- 17) 無機応用比色分析委員会編, 「無機応用比色分析」 2 (Cl-Ge), 共立出版, p. 158-246 (1974).
- 18) R. Hakim, D. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses*, **12** [5] 132-38 (1971); 岸井 貫, 「ガラスハンドブック」 (作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編) p. 590, 朝倉書店 (1975).
- 19) 永野正光, 加藤昭夫, 持田 勲, 清山哲郎, 窯協, **78** [12] 401-10 (1970).
- 20) W.D. Johnston, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48** [4] 184-90 (1965).
- 21) P. Nath, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **6** [6] 197-202 (1965).
- 22) R.W. Douglas, P. Nath and A. Paul, *Phys. Chem. Glasses*, **6** [6] 216-23 (1965).
- 23) A.P. Herring, *Phys. Chem. Glasses*, **7** [6] 209-10 (1966).
- 24) S.M. Budd, *Phys. Chem. Glasses*, **7** [6] 210-13 (1966).
- 25) S.B. Holmquist, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** [4] 228-29 (1966).
- 26) T. Yokokawa, S. Tamura, S. Saito, K. Niwa, *Phys. Chem. Glasses*, **15** [5] 113-15 (1974).
- 27) R. Majumdar, D. Lahiri, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **85** [3-4] 99-101 (1975).
- 28) A. Paul, D. Lahiri, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** [10] 565-68 (1966).
- 29) 平島 碩, 豊田洋一, 吉田哲郎, 窯協, **82** [6] 309-16 (1974).
- 30) 吉田哲郎, 岡田有次, 平島 碩, 窯協, **81** [7] 281-89 (1973).
- 31) 吉田哲郎, 新井一正, 橋本忠浩, 岡田有次, 窯協, **81** [4] 139-48 (1973).

(3/11/1975 受付)

実験・技術・調査報告・Report

含チタン燐酸塩ガラスの電気伝導

林 卓・本多康二・斎藤 肇

(名古屋大学 工学部 応用化学科)

Electrical Resistivity of Phosphate Glasses containing Titanium

By

Takashi HAYASHI, Kouji HONDA and Hajime SAITO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

The compositional range of the glass formation in the system $RO(R_2O)-TiO_2-P_2O_5$ ($R=K, Ca, Be$) and electrical resistivity of the glasses were studied.

The results are summarized as follows;

- 1) The compositional range of the glass formation obtained by the quenching method was similar to each other in three systems ($R=K, Ca, Be$).
In glasses, maximum contents of TiO_2 were 65 mol %.
- 2) In the $10 K_2O \cdot 50 TiO_2 \cdot 40 P_2O_5$ composition glass, the precipitated crystal by heat treatment at $800^\circ C$ were TiO_2 (anatase) and unknown crystal ($K_2O \cdot TiO_2 \cdot P_2O_5$ system).
- 3) The temperature dependence of resistivity for the phosphate glasses containing Ti^{3+} was given by

$$\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$$

in which ρ is resistivity, ρ_0 , constant, ΔE , activation energy, T , absolute temperature, and k , Boltzman's constant. But the linear relationship between $\log \rho$ and $1/T$ bent into two straight line in all glasses in the neighborhood of $100^\circ C$. In the $xK_2O-(60-x)TiO_2-40P_2O_5$ system, the resistivity of the glasses decreased with increasing TiO_2 contents. Addition of Ti^{3+} ion to the base glass ($10 K_2O \cdot 50 TiO_2 \cdot 40 P_2O_5$) decreased electrical resistivity very much, and also decreased the apparent activation energies for electrical conduction.

- 4) The electrical resistivity of crystallized glasses decreased with increasing the quantity of crystal deposited in the glasses and the concentration of Ti^{3+} ion. It was assumed that the decreases of resistivity by crystallization were due to the deposition of non-stoichiometric crystals having higher electrical conductivities.

- 5) The Seebeck coefficient was nearly independent on temperature in the range of 40 to 150°C and its values were $-0.36 \text{ mV/}^\circ\text{C}$.
- 6) By addition of a small amounts of FeO or V_2O_5 to base glass, electrical resistivities were decreased about one order of magnitude.

