鉱物工学的に見たチタン鉱物*

(Titanium Minerals viewed from the Standpoint of Mineral Technology)

吉 木 文 平** (Bumpei Yoshiki)

緒 言

天然資源である鉱物は金属工業・窯業および各般化学工業の原料に供せられ、その利用は科学技術の進歩と共に広汎かつ高度化されてきた。他方鉱物合成法の発達は天然の鉱物のみに依存することなく有用な特性を持つた結晶や産出の稀な鉱物を人工的に製造するようになり、例えば圧電気用石英結晶や絶縁用雲母を始めムライト、コーデエライトは合成物により工業的需要を充足し得る時代となつた。かく鉱物の応用面を対象とした鉱物学は近年鉱物工学 (mineral technology あるいは mineral engineering) としての領域を確立し、目覚しき発展を遂げつつある。

通常鉱物工学では鉱物原料の粉碎・分離・分粒などの機械的操作、焼成・焼結・熔融などの熱的处理、および分解・結合・抽出などの化学処理を適宜実施するのであるが、これらの処理は鉱物の相律的ならびに結晶化学的裏付けにより始めて目的を達成し得るものであり、同時にこの間でなされる実験的研究は鉱物の成因や物性論に寄与するものである。例えば石英の合成研究で生成条件による $\alpha \rightarrow \beta$ 変態点の動搖は天然石英の成因研究に重要な示唆を与え、かつ結晶の生長に及ぼす不純成分の影響なども明確にされた。

近時アメリカにおける鉱物工学的研究およびその成果には実に顕著なものがあつて、近代的工業材料に驚異的進歩をもたらしつつある。ここでは具体的な例をチタン鉱物にとり、その鉱物工学的研究とその応用に就いて述べ、わが国鉱物学の伸展に資し度いと考える。

チタン鉱物の結晶構造

TiO₂ には周知の如く anatase, brookite, rutile の 3 鉱物があり、それらの安定度関係は Bunting¹⁾ によれば rutile が全温度域に亘り²⁾ 最も安定な変

* 日本鉱物学会年会にて講演 (昭和28年 6月)

** 旭硝子株式会社研究所

態で、その熔融点は区々であつたが、最近 Statton²⁾ の研究では種々検討の結果 1720°C としている。 TiO_2 の各結晶においては配位数 6 の Ti 原子が 6 個の O 原子で囲まれた八面体を形成し、この八面体群の連結状態により 3 種の鉱物ができ上つている。

第 1 図

(a) TiO_2 (rutile) の結晶構造

(b) A_2TiO_3 (perovskite type) の結晶構造

Rutile 結晶の単位格子は 第 1 図 (a) に示すもので、その構造はイオン半径の大きい O^{2-} は六方密充填をなし各隣接した 6 個の酸素原子の積み重なつた八面体の中心にイオン半径の小さい Ti^{4+} イオンが弛く位置している。この構造は XO_2 型化合物の代表的構造で、同一構造をとるものに Sn^{4+}O_2 , Pb^{4+}O_2 等がある。⁴⁾ イオン半径の比較的小さい Ti を含む酸素八面体には化学量的には $\text{Ti}:\text{O}$ 比が必しも 1:2 でない化合物が生成し易い。かかる低酸化状態の TiO_2 を生成する条件としては還元により正常の格子から O^{2-} イオンが除かれると静電的中和を維持するため Ti^{4+} が Ti^{2+} に変化し、 TiO_2 結晶の欠陥格子ができこれに伴い構造の変化と色調の変化を起す。

次に ilmenite (FeTiO_3) の単位格子は $a = 5.40 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^{\circ}1'$ の菱面体型

で、その中に 2 分子を含む。 Fe^{2+} とイオン半径の近似した Mg^{2+} は Fe を置換すると geikilite (Mg, Fe) TiO_3 となり両者の間には連続固溶体を形成する。これらのチタン酸塩は 2 種類の陽イオンを含むので $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同じ構造をなすも対称度は鋼玉の格子より低い。

