サーミスター用 Mn-Fe-Co-Ni 系スピネル酸化物の 結晶相と導電率に及ぼすアニールの影響

目黒竹司・笹本 忠*・横山 隆・林 宗和・堀内弘志・

阿部喜昭**・鳥飼直親

(横浜国立大学 工学部 物質工学科 材料化学)
* 幾徳工業大学 工業化学工学科
** 宝工業 (株)

Change of Crystal Structure and Electric Conductivity of Mn-Fe-Co-Ni Spinel-type Oxide as a Thermistor Material in Annealing Process

Takeshi MEGURO, Tadashi SASAMOTO*, Takashi YOKOYAMA, Munekazu HAYASHI,
Hiroshi HORIUCHI, Yoshiaki ABE** and Naochika TORIKAI

(Department of Materials Chemistry, Yokohama National University
156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240
* Department of Industrial and Engineering Chemistry, Ikutoku Technological University
** Takara Thermistor Instruments Co., Ltd.)

Changes in crystal structure and electric conductivity of Mn-Fe-Co-Ni oxide, a thermistor material, in annealing process were investigated. The starting oxide was prepared by heating a mixture of Mn, Fe, Co and Ni nitrates with molar ratio of 5.7 : 4.0 : 1.5 : 1.0 at about 500°C. The mixture was fired at 1400°C for 1 h, cooled and held at 1000°C for 1 h. The rates of heating and cooling were 10°C/min. After heating for 1 h at 1000°C, the electric power was cut off and the sample was cooled without control in the electric furnace to room temperature. The sample was annealed at 250°C to 370°C. X-ray diffraction analysis of as-fired sample detected only a cubic phase with the lattice constant of 0.845 nm. Annealing at 250°C to 350°C yielded an additional tetragonal phase. The crystal phase of the sample annealed at 370°C was the same as that of the as-fired sample. The phase changes by annealing were attributed to the phase transition of cubic spinel into tetragonal spinel, and the transition was related to a Jahn-Teller type of distortion, which was caused by octahedral Mn³⁺ ions. It was considered that the degree of distortion depended on the concentration of Mn³⁺ which was a function of the annealing temperature. On the other hand, the changes in electric conductivity during annealing were not associated with the crystal structure change.

[Received April 27, 1987; Accepted July 16, 1987]

Key-words : Thermistor, Mn-Fe-Co-Ni oxide, Phase transition, Spinel, Tetragonal spinel, Crystal structure change, Electric conductivity, Jahn-Teller effect

1. 緒 言

Mn, Fe, Co, Ni などの遷移金属を原料とした複合酸化物は、温度が上昇すると電気抵抗が著しく低下する特性を持つことから、感温素子としてのサーミスターに利用されている。このようなサーミスターは、一般に 1000°C 付近の温度で原料酸化物の仮焼を行った後、1300~1500°C で焼成・焼結を行い、アニール工程を経て製品化されている。

ところで、サーミスターの試作とその特性、特に成分や組成と電気的特性との関係については、古くから研究^{1)~9)}が行われてきたが、しかし酸化物の仮焼あるいは焼結過程での結晶状態や、アニール工程における物質変化とそれに及ぼす雰囲気の影響等については、あまり解明されはなかった。

著者らは、これまで上記遷移元素のうち、Mn, Co,

Ni 3 成分からなる、NTC サーミスター材料について一連の研究を行い、凍結乾燥法による原料粉末の調製法^{10), 11)}とその焼結性¹²⁾、焼結過程における結晶変化¹³⁾、アニール過程での結晶変態¹⁴⁾、陽イオン分布¹⁵⁾等について報告した。更に著者らは、この 3 成分系に Fe を加えた Mn-Fe-Co-Ni 4 成分系サーミスター材料についても、各工程での物質変化に関する情報を得る目的で基礎的研究^{16), 17)}を行っているが、今回空気中でのアニール工程における結晶変化と導電率の変化について検討した結果、約 360°C 以下のアニール温度で、Jahn-Teller 効果によると考えられる結晶転移が観察されるなど、二、三の知見が得られたのでここに報告する。

2. 実 験

2.1 試料

Mn, Fe, Co, Ni のモル比が 5.7 : 4.0 : 1.5 : 1.0 になるように各金属硝酸塩を秤取、混合し、約 500°C の温度で硝酸塩の熱分解を行った後、粉砕したものを出発粉末試料とした。なおこの組成は、実際に活用されている市販サーミスターの 1 種にほぼ対応させたものである。