[Received October 7, 1975]

1. 緒 言

バナジウム, モリブデン, タングステンなどの遷移金属を含む酸化物半導性ガラスは, 多くの研究者によって報告^{1)~3)}されており, これらのガラスの伝導度は主に遷移金属の含有量によって変化するが, その他に熔融条件, 微量の不純物の存在によって大きな影響を受けると言われている. これらの遷移元素酸化物を主成分とするガラスのうち, バナジウムガラスが最も多く研究され, かつ抵抗も小さい. これに対し, チタンを含む酸化物半導性ガラスについてはあまり報告^{4), 5)}されていない. またガラス中の Ti^{3+} は還元剤の添加または還元雰囲気によって生成されているため, 熔融条件 (時間, 温度) によって著しく影響を受けやすい.

そこで本研究では, 酸化チタンを含むガラスのガラス化範囲を求め, さらにえられたガラスに Ti_2O_3 を添加したガラス試料および結晶化試料の電気伝導性について検討した.

2. 実 験

2.1 ガラスの調製

ガラスの原料として市販特級の K_2CO_3 , CaCO_3 , TiO_2 , BeO , H_3PO_4 (85%) を用いた. 原料を所定の組成になるように白金皿に入れ, 少量の水を加えて均一に混合し, $200\sim 300^\circ\text{C}$ でゆっくり加熱して完全に固化した. その後, 固化物を粉砕し, 白金チューブに入れ, 850°C で脱水, 脱炭酸を行ったのち密封し, 1400°C で1時間保って熔融した. 熔融後, 水中で急冷し, その試料を肉眼および偏光顕微鏡でガラス化の有無を調べた. 導電性測定試料のガラスは空冷によってつくり, 約 600°C で1時間保持したのち, 10°C/min で徐冷した. 用いたガラスは, $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系, $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系および $\text{BeO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系より選んだが, TiO_2 を多量に含む組成では, いずれもかなり失透した.

また $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系に対しては, 基礎ガラスとして $10 \text{ K}_2\text{O}-50 \text{ TiO}_2-40 \text{ P}_2\text{O}_5$ を選び, この組成のガラスを調製し, 粉砕したのち, Ti_2O_3 を $0\sim 10$ モル% 添加した. このガラスの調製は, 空気による Ti^{3+} の酸化を防ぐために密封した白金チューブで行った.

Ti_2O_3 の合成は, $\text{Ti} + 3 \text{ TiO}_2 \rightarrow 2 \text{ Ti}_2\text{O}_3$ の反応に従い行った. すなわち, 金属チタンと酸化チタンをモル比 $1:3$ の割合で混合し, 約 1 ton の加圧下でペレットに成形して, Ar 気流中で 1400°C , 8時間反応させた.

Table 1. Compositions of titanium phosphate glasses composition (mol %).

Glass No.	P_2O_5	K_2O	CaO	BeO	TiO_2	Ti_2O_3	
						calcd.	found
1	40				60		
2	40	10			50		
3	40	20			40		
4	40	30			30		
5	40		10		50		
6	40		30		30		
7	60		40		0		
8	40			10	50		
9	40	10			50	0.5	0.8
10	40	10			50	1.0	1.1
11	40	10			50	3.0	2.7
12	40	10			50	5.0	4.4
13	40	10			50	10.0	8.9
14	40	10			49	1.0	1.2
15	40	10			48.5	1.5	1.8
16	40	10			48	2.0	2.0
17	40	10			45	5.0	4.6

この生成物は, X線回折の結果, Ti_2O_3 と同定され, 未反応の TiO_2 のピークは認められなかった. また化学分析からこの生成物の組成式は $\text{TiO}_{1.6}$ で示された.

測定に用いたガラス番号と組成を表1に示した. ガラス中の Ti^{3+} の分析値も併せて示した.

2.2 電気抵抗の測定

測定試料の両面に Pt-Pd 合金または銀を蒸着し, ガードリングを付けた電極を使用して, 振動容量型直流増幅器 (タケダ理研 TR 8651) を用いて測定した.

