية التجريبية

أولاً: تحضير العينات

حضرت عينات مركب كرومات النيكل باستخدام تقنية الخزف الاعتيادية (usual ceramic method) حيث تجهز المواد الأولية اللازمة وهي أكسيد النيكل الأحادي NiO وأكسيد الكروم Cr_2O_3 ذات نقاوة 99.9% والمجهزة من شركة (Fluka) ثم تسخن إلى درجة $100^\circ C$ لفترة كافية للتخلص من الرطوبة. بعد ذلك تخلط نفس كمية المولات من NiO و Cr_2O_3 ثم تطحن في هاون من العقيق (Agate mortar) لمدة زمنية كافية تضمن الحصول على خليط متجانس. ثم يسخن الخليط في فرن في وجود الهواء الجوي $1000^\circ C$ ولمدة 24 ساعة ثم يترك الخليط ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل درجة حرارية واحدة لكل دقيقة تقريباً. تسمى هذه العملية التي تمت في تحضير كرومات النيكل بعملية التليد (sintering). يلي ذلك عملية كبس مسحوق المركب للحصول على عينات على شكل أقراص (pellets) ذات نصف قطر 0.65 cm وسمك 2 mm إلى 4 mm باستخدام مكبس ميكانيكي وضغط 10 ton/cm^2 . الخطوة الأخيرة هي عملية التلدين (annealing) حيث يتم تسخين الأقراص إلى درجة حرارة $1000^\circ C$ في الهواء ولمدة 24 ساعة ومن ثم تبرد العينات تدريجياً إلى أن تصل إلى درجة حرارة الغرفة. يحدث في هذه العملية انتشار داخلي للجسيمات المتجاورة حيث تتاح لها الفرصة كي تتموضع وتتمركز في مواقعها وتتماسك مع بعضها البعض فتقل المسامات بسبب انتشار الفراغات إلى سطح العينة. ثم يصقل سطحي العينة باستخدام ورق صقل ناعمة للحصول على سطح أملس وتوصيل ميكانيكي جيد مع حامل العينة.

في درجات الحرارة العالية ويتحول إلى التركيب الرباعي القائم (Tetragonal) تحت درجة حرارة 310 K إذ تصبح نسبة أبعاد الشبكة البلورية $c/a > 1$. أما المركبات $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ لقيم x المحصورة بين 0 و 1 فإنها تفصل بمنطقة ضيقة للطور المعيني القائم (Orthorhombic) حول تركيز حرج $x_c = 0.85$. يفسر التحول من التركيب المكعب إلى الرباعي القائم للنظام الخليط على أساس التغير في الطور للتركيب الناتج عن تأثير جان تيلر التساهمي (Cooperative Jahn Teller Effect). تنص نظرية جان تيلر على أن الحالات الإلكترونية الأرضية لـ Ni^{2+} تترتب على شكل رباعي السطوح وتكون غير مستقرة هندسياً فيرفع الانحلال محتثاً حالات أرضية غير منحلة للطاقة الأوطاً فتسبب استطالة (elongation) للأواصر الأيونية للشكل الرباعي القائم لأيونات Ni^{2+} [1,13].