出発粉末試料を、空气中、1400°C の温度で 1 時間焼成した後、温度を 1000°C まで下げて、1 時間保持し、炉中でそのまま放冷し、再粉砕して粉末焼成試料を作製した。また、出発粉末試料を 1000 kg/cm² の圧力で直径 20 mm の円板に成形し、粉末焼成試料と同じ条件で加熱して得た焼結体から、3×3×15 mm の直方体を切り出して、これを導電率測定用試料とした。この焼結体のかさ密度は、X 線回折測定から計算された理論密度の 62.4% に相当した。なお焼結体の研磨面について、各成分元素の分布状態を EPMA で調べたところ、特定成分の析出は認められず、いずれも均一に分布していることが確認された。

2.2 アニール処理

アニール過程における結晶変化を検討するために、2.1 節で述べた粉末焼成試料を、空气中、250°~370°C の温度範囲で 24 時間熱処理を行い、粉末 X 線回折法により結晶構造を調べた。また、310° と 370°C の温度で 600 時間アニールを行い、この間適宜試料を一部取り出して急冷し、X 線回折の測定を行って結晶構造変化の時間依存性を調べた。なおサーミスターのアニールは、その使用目的温度によっても異なるが、一般的には 300°~350°C で行えば、電気的特性は安定することが経験的に分かっていることから、本研究では 250°~370°C の温度範囲で検討することにした。

一方、アニール過程における電気的特性の変化を調べるために、上述の導電率測定用試料について、焼成試料と同じ 310° と 370°C のアニール温度で、通常の直流四端子法により導電率を 400 時間測定した。なお、導電率は 2 V の直流電圧で測定したが、オーム則に従う状態で行われていることをあらかじめ確認した。

本研究では以上述べた測定のほかに、アニール過程で生じる結晶変化と導電率変化の可逆性を調べる実験や、アニール試料の示差熱分析 (DTA) も併せて行った。

3. 結 果

3.1 アニール過程における結晶相の変化

2.1 節で述べた粉末焼成試料について、粉末 X 線回折法によりアニール前の結晶構造を調べた結果、結晶は立方晶のスピネル単一相であることが認められた。X 線回折図形を次項で述べる図 2 中 a に示すが、このスピネルの格子定数は 0.845 nm と計算された。

次にこのような粉末焼成試料が、アニール過程におい

てどのような変化を生じるのか、まず結晶構造の変化について検討を行った。図 1 に、空气中、24 時間アニール処理した試料の X 線回折図形を示す。結晶相はアニール温度に応じた変化が認められ、その程度は 270°~320°C の間で著しいように見受けられる。370°C ではアニール前の立方晶スピネルと比べて、全く変化は認められないが、それより低いアニール温度では急激に回折ピーク強度が低下するとともに、正方晶スピネルのピークが出現して、2 相が共存した形となっている。しかしアニール温度 250°C では、正方晶スピネルの出現はほとんど認められず、基本的には立方晶スピネルのみが存在しているように見受けられる。なお、ここでは結晶相の変化が最も明りように現れる、立方晶スピネルの (311) ピーク (図中には cub (311) と記す) と、正方晶スピネルの (113), (311) ピーク (図中には tet (113), tet (311) と記す) のみを示した。また、立方晶スピネルピークの両側に出現したピークが、正方晶スピネルであることは、回折角 $2\theta = 30^\circ \sim 90^\circ$ に存在するすべての回折ピークから確認した。

このような結晶の変化は、300°~320°C で最も顕著であると判断されることから、次に 310°C において結晶変化に及ぼすアニール時間の影響を調べた。結果は図 2 に示すとおりであるが、最初の 24 時間における変化が著しく、その後は緩慢に進行することが認められる。なお、図 1 に示した 350°C における 24 時間のアニールでは、粉末焼成試料の立方晶スピネル以外のピークが若干観察されているが、この結晶変化は時間的要素を含むと考えられたので、相変化の上限温度を明らかにするため

Fig. 1. Change of X-ray diffraction patterns in Mn-Fe-Co-Ni oxide annealed at various temperatures for 24 h.

Fig. 2. Change of X-ray diffraction patterns in Mn-Fe-Co-Ni oxide during annealing at 310°C.
○: cubic spinel, ●: tetragonal spinel

に、更に 350° と 370°C において 360 時間アニールを