2.3 熱 処 理

試料ガラスを白金チューブ中に入れ, 密封後, 示差熱分析の発熱ピーク温度で加熱処理し, 結晶化させた.

2.4 試料中の Ti^{3+} の化学分析

試料約 0.3 g を精秤し, 白金皿にとり, $\text{N}/30 \text{ NH}_4\text{VO}_3$, 10 cc と $(1:3) \text{ H}_2\text{SO}_4$, 30 cc を加え, 弱火で加熱し, 液があたまてから $46\% \text{ HF}$ 10 cc を加えて分解する. 一定量に希釈した分解液をジフェニルアミン指示薬を用いて, $\text{N}/30 \text{ FeSO}_4$ で滴定する.

3. 実験結果および考察

3.1 ガラス化範囲

$\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系, $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系および $\text{BeO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系のガラス化範囲を図1に示した. 3つの系のガラス化範囲は, ほぼ類似しており, いずれも NWM の低濃度のところでガラス化範囲が広く, TiO_2 量を多

Fig. 1. Glass-forming regions in the system RO (R_2O)- TiO_2 - P_2O_5 ($R=K, Ca, Be$).

く含んでいるが、これは TiO_2 が NWM としてだけでなく NWF として作用しているためと考えられる。ガラス中の TiO_2 の最大濃度は約 65モル% であり、それ以上では失透化した。またガラス化しなかった試料の X 線回折を行った結果、主結晶として CaO 系では TiP_2O_7 , $Ca_2P_2O_7$ および $CaTi(PO_4)_2$, K_2O 系では $2\theta=24.2, 31.6, 21.2, 29.1$ にピークを持つ同定できない未知結晶, BeO 系では TiO_2 (anatase), $Be_2P_2O_7$ および $2\theta=22.6, 27.8, 38.0$ にピークを持つ同定できない未知結晶などが認められた。

3.2 ガラスの結晶化

K_2O - TiO_2 - P_2O_5 系のガラスに対してのみ DTA の発

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of specimens heated under various conditions (No 12) and sintered material of $Na_2O \cdot 5TiO_2 \cdot 4P_2O_5$.

熱ピーク温度 ($800^\circ C$) で熱処理を行い、結晶化させた。 $800^\circ C$ で結晶化させた No. 12 試料の X 線回折図を図 2 に示した。その X 線回折の結果、析出結晶は主に TiO_2 (anatase) および $2\theta=24.4, 31.7, 21.4, 29.2$ 付近に回折ピークを示す同定できない未知結晶であった。主結晶である未知結晶の析出量は、熱処理時間の増加とともに増加する傾向にあった。また未知結晶を調べるため固相反応を行った結果、 K_2O , TiO_2 , P_2O_5 の 3 成分からある一成分を除去した 2 成分系では未知結晶はえられず、3 成分系では未知結晶に一致するピークが認められることから (図 2(4))、この未知結晶は、 $xK_2O \cdot yTiO_2 \cdot zP_2O_5$ の組成を持つものと推定された。

3.3 電気抵抗

K_2O - TiO_2 - P_2O_5 系, CaO - TiO_2 - P_2O_5 系および BeO - TiO_2 - P_2O_5 系ガラス (No 1~No 8) の比抵抗の温度依存性を図 3, 図 4 に示した。いずれのガラスにおいてもイオン伝導性ガラスに見られるような著しい分極現象は認められず, $\log \rho$ と $1/T$ の間に直線関係があり, $25 \sim 350^\circ C$ で式 (1) に従った。

$$\rho = \rho_0 \exp (4E/kT) \quad (1)$$

ここで ρ は比抵抗, ρ_0 は定数, E は活性化エネルギー, k はボルツマン定数, T は絶対温度である。いずれの試料の比抵抗の温度依存性においても, $100^\circ C$ 前後で明瞭な折れ曲りを示す。この折れ曲りは, $350^\circ C$ 以上で長時間, 十分に加熱すると小さくなるが, 完全に消失しないことから表面に吸着した水分の影響⁶⁾ だけでは説明できない。一般に遷移金属を含むガラスにおいて $80 \sim 100^\circ C$ 付近に折れ曲りを示すことは, 多くの研究者^{7)~10)} によって報告されているがまだ明らかにされていない。また TiO_2 の導入量の増加とともに比抵抗が減少し, TiO_2 が導電性に対して支配的因子であると考えられた。活性化エネルギーは, 低温側では $0.4 \sim 0.6 eV$ であり, 高温側では

Fig. 3. The temperature dependence of resistivity in glasses of the formula $x\text{K}_2\text{O}-(60-x)\text{TiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5$.