تم البحث في منشأ التحولات (التشوهات) البلورية الكبيرة لعدد من مركبات الأسباينيل بواسطة عديد من الباحثين فقد استخدم كل من Goodenough *et al.* [4] و Dunitz *et al.* [2] مفهوم التكافؤ التساهمي (Covalency) ونظرية المجال البلوري (crystalline field) على التوالي في تفسير تكوّن أربع أواصر تساهمية مربعة مخلفة أصرتين أيونيتين أطول حول كل كاتيون فتسبب التشوه التلقائي للتركيب الرباعي القائم. تم مناقشة الظاهرة لاحقاً من قبل [7] على أساس مؤثر هاميلتوني مجهري (Microscopic Hamiltonian) يحوي طاقة المرونة وطاقة اهتزازات الشبكة والتفاعل بين الحالات الإلكترونية لكل أيون والتشوهات المنتظمة الناشئة عن المجال البلوري وأخيراً التفاعل بين الحالات الإلكترونية والأزاحات النسبية لأيونات، كما عالج Englman *et al.* [3] نظرية تحول الطور في مركبات الأسباينيل بالاعتماد على تقريب المجال الجزيئي حيث اشتملت النظرية على تأثير جان تيلر الديناميكي وكذلك حالات الاهتزاز المثارة. كما جرت دراسات عملية جديدة حول تركيب هذه الأكاسيد المغناطيسية. إذ أظهرت نتائج دراسة الأشعة تحت الحمراء أن المركب $NiCr_2O_4$ يمتلك قمة ذات عرض ثابت تقريباً يعتمد موقعها على درجة الحرارة ويكون دالة للتغير في النسبة c/a [15]. كما أوضحت دراسة حيود الأشعة السينية أن هناك تحولا في الطور التركيبي للمركب $NiCr_2O_4$ [12]. واستنتج Kim *et al.* [9] أن اتساع قمة حيود أشعة X عند درجة حرارة التحول ينشا عن تواجد طورين في درجات الحرارة الواطنة، نتيجة لتكوّن منطقة رباعية ناتجة عن تشوهات جان تيلر. كما بينت دراسة التمدد الحراري وسرعة الصوت التي نفذها Kino *et al.* [10] على النظام $Ni_xZn_{1-x}Cr_2O_4$ انه يبدي تحولا في طور جان تيلر يحدث عند درجة حرارة أعلى من درجة التحول في الطور المغناطيسي، كما لاحظ Inaba *et al.* [6] شذوذ

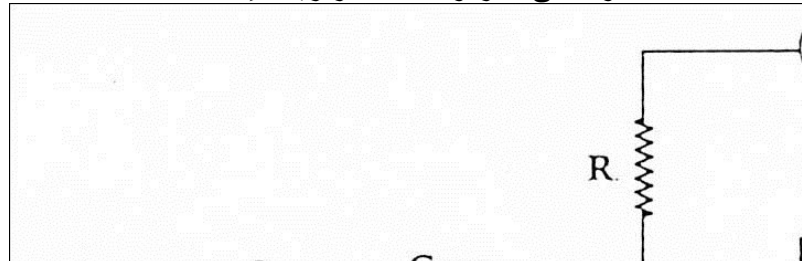
ثانياً: قياس التوصيلية الكهربائية

E_2, E_1 تمثلان القوة الدافعة الكهربائية للمزدوجين الحراريين الواقعين على جهتي العينة واللذان تقابلان درجتي الحرارة T_1, T_2 على التوالي، فعندئذ يكون متوسط درجة حرارة العينة مساوياً إلى T حيث أن: $T = (T_1 + T_2)/2$. أما الفرق في درجات الحرارة ΔT فيكون مساوياً إلى $(\Delta T = T_1 - T_2)$.

ثالثاً: قياس معامل سيبك:

تعتمد الطرق المتبعة لقياس معامل سيبك على استحداث فرق في درجات الحرارة ΔT على طرفي العينة بعد ربط مسخن حراري (Heater) على أحد طرفيها، وربط الطرف الآخر من العينة بنقطة ذات درجة حرارة ثابتة (Heat sink). يولد الانحدار الحراري قوة دافعة كهربائية تظهر كفرق جهد ΔV على طرفي العينة. فإذا كانت ΔV تمثل القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن الفرق في درجات الحرارة بين طرفي العينة فإن معامل سيبك للدائرة المفتوحة (open circuit) يكون مساوياً إلى: $S = \Delta V / (\Delta T)$. يوضح الشكل (1) الدائرة الكهروحرارية المستخدمة في قياس معامل سيبك وقد تم تصنيع حامل العينة من مادة النحاس بحيث يلائم أبعاد العينات المحضرة. استخدمت أجهزة قياس رقمية ذات دقة 1 مايكروفوات نوع (Keithley 177 DVM) لقياس