同じくチタン酸塩であるが, perovskite (CaTiO_3) は天然には等軸または偽等軸晶として産出し, その結晶構造は近年まで解明されていなかった。これと同じ化学式のチタン酸塩は Rooksby,⁴⁾ Megaw⁵⁾ 等により研究され, それらの構造の理想的な結晶格子は第 1 図(b)に示すもので立方体構造であるが, 大部分は僅かに歪んだ構造を有するので, これらの変形を perovskite 型構造と総稱することが妥当とされている。この単位格子において 2 価の金属イオン (Ca, Sr, Ba) は立方体の隅にあり, 4 価の金属イオン (Ti, Sn, Pb, Zr) は立方格子の中心に位置し, 酸素イオンは立方面心格子を形成する。この立方格子が縦軸に沿い僅か伸縮すれば正方格子となり, さらに横軸に沿い伸縮すればまた斜方格子となる。また立方格子の対角線に沿い歪めば菱面体格子となる。したがって 1 化合物が転移により他の結晶変態に移る場合には再配列による著しい構造的変化を起さなくとも, イオンの僅かの相対的変位により容易に転移し得るのである。これがため perovskite 型化合物である $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ には第 1 表に分類したような 4 種の結晶系にわたり, また同一化合物で幾つかの変態を示すものがある。天然には産出しない BaTiO_3 には互に

第 1 表

(1) 立方型 (ideal perovskite type)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BaTiO}_3, \text{BaZrO}_3, \text{BaSnO}_3 \\ \text{SrTiO}_3, \text{SrZrO}_3, \text{SrSnO}_3 \end{array} \right.$
(2) 正方形	$\text{BaTiO}_3, \text{PbTiO}_3, \text{PbZrO}_3$
(3) 斜方型	$\text{CaTiO}_3, \text{CaZrO}_3, \text{CaSnO}_3$
(4) 菱面体型 (ilmenite type)	$\text{CaTiO}_3, \text{BaTiO}_3, \text{MgTiO}_3$
(5) 六方型	BaTiO_3

enantiotropic transformation をなす 4 型が発見され, 常温では正方形が安定であるが約 120°C 以上では ideal perovskite type の立方型に転移し, また 0°C 以下では斜方型へ, さらに -73°C で菱面体型に転移する。これらの転移現象は熱膨脹測定で明瞭に認めることができ, 第 2 図は Shirane および Takeda⁶⁾ の測定結果を示す。両氏は各転移温度における転移エネルギーの測定も行つたがその値は非常に僅少である。

第 2 圖 熱膨脹による BaTiO₃ の転移関係

BaTiO₃には単結晶の合成において新に六方型変態の存することがBurbankおよび Evans⁷⁾により報告された。その構造解析の結果によると前記 perovskite 型結晶は陽イオン B が酸素で囲まれた八面体、すなわち TiO₆ が頂点を共有して三次元的に連続し、この八面体群の隙間に他の陽イオン A がそれぞれ 12 Oで囲まれて位置するに反し、六方型単位格子では 6 分子を含み、TiO₆ 八面体の $\frac{2}{3}$ が面を共有して接続した構造を有し Ti₂O₇ 群を含むことが特徴である。そしてこの六方型変態は 1050°C で転移して立方型の ideal perovskite structure に移る。

単 結 晶 の 合 成

チタン化合物の電気特性の研究は最初は微晶の集合体から成る 窯業物について行われたが、次第に実験試料には単結晶を必要としこの合成が 企てられた。初め Verneuil 法 (火焰熔融法) で単結晶を作らんとしたが、BaTiO₃の結晶は不成功に終わった。しかしバーナーの改良により rutile 単晶 ($\epsilon=2.89$, $\omega=2.61$) には成功し “night stone” と呼ばれ市販を見るに至った。⁸⁾