Fig. 4. The temperature dependence of resistivity in glasses of the formula $x\text{RO}-(60-x)\text{TiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Be}$).

0.6~0.9 eV となり、 TiO_2 量の増加と共に減少する傾向にあった。

つぎに修飾イオン (K^+ , Ca^{2+} , Be^{2+}) の cationic field strength (C.F.S.— z/a^2 ; z : 各イオンの電荷, a : 酸素イオンとのイオン間距離) と比抵抗の関係を図 5 に示した。宗像¹¹⁾らにより報告されているように陽イオンの起分極能*が小さいほど電子授受に対する妨害作用が小さく抵抗は小さくなると考えられる。C.F.S と比抵抗の間には上で述べたような単調な比例関係は成り立たなかつ

Fig. 5. The relation between resistivity at 150°C and cationic field strength of R ion of the glasses $10\text{RO}(\text{R}_2\text{O})-50\text{TiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5$.

Fig. 6. The temperature dependence of resistivity for the glasses containing Ti^{3+} (No. 9~No. 13).

た。これは比抵抗が各陽イオンの O^{2-} イオンに対する静電的引力だけに関係しているのではなく、ガラスの開放構造にも関係しているためと推察された。

3.4 比抵抗におよぼす Ti^{3+} の影響

基礎ガラス ($10\text{K}_2\text{O}-50\text{TiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5$) に Ti^{3+} を添加し調製したガラス (No 9~No 13) の比抵抗の温度依存性を図 6 に示した。基礎ガラスに比べ、 Ti^{3+} を添加すると比抵抗が減少し、 Ti^{3+} 量の増加とともに約 2 オーダー以上比抵抗が減少した。また活性化エネルギーも小さくなる傾向にあった。

Ti^{3+} 10 モル % 以上では、わずかに失透化したガラスとなり、非常に低い比抵抗値を示した。このように Ti^{3+} の増加と共に比抵抗が減少するのは、バナジウムガラス、鉄ガラスと同様に (2) 式のような酸素原子を介して原子価変化するキャリアー濃度が増加するためと考えられる。

* 酸化物に対して C.F.S. は起分極の一つの尺度である。

つぎに一定のチタンイオン濃度を持つガラス (No. 14 ~ No. 17) において $Ti^{3+}/Ti^{3+}+Ti^{4+}$ と $350^{\circ}C$ における比抵抗との関係を図 7 に示した。 $Ti^{3+}/Ti^{3+}+Ti^{4+}$ の比が 0.04 までは比抵抗が急激に減少するが、0.04 から 0.1 まではゆるやかな減少を示した。また失透化で Ti^{3+} 濃度の高いガラスをえることができなかったため、バナジウムガラス、鉄ガラスに見られるような比抵抗の極小値は見出すことはできなかった。

つぎに基礎ガラスに FeO , Fe_2O_3 , V_2O_5 , V_2O_3 , Nb_2O_5 をそれぞれ 5 モル%添加したガラスの比抵抗値を表 2 に示した。 FeO , V_2O_5 を添加したガラスは比抵抗が減少するが、 Fe_2O_3 , V_2O_3 , Nb_2O_5 を添加したガラスでは比抵抗がほとんど変化しなかった。また Ti^{3+} を含むガラスにおいても FeO , V_2O_5 の添加は比抵抗を減少させた。この比抵抗の減少は、例えば Graaf ら¹²⁾により報告されているような (3) 式で示される電荷移動が生じるためと考えられるが、さらに詳細な検討が必要である。