يوضح الشكل (1) مقطع للخلية النموذجية المستخدمة في قياس المقاومة الكهربائية والتأثير الكهروحراري حيث تستخدم طريقة الاتصال الميكانيكي لهذا الغرض وتوضع العينة بين قرصين يصنعان بشكل ملائم لأبعاد العينة ويحيطان بها ويثبت في كل قرص مزدوج حراري من مادتي النحاس والكونستنتان لغرض قياس درجة حرارة السطحين العلوي والسفلي للعينة. يتصل القرص السفلي بخزان حراري ذو درجة حرارة مساوية لدرجة حرارة الغرفة وذلك باستخدام مسيطرة حراري يعتمد في عمله على تدوير الماء خلاله. تم تسليط فرق جهد على العينة مقداره مساو إلى (2 V) وقياس التيار الكهربائي المار خلاله. ثم تحسب قيمة التوصيلية الكهربائية باستخدام المعادلة الآتية: $(\sigma = W I / V A)$. إذ تمثل كل من W و A و V و I سمك العينة ومساحة سطح العينة وفرق الجهد المسلط والتيار الكهربائي المار خلال العينة على التوالي. ولغرض قياس درجة الحرارة يثبت زوج من المزدوجات الحرارية (Thermocouples) من نوع نحاس - كونستنتان (Cu-Constantan) في كل من القرص العلوي والسفلي لقياس درجة حرارة وجهي العينة. يمكن معرفة درجة الحرارة من خلال القوة الدافعة الكهربائية المتولدة في المزدوجات الحرارية. فإذا كانت