他方 1947 年 Blatten, Matthias および Merz⁹⁾ は 3成分熔融法で始めて BaTiO₃ の単結晶を得る方法を発案し、次いで Kay¹⁰⁾ は同方法で得た結晶について詳細な X線の並に光学的研究を行つた。この方法は 白金ルツボを使用し熔融した K₂CO₃+Na₂CO₃ 熔剤中に BaO+TiO₂ を添加し熔融後、約

1000°C から徐冷を行つて BaTiO_3 を結晶させた凝固物を熱湯で熔剤のみを溶かし生成した結晶を得るのである。熔媒の温度および純度により生成する BaTiO_3 結晶の色調や晶癖は異なるのであるが、大概是偽立方体に結晶する。この結晶は常温では正方晶の複雑な反覆双晶から成り、圧力・温度・電界の影響により双晶構造が変化する状態が顕微鏡下で観察することができ、強誘電体特性の究明に大きい役割を果たした。

また熔剤には BaCl_2 を使用し、これに $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ を熔融したものを 1200°C から徐冷し、前と同様の処理を行つて得た 3 結晶は六角板状を呈し、 BaTiO_3 の新変態が発見された。第 1 表に併記した六方型 BaTiO_3 は本合成に於て得られたものである。

Stockbarger 法では白金ルツボ中で熔かした熔融物を温度勾配のある電気炉内で 1 時間に数ミリの速度で移動させて温度を下げながら単結晶を生成させる方法で、純 BaTiO_3 を原料とし熔融した場合には約 1cm 位の六方晶が生成するが、これに数%の SrTiO_3 を添加すると正方晶となる。この添加の理由は未だ詳かにされていないが、多分半径の小さい Sr イオンが格子内で局部的圧力を生じ分極軸を発達させるのであらうと説明されている。¹¹⁾

第 3 図 Rutile 及び Mg , Ca , Sr タチン酸鈹物の誘電率温度曲線

第 4 図 BaTiO_3 の誘電率温度特性を示す

チ タ ン 鉱 物 の 誘 電 率

誘電材料としては誘電率が高く、誘電体損失が小さくて広い周波数と温度域にわたり使用できるものが要望される。すでに 1902年 Schmidt¹¹⁾ により TiO_2 (rutile) 結晶の誘電率は測定され、その値は一般物質に比し甚だ高く $k=173$ (c軸平行) および 89 (c軸垂直) で、 10^{12} cycle per sec の高周波まで高誘電率を保持することが発見された。従来誘電体損失が小さいため専ら使用されたステアタイトに代り、 TiO_2 単独または粘土、 MgTiO_3 の混合物から造られた窯業製品の特許が 1925年独逸で始めて現れ蓄電器として市場に出た。チタン誘電体について最近までの研究を綜説したものに Roup¹²⁾ の報告がある。

こゝ 10年来誘電体の研究が盛んとなり TiO_2 以外のチタン酸塩に就いての測定が始まり、今 1Mc で測定された誘電率を温度函数で図示したものは第3図および第4図である。 MgTiO_3 の誘電率は非常に小さく、その温度係数は正であることが特徴である。この原因は MgTiO_3 は鋼玉型構造において Mg^{2+} と Ti^{4+} とはほぼ等しいイオン半径を有し代表的なイオン結合をなし、構造内の 30 原子群は相隣接する 2 個の TiO_6 八面体に共有され、rutile に見るような独立の TiO_6 八面体を含まないためである。しかるに CaTiO_3 の誘電率は rutile より高く常温で 167、また SrTiO_3 は 240 と次第に高くなると共に、温度係数は負となり勾配は急となる。これらの結晶構造は perovskite 型で、 TiO_2 の場合と同様の TiO_6 八面体から成り、その間隙に 12 O で囲まれる陽イオンの大きさが Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} と増加するほど八面体は対稱的に歪んで来る。そして転移関係が存在しない CaTiO_3 および SrTiO_3 では電氣的性質は単純な rutile 型の高分極性を示すのみである。