3.5 比抵抗におよぼす結晶化の影響

No. 12 の密封白金チューブ中で結晶化したガラスの比抵抗の温度依存性を図 8 に示した。結晶化ガラスにおいても熱処理前のガラスと同様、直線の折れ曲りが認められた。熱処理時間の増加と共に比抵抗および活性化エネルギーが減少し、熱処理 4 時間では約 3 オーダの比抵抗の減少が生じた。この比抵抗の減少は、析出結晶量にほぼ比例していると思われる。一方、空气中で熱処理したガラスでは著しい比抵抗の減少が認められなかったが、これはガラス中の Ti^{3+} が酸化されて、 Ti^{3+} の濃度が低下したためと考えられた。

結晶化によって比抵抗が著しく減少するのは、マグネタイト結晶のような、伝導度の大きい非化学量論的な Ti^{3+} と Ti^{4+} を含んだ結晶が析出するためと考えられる。すなわち Ti^{3+} および Ti^{4+} のイオン半径はそれぞれ $0.69 \text{ \AA}$ および $0.64 \text{ \AA}$ (または $0.68 \text{ \AA}$) であるから、 Ti^{3+} は Ti^{4+} に固溶する形で結晶に溶けこむことができると思われる。この Ti^{3+} の導電性におよぼす影響は、 TiO_2 単結晶において認められる。すなわち、この TiO_2 単結晶を中性または還元雰囲気中で熱処理すると比抵抗が約 5~10 オーダ減少するが、これは Ti^{3+} の生成に起因していると報告^{13), 14)}されている。また活性化エネルギーは、低温側では $0.2 \sim 0.4 \text{ eV}$ 、高温側では $0.5 \sim 0.6 \text{ eV}$ となり、熱処理前のガラスの活性化エネルギーに比べて小さくなった。

3.6 熱起電力

Ti^{3+} を含んだガラス (No. 11) のゼーベック係数 α と温度との関係を図 9 に示した。ゼーベック係数は、温度依存性がほとんど認められない。これはキャリア濃度が温度に対して無関係で一定であることを意味している。

Fig. 7. The relation between $\log \rho$ $350^{\circ}C$ and $Ti^{3+}/Ti^{3+}+Ti^{4+}$ in glasses of No. 14~No. 17.

Fig. 8. The temperature dependence of resistivity for the glasses heated at $800^{\circ}C$ (No. 12).

Fig. 9. Seebeck coefficient vs. Temperature for glass containing 3 mol% Ti^{3+} (No. 11).

Table 2. Resistivity of glasses containing 5 mol % additives.

Additives	$\rho_{20^{\circ}C}$ (Ω -cm)
FeO	5×10^{10}
V_2O_5	3×10^{10}
Fe_2O_3	2×10^{11}
V_2O_3	8×10^{10}
Nb_2O_5	6×10^{11}
*Base glass	6×10^{11}

*Base glass : 10 K_2O -50 TiO_2 -40 P_2O_5

このゼーベック係数は、 $-0.36 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ の値であり、この符号が負であることからキャリアは電子である。

またこのゼーベック係数は、Heikes¹⁵⁾ らによりホッピング伝導機構を用いて (4) 式の様に表示されている。

$$\alpha = k/e \ln (C/1-C) \quad (4)$$

ここで α はゼーベック係数、 k はボルツマン定数、 e は電子の電荷、 C はキャリア濃度である。さらに Mackenzie¹⁶⁾、Allersma¹⁷⁾ らは、(4) 式を用いて V_2O_5 を含むガラス半導体についてゼーベック係数を求め、実験値とよく一致すると報告している。そこでバナジウムガラスと同様にチタンガラスについて α を求めると $-0.28 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ となり、実測値よりわずかに小さくなった。これはガラス中の Ti^{3+} の分析誤差に起因するのが主原因と考えられた。

4. 総 括

$\text{RO} (\text{R}_2\text{O})\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系 ($\text{R}=\text{K}, \text{Ca}, \text{Be}$) のガラス化範囲を調べ、えられたガラスの電気伝導性を検討した結果、つぎのことが明らかとなった。