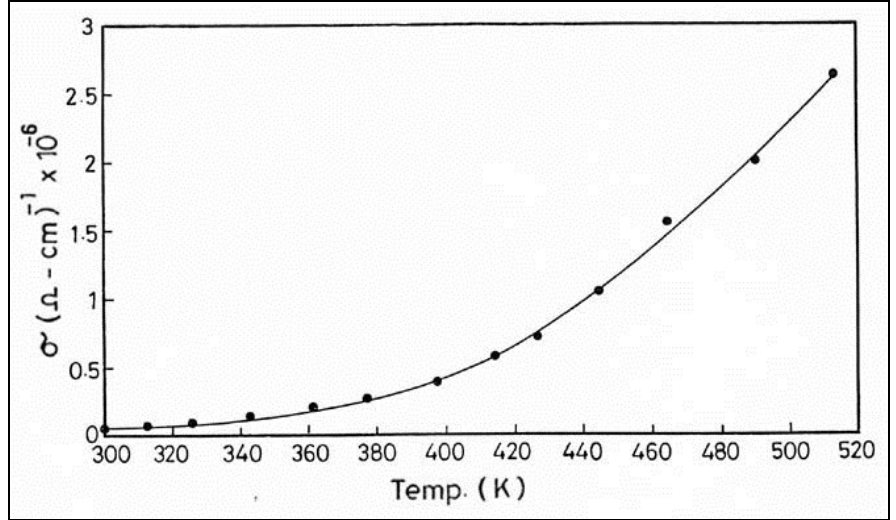


النتائج والمناقشة

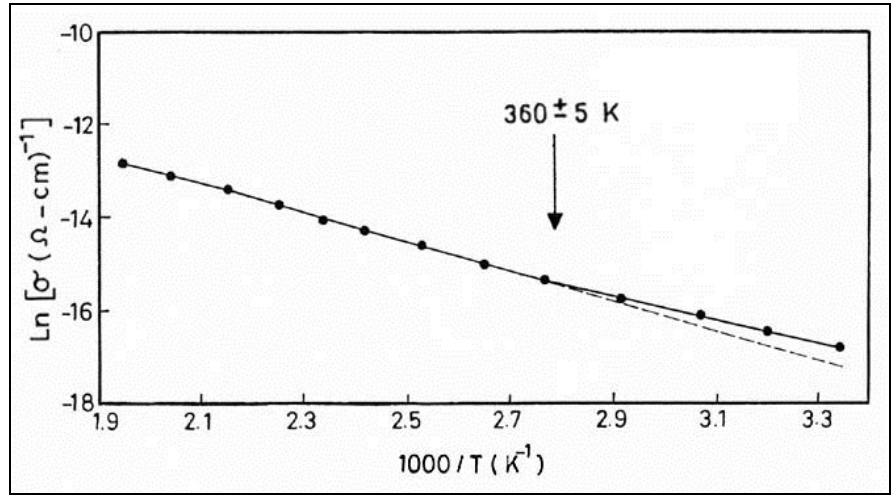
يوضح الشكل (2) علاقة التوصيلية الكهربائية، σ مع درجة الحرارة المطلقة، T في مدى درجات الحرارة من 300 K إلى 550 K. حيث أظهرت منحنيات σ مع T أن التوصيلية الكهربائية تزداد مع زيادة درجة الحرارة ويمكن تفسير ذلك بشكل عام على أساس أن الارتفاع في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة تركيز حاملات الشحنة. أن نوعية هذه الحاملات هي الفجوات كما أوضحتها نتائج دراسة معامل سيبالك لنفس العينات. إضافة إلى أن الزيادة في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة عدد حاملات الشحنة الذي يؤدي إلى زيادة التوصيلية الكهربائية. ويمكن فهم ذلك على أساس وجود الأيون Ni^{2+} في مواقع رباعي السطوح في المركب $NiCr_2O_4$ وينتج عن تنطط حاملات الشحنة وفقاً للمعادلة: $Ni^{2+} + Ni^{3+} \rightarrow Ni^{3+} + Ni^{2+}$. إذ يمكن اعتبار أن الأيون Ni^{2+} هو الأيون المانح (doner) وأن الأيون Ni^{3+} هو الأيون القابل (accepter). يمكن الإشارة إلى أن المركبات المشابهة مثل Fe_3O_4 ($Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$) و Mn_2O_4 ($Mn^{2+}(Mn^{2+}Mn^{3+})O_4$)

أظهرت توصيليه كهربائية عالية نسبياً بسبب كونها ناتجة عن انتقال الإلكترونات من أيونات Fe^{2+} في موقع ثماني السطوح إلى Fe^{3+} في الأولى وعن عدم إمكانية تبادل الإلكترونات في الثانية. أن ما ينطبق على المركب Mn_2O_4 يمكن أن ينطبق على $NiCr_2O_4$ حيث أنهما متشابهان كونهما مركبات اسباينل اعتيادية وأن مقاومتها الكهربائية العالية تكون بسبب عدم احتمالية انتقالية الإلكترونات في مواقع ثماني السطوح [4].

يوضح الشكل (3) علاقة اللوغاريتم الطبيعي للتوصيلية كدالة لمقلوب درجة الحرارة، إذ لوحظ عدم استمرارية استقامة المنحنى وتعزى هذه التغيرات الطفيفة إلى وجود التشوهات البلورية وتعدد البلورات (polycrystalline). أما الانكسارات الواضحة في المنحنى عند درجة حرارة 400 K والتي ينتج عنها قيمتين لطاقة التنشيط فإنها تعزى إلى التغير في الطور من التركيب المكعب إلى التركيب الرباعي القائم، والنتائج عن تأثير جان تيلر التساهمي. لم تظهر نتائج التوصيلية الكهربائية تغيراً واضحاً حول درجة



الشكل 2: علاقة التوصيلية الكهربائية، σ مع درجة الحرارة، T للمركب $NiCr_2O_4$.



الشكل 3: علاقة $Ln\sigma$ مع $1000T^{-1}$ للمركب $NiCr_2O_4$.

درجة حرارة القرص السفلي، وذلك بالاعتماد على عملية تدوير الماء بداخله لضمان استمرار امتصاص الحرارة من القرص السفلي (Heat Sink). هناك عدد من الصعوبات والمشاكل تم معالجتها لتقليل نسبة الخطأ في القياسات ومنها: محاولة الحصول على عينات مستوية الأوجه لضمان التوصيل الميكانيكي الجيد مع حامل العينة. كما تم عزل المزدوجات الحرارية كهربائياً عن حامل العينة باستخدام مواد عازلة كالوارنيش وورق المايكا. ولتفادي مشكلة تأكسد حامل العينة النحاسي بسبب درجة الحرارة العالية، ونشوء طبقة من الأوكسيد بينه وبين العينة مما يؤدي إلى حصول نتائج غير دقيقة، فتم معالجته وذلك بطلاء حامل العينة بمادة الكروم النقي. إن تفاصيل التقنية التجريبية وطريقة القياس والحسابات مشروحة بالتفصيل في المصدر [16].