しかるに BaTiO_3 は常温で TiO_2 の約 20 倍の誘電率を有し、しかも温度的異常性の存することが 1942年 Wainer および Solomon により始めて報告された。1Mc で測定された BaTiO_3 の誘電率は第4図に見るように約 118°C で 11,800 のピークを示し、この温度を Curie temperature と呼ぶ。キュリー温度は前述した BaTiO_3 の転移温度に該当し、同温度以下では正方型であり、以上では眞の perovskite 構造の立方型に移るのである。このように結晶の転移現象に伴つて、誘電率の顕著な変化を見るのは空間的構造との関係を示すもので、 BaTiO_3 の単結晶についてすでに述べた 4 変態と誘電率の変化を広い温度範囲にわたり測定されたものは第5図で、他の転移点におい

でも明瞭な不連続性が現われている。

第5図 BaTiO₃ 単結晶の a 及び c 軸の方向に於ける誘電率の温度変化

これらのチタン化合物が高誘電率を有する原因は構造内の TiO₆ 八面体群において O イオンに対する Ti イオンの振動状態に帰せられることは TiO₂ (rutile) の赤外線スペクトルで確かめられた。rutile の光軸に平行および垂直両方向の Na 線に対する屈折率は $n_{\parallel}=2.6$, $n_{\perp}=2.9$ であるが、300 μ の赤外線では $n_{\parallel}=9.1$, $n_{\perp}=12.9$ の高い値を示す。これに対し誘電率は $k_{\parallel}=83$, $k_{\perp}=67$ で Maxwell の提出した誘電率の平方根と屈折率との関係とよく一致している。これらの振動状態で誘発される大きいモーメントは 八面体内における Ti⁴⁺ イオンの幾何學的構造と関係あるものと推定されている。¹³⁾

イオン結晶の格子においてイオンが平衡状態から変位により双極子モーメントを誘発するような分極機構のものは一般に誘電率値が低く、MgTiO₃ などがこれである。しかるに TiO₂ (rutile), CaTiO₃ (perovskite) および SrTiO₃ 等は比較的高い誘電率を有し、しかも誘電体力率 ($\tan\delta$) が小さいため蓄電器用誘電材料として望ましい。したがってテレビジョンおよびラジオに用いる蓄電器は殆んどこの材料の窯業製品で、特に大戦後の小型装置の要求する非常に小さい蓄電器は殆んどこの種材料で置換された。第6図はチタン磁器の誘電率と $\tan\delta$ の温度変化を示す。これに反し BaTiO₃ は異常に大きい誘電率を有するも、誘電体損失も大きいので、特殊な用途を除いては capacitor としては推奨されない。

第6図 TiO_2 窯業物の諸周波に於ける誘電率及び誘電体力率の温度変化

キュリー温度の移動

一般に誘電体の誘電率は分極作用によるもので、その現象は一部は電子的で原子の電子集団の歪みにより、また一部は結晶内のイオンの転位に基因する。 BaTiO_3 の場合には分極の機構は恐らく Ti と O との相対的転位と O 原子の電子分極に因るものである。Merz¹⁴⁾ は BaTiO_3 の Curie 温度は圧力によりあるいは固熔体の生成により降下し、単位容積当りの分極能の減少に因ることを暗示した。分極能の減少は定性的には TiO_6 八面体の Ti-O の縮小により説明することができる。すなわち前述の perovskite 型構造において BaTiO_3 の Ba を Sr, Pb で置換し、あるいはまた Ti を Zr, Sn で置換し結晶格子を変化させることにより Curie 温度を移動させ、同時に誘電体の鋭なピークに幅を持たせることが次第に研究され、特性を用途に適合させるように調節を行うことも可能となつた。この結果温度の制限を受けない高誘電体を求めることができる。¹⁵⁾