(1) 3 つの系のガラス化範囲は、よく類似しており、ガラス中の TiO_2 の最大濃度は 65 モル % であった。

(2) $10 \text{ K}_2\text{O}\text{-}50 \text{ TiO}_2\text{-}40 \text{ P}_2\text{O}_5$ 3 成分系ガラスを 800°C で熱処理すると TiO_2 (anatase) および未知結晶 ($x \text{ K}_2\text{O} \cdot y \text{ TiO}_2 \cdot z \text{ P}_2\text{O}_5$) が析出した。 Ti^{3+} を含むガラスにおいても同様な結晶が認められた。

(3) チタンを含む磷酸塩ガラスの比抵抗の温度依存性は次式に従い、 100°C 付近で $\log \rho$ と $1/T$ の直線で折れ曲りを生じた。

$$\rho = \rho_0 \exp (4E/kT)$$

$x \text{ RO} (\text{R}_2\text{O})\text{-(}60-x) \text{ TiO}_2\text{-}40 \text{ P}_2\text{O}_5$ 系ガラス ($\text{R}=\text{K}, \text{Ca}$) において TiO_2 量の増加と共に比抵抗が減少した。また $x=10 (\text{R}=\text{K})$ のガラスに Ti^{3+} を 0~5 モル % 添加すると、比抵抗は約 2 オーダ減少し、かつ活性化エネルギーも小さくなった。

(4) Ti^{3+} と Ti^{4+} を含む磷酸塩ガラスは、結晶化すると非常に比抵抗が減少し、その比抵抗の減少の割合は、析出結晶量に関係している。すなわち析出結晶量が多いほど比抵抗が減少した。

結晶化によって比抵抗が著しく減少するのは、 Ti^{3+} と Ti^{4+} を含んだ伝導度の大きい非化学量論的な結晶が析出するためと推察された。

(5) Ti^{3+} を含むガラスのゼーベック係数は、 $-0.36 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ であり、この符号が負であることからキャリアは電子であると考えられた。

(6) 含チタンガラスに 5 モル % の FeO または V_2O_5 を添加すると比抵抗が約 1 オーダ減少した。

文 献

- 1) E.P. Denton, H. Rawson, J.E. Stanworth, *Nature*, **173**, 1030 (1954).
- 2) P.I. Baynton, H. Rawson, J.E. Stanworth, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 237 (1957).
- 3) 宗像元介, 窯協, **70**, 197 (1962).
- 4) 守屋喜郎, 上野 力, 窯協, **71**, 169 (1963).
- 5) J.D. Mackenzie, S.P. Mitoff, "Semiconducting Glass", U.S. Pat. 3,258,434 (1966).
- 6) 小野節子, 宗像元介, 窯協, **82**, 511 (1974).
- 7) K.W. Hansen, M.T. Splan, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 895 (1965).
- 8) 並河 洋, 熊田 虔, 窯協, **76**, [3] 10 (1968).
- 9) 土谷敏雄, 森谷太郎, 窯協, **81**, [7] 303 (1973).
- 10) H.R. Killias, *Physics Letters*, **20**, 5 (1966).
- 11) 宗像元介, 岩本正治郎, 窯協, **68**, [5] 57 (1960).
- 12) M.A.C.G. van de Graaf, K.J. De Vries, A.J. Burggraaf, *Physics Chem. Glasses*, **14**, [3] 53 (1973).
- 13) E.H. Greener, F.J. Barone, W.M. Hirthe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 623 (1965).
- 14) Ph. Odier, J.F. Baumard, D. Panis, A.M. Anthony, *J. Solid State Chem.*, **12**, 324 (1975).
- 15) R.R. Heikes, R.W. Ure, "Thermo-electricity, Chapter 4," Interscience Publishers, New York, London (1961).
- 16) T.N. Kennedy, J.D. Mackenzie, *Physics and Chemistry of Glasses*, [5] 169 (1967).
- 17) T. Allersma, J.D. Mackenzie, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1406 (1967).

(10/7/1975 受付)