قدرة كهروحرارية عالية [8]. إن الانخفاض البطيء لمعامل سيبياك مع زيادة درجة الحرارة يقود إلى القول بأن القيم المطلقة المرتفعة لـ S تكاد تكون مستقلة عند درجة الحرارة، وعليه يجب أن تصاحب بالية التنطط التي اقترحها أصلا [15] Verway لتفسير التوصيلية الكهربائية في عدد من مركبات الأسباينيل، والتي ايدتها الدراسات الأخرى لاحقا [1,13]. كما جاء الانخفاض في معامل سيبياك مع زيادة درجة الحرارة متوافقا مع سلوك هذه المركبات كأشياء موصلات، أي أن تغير معامل سيبياك مع درجة الحرارة يكون معاكسا لتغير التوصيلية الكهربائية مع درجة الحرارة. كما يلاحظ تغيرا محسوسا في المنحنى S-T عند درجة حرارة $T = 315$ K تقريبا يعزى إلى التغير في التركيب البلوري والتحول في الطور من التركيب المكعب إلى التركيب الرباعي القائم والناتج عن تأثير جان تيلر التساهمي، والذي يتفق مع نتائج دراسة كل من [6] Inaba و [1] Atanasov et al. و [5] Igouchi.

الاستنتاجات

تم دراسة التوصيلية الكهربائية وتأثير سيبياك في مركب الأسباينيل $NiCr_2O_4$ في مدى درجات الحرارة 300 K إلى 550 K. يعاني هذا المركب تشوها في التركيب البلوري يتمثل في التحول من التركيب المكعب إلى التركيب الرباعي. يمكن تلخيص أهم نتائج هذه الدراسة بما يأتي:

أولاً: ازدادت قيم التوصيلية الكهربائية بزيادة درجة الحرارة وكان تأثير التحول في التركيب البلوري ذا تأثير غير واضح على التوصيلية الكهربائية. وتم تحديد قيم طاقات التنشيط لهذا المركب ووجد على أنهما مساوية إلى 0.25eV و 0.29eV في نفس المدى المذكور من درجة الحرارة.

ثانياً: أظهرت قيم معامل سيبياك بشكل واضح تأثير التحول في التركيب البلوري على شكل قمة عريضة تتمركز عند درجة حرارة 315 K تقريبا. تتفق هذه القيمة مع قيمة درجة حرارة التحول المذكور

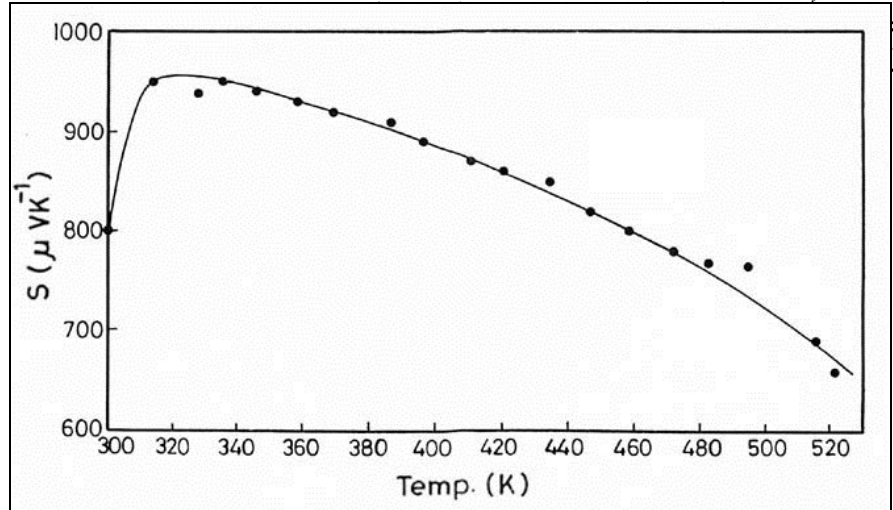
والمستخلصة من الدراسات الأخرى. كذلك انخفضت ببطء قيم معامل سيبياك مع زيادة درجة الحرارة.