BaTiO_3 - SrTiO_3 系は固溶体をなし単一構造を形成するので、Ba イオンを Sr イオンで置換すると共に格子恒数は直線的に減少し、Curie 温度は降下する。Ba の $1/3$ が置換された 73% BaTiO_3 +27% SrTiO_3 ではピークを常温近くまで下げられる。¹⁶⁾ また最近 BaTiO_3 - SrTiO_3 - BaSnO_3 系において BaO の一部を SrO で、また TiO_2 の一部を SnO_2 で置換したものは一

層格子構造の大きさを減少し、Curie 温度を 0°C 以下まで低下せしむると同時にピークは相当の温度幅を持つようになった。¹⁷⁾

最近の Coffen¹⁸⁾ の報告によると BaTiO_3 — BaSnO_3 — SrSnO_3 — CaSnO_3 4 成分系の磁器質誘電体について錫塩の添加により Curie 温度におよぼす効果を系統的に研究し、 CaSnO_3 を含む磁器は BaSnO_3 を含むものより高誘電率で $\tan\delta$ の小さい素地が得られ、しかも一層低い温度で容易に焼成できて誘電率の温度係数の調節も容易である。かように結晶化学的指標により 窯業製品の性質改善のなされた好例をこゝに見ることができる。

強 誘 電 体

BaTiO_3 の高誘電率とその温度特性はパーマロイの高導磁率とその温度特性との間に似通つた点があるばかりでなく、強磁性体 (ferromagnetism) の現象と全く類似の強誘電体 (ferroelectricity) の現象が Wainer および Solomon により発見され。この現象は BaTiO_3 では 120°C の Curie 温度以下、すなわち正方型変態において発現し、大きい自発分極の存在することが強誘電体の特色とされている。実験的には電界の強さ (E) を横軸とし、単位面積の帯電 (P) ($\text{microcoulombs} / \text{cm}^2$) を縦軸とした場合第 7 図に示すような履歴現象があつてヒステリシス・ループを画く。この時 P_s が自発分極である。

第 7 図 強誘電体に於ける自発分極のヒステリシス・ループ

自発分極の作用は TiO_6 八面体の中心にある Ti イオンが格子の中心からずれた変位に因るもので、その変位の大きさは Danielson¹⁹⁾ が X 線的に研究し $0.6\text{\AA}$ を出しており、また Ti イオンの温度による移動の状態について詳細な研究は Kanzig²⁰⁾ および Evans²¹⁾ の報文がある。Curie 温度以上では立方型構造となり Ti は八面体の中心に平衡的位置にあるから自発分極は

起らない。

このような強誘電体物質は 1921年 Valske により発見されたロッシェル塩 (tetrahydrate of potash-sodium tartarate, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および 1953年 Busch および Sherrer により発見された dihydrogen potassium phosphate, KH_2PO_4 があるので, BaTiO_3 は実に第3の強誘電体であつた。前両者はいずれも複雑な構造を有し, ロッシェル塩結晶は ferroelectric の温度範囲は非常に狭く ($-20 \sim 20^\circ\text{C}$), また磷酸塩のそれは -150°C 以下の低温度に位する。これらの物質の強誘電性の発現は最初は水素結合が主要な原因と考えられたが, BaTiO_3 の発見により全く新しい型式の強誘電体が現れ, perovskite 型構造を有することが理論的にも興味ある問題を提起した次第である。この理論的研究については 最近多くの研究者により採り上げられている。^{22) 23) 24) 25)}

BaTiO_3 の強誘電体の現象をその合成して得た単結晶について顕微鏡で観察すると偽立方型結晶は Curie 温度以上では直交ニコルで暗黒に見えるが室温に冷却した結晶では分域構造 (domain structure) が出現し, これに電界が作用すると分域が移動する。この状態を詳細に観察したものに Kay¹⁰⁾ の報告がある。