المصادر

- [1]- Atanasov M., Kesper U., Ramakrishna B.L. and Reinen D., *J. Solid State Chem.*, 105 (1993), p.1.
- [2]- Dunitz J.D. and Orgel L.E., *J. Phys. Chem. Solids*, 3 (1957), p.20.
- [3]- Englman R. and Holperin B., *Phys. Rev.*, B2 (1970), P1.

حرارة 315 K المصاحبة للتغير الواضح في التأثير الكهروحراري المصاحب للتحول في التركيب البلوري والناتج عن تأثير جان تيلر التساهمي. كما حسبت طاقات التنشيط من معادلة ارهينيوس ($\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/K_B T)$) ثابت بولتزمان K_B و E_a طاقة التنشيط على التوالي. وكانت قيمتي طاقة التنشيط مساويتان تقريبا إلى 0.25eV و 0.29eV.

يوضح الشكل (4) قيم معامل سيبياك كدالة لدرجة الحرارة. يتضح من هذا الشكل أن معامل سيبياك يزداد في الطور المكعب مع ارتفاع درجة الحرارة كما يظهر جليا تأثير التحول من الطور المكعب - إلى الطور الرباعي القائم عند درجة حرارة 315 K تقريبا والذي ظهر على شكل قمة عريضة نوعا ما مشابهة إلى التغير الذي حصل في قيم الحرارة النوعية. تم تفسير هذا التحول على أنه ناتج عن التشوه والتحول في التركيب البلوري بسبب تأثير جان تيلر التساهمي. تتفق قيمة درجة حرارة التحول مع قيمة درجة حرارة التحول من الدراسات الأخرى والتي وجدت على أنها مساوية إلى 320 K والتي تم الحصول عليها من تحولات الحرارة النوعية للمركب الخليط $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$. ثم يتغير الحال في الطور الرباعي إذ تقل قيم معامل سيبياك مع ارتفاع درجة الحرارة. يوضح الشكل (4) أن إشارة القدرة الكهروحرارية كانت موجبة لهذا المركب في مدى درجة الحرارة قيد الدراسة، لذلك فإن الحملات الرئيسية للشحنة الكهربائية هي الفجوات (holes). كما



الشكل 4: علاقة معامل سيبياك، S مع درجة الحرارة T للمركب $NiCr_2O_4$.

العالية لمعامل سيبياك في درجات الحرارة الأقل من 400 K، وانخفاضها مع زيادة درجة الحرارة. إن ذلك يشير إلى أن تحركية حاملات الشحنة p (فجوات) تكون أعلى من تحركية حاملات نوع (n) (الكترونات) مما يسبب فولتية

- [11]- Kino Y. and Miyahara, *J. Phys. Soc. Jap.*, 20 (1965), p.8.
[12]- Kubo T., *J. Phys. Soc. Jap.*, 28 (1970), p.2.
[13]- Lenglet M., d'Huysser A., Arsene J, Bonnelle J.P. and Jorgensen, *J. Phys.*, C 19 (1986), p. L 363.
[14]- Siratori K., Tsuchida A. and Tomeno Y., *J. Appl. Phys.*, 36 (1965), p.3.
[15]- Verway E.J.W. and Hailman E.L., *J. Chem. Phys.*, 15 (1947), p. 174.
[16]- عبد الرب، محمد سلطان (2002) أطروحة ماجستير كلية التربية- جامعة الموصل (لم تنشر بعد).
□
- [4]- Goodenough J.B. and Loeb A.L., *Phys. Rev.*, 98 (1955), p.2.
[5]- Igouchi E., "Electical transport properties in LiMn_2O_4 ", *Phil. Mag. B*, 78, (1998), p.1.
[6]- Inaba H., Yagi H. and Naito K., *J. Solid State Chem.*, 64 (1986), p.67.
[7]- Kataoka M. and Kanameri, *J. Phys. Soc. Jap.*, 32 (1972), p.1.
[8]- Kchirsagar S.T., *J. Phys. Soc. Jap.*, 27, (1969), p.5.
[9]- Kim G., Sakurai J. and Komura Y., *Jap. J. Appl. Phys.*, 15 (1976), p.3.
[10]- Kino Y., Luthi B. and Mullen M.E., *J. Phys. Soc. Jap.*, 33 (1972), p.3.