常温における BaTiO_3 結晶は第8図 (a) に示したように正方形結晶の複雑な反覆双晶から成り, 個々の双晶片は矢印の方向 (c軸) に平行な電気的雙極子を持つた強誘電分域を形成している。図 (b) の如く薄板状の結晶ではc軸の方向により直交ニコル間では複屈折性の有無により明暗の縞が観察できる。この結晶分域は圧力及び電界に対し極めて敏感である。今図において y の方向から交番電圧をかけて x の方向から観察すると, 双晶境界は次第に移動し方向性の変化が起る。そして電界の強さが大きいほど整列作用が顯著となる。この飽和に要する電圧は双晶の複雑さと電界をかけた時間に関係するが, 若し完全に飽和されたならば, 電圧を去つてからも結晶は完全に単一となり残留する。かように BaTiO_3 単晶で 90° の完全な分域の再配列により飽和状態の自発分極を達成するには表面電界の強さは $15,000\text{Vcm}^{-1}$ に相当する。

Polycrystalline BaTiO_3 から成る窯業物では電界による方向性はX線の乱反射の強度の顯著な変化で検出することができた。通常分極された窯業物においては自発分極の値は単結晶の約 $1/3$ 程度である。

第8図 BaTiO₃ 単結晶の反覆双晶による分域構造 (矢印はc軸の方向)

電 歪 現 象

強誘電状態の BaTiO₃ が分極された場合には著しい圧電気 (piezoelectric) 特性を呈する。総ての誘電体はそれにかけた電圧の平方に比例した機械的変形、すなわち電歪現象を呈することは以前から知られていたが、普通の誘電体ではこの効果は非常に僅かである。しかるに BaTiO₃ ではこの効果は格別に大きいのであるが、30°C となり non-ferroelectric となればこの性質は消滅する。かかる現象は通常極性の単結晶にのみ起るのに、BaTiO₃ の多結晶質窯業物において起る事実は甚だ興味のある問題である。この BaTiO₃ 窯業物は真の極性を有する単結晶を短時間電氣的な分極場で処理して得られた感応に比すべき永久圧電感応を示す。予め分極された BaTiO₃ の圧電気感応は分極電圧を除くと最初の値の 20% 低下するが、それ以後は実際的には一定の値となる。

BaTiO₃ に誘起する機械的運動の様式は電圧をかけた方向と平行に膨脹し、これと垂直の方向に収縮する。もし交番電圧をかけるとその方向で内外に振動する。この場合の圧電気効果の強さは piezoelectric coupling coefficient

(k) で与えられ、電氣的エネルギーから機械的エネルギーへ、あるいは逆の転換の転換効率で表わされる。

エネルギー転換用の圧電気材料としては従来2種の単結晶が使用された。その一つはロッシェル塩で高い圧電効果を示すが、熱的および機械的ならびに化学的安定度には自ら限度がある。もう一つは石英結晶で優れた熱的ならびに機械的性質を有するも圧電効果は小さく BaTiO_3 の $1/100$ 程度である。他に戦時中 Bell Telephone 研究所で造つた潜水艦探知用水中聴音装置に用いた ammonium dihydrogen phosphate (ADP) および電話用石英振動子の代用として発見された ethylene diamine tartarate (EDT) の単結晶の製造は Western Electric Co. で工業化されたが、両結晶ともロッシェル塩の感度や石英の安定度には及ばないが中間的に有効な性質を有する。

しかるに BaTiO_3 は優れた化学的安定度を有し、 100°C まで安全に使用することができるので圧電作用は高い水準にあるのである。さらにまたこの種窯業物は多晶質 (polycrystalline) であるから他の材料の如く単晶では望むことの不可能な大いさや形状の自由なものが、成形して造ることのできるの大きな利点である。例えば BaTiO_3 窯業品は分極電圧のかけ方で polar axis が定まるので球面または円筒状に成形して焦点効果を任意に求めることができるが、単結晶ではかかる形状のものを切り出すことはできない。

この目的に対しては前述したように SrTiO_3 等が固溶体として添加され誘電率のピークを常温附近へ移動させたものは一般に単純な BaTiO_3 ほど歓迎されない。しかし PbTiO_3 の添加によりて Curie 温度を上昇させたものは特別の應用に対しては有利である。また磁歪振動子と異なり線論が不用であるから構造は極めて簡単である。

BaTiO_3 窯業物は蓄音機のピックアップ、魚探器、測深器あるいは攪拌器等の振動子として使用され、殊に液態中の超音波においての音響の発生および検出用に使われる。要するに原理的には現在強磁性体を使用している多くの分野を BaTiO_3 磁器で置換し得る筈で、前者は電流で作動するのに対し後者は電圧で作動しその能率も高いので、将来この利用はますます拡大するものと期待される。Ceramic transducer としての應用に関しては Joffe²⁶⁾ の詳細な報告がある。

結 論

過去数年来に異常の発達を遂げたチタン鈹物系の誘電材料は 實際的ならび

に理論的に大きなトピックスを提供した。その研究と製造とは結晶化学的基盤に立つてなされたものであり、かく応用鋇物学と材料工学とが重なり合い一体化した分野こそ鋇物工学の本領と稱すべきものである。この意味から言えば特に窯業は固態化学を本旨としたもので、鋇物工学に拠りて始めて旧殻を脱し科学技術の確立と進歩が期待し得るものである。また鋇物学は一面では地球科学の基礎学科であると同時に、反面では応用工学と直結するものでなければならぬ。

文 献

- 1) E.N. Bunting: Bur. Stand. Jour. Res., **11**, 719~25 (1933).
- 2) W.O. Statton: Jour. Chem. Phys., **19**, 33~40 (1951).
- 3) W.L. Bragg: Atomic Structure of Minerals, 102~106 (1937).
- 4) H.P. Rooksby: Nature, **155**, 484 (1945).
- 5) H.D. Megaw: Proc. phys. Soc., **58**, 133~52 (1946).
- 6) G. Shirane and A. Takeda: Jour. Phys. Soc. Japan, **7**, 1~4 (1952).
- 7) R.D. Burbunk and H.T. Evans: Acta Cryst., **1**, 330~336 (1948).
- 8) A.E. Alexander: Jour. Chem. Ed., **26**, 254 (1949).
- 9) H. Blattner, B. Matthias and W. Merz: Helv. phys. Acta, **20**, 225 (1947).
- 10) H.F. Kay: Acta cryst., **1**, 229~37 (1948).
- 11) J.R. Anderson: Electrical Eng., **71**, 916~922 (1952).
- 12) R.R. Roup: Bull. Amer. Ceram. Soc., **29**, 160~163 (1950).
- 13) A. von Hippel: Revs. Modern Phys., **22**, 221~37 (1950).
- 14) W.J. Merz: Phys. Rev., **78**, 52~54 (1950).
- 15) G. Durst, M. Grotenhuis and A.G. Barkaw: Jour. Amer. Cer. Soc., **33**, 133~39 (1950).
- 16) E.N. Bunting, G.R. Shelton and A.S. Creamer, *ibid.*, **30**, 114~25 (1943).
- 17) R.H. Dungan, D.F. Kane and L.R. Brickford: *ibid.*, **35**, 318~21 (1952).
- 18) W.W. Coffen: *ibid.*, **36**, 215~221 (1953).
- 19) G. Danielson: Acta Cryst., **2**, 90~63 (1949).
- 20) W. Kanzig: Helv. Phys. Acta, **24**, 209 (1951).
- 21) H.T. Evans, Acta cryst., **4**, 377 (1951).
- 22) P.W. Anderson: Ceramic Age, **58**, (4) 29~30; 53~55 (1951).
- 23) H.D. Megaw: Acta Cryst., **5**, 739~45 (1952).
- 24) A.P. de Bretteville: Ceramic Age; **61** (4) 18~22 (1953).
- 25) 山口武彦: 物性論研究, No.65, 20~31 (1953).
- 26) H. Joffe: Ind. Eng. Chem., **42**, 264~68 (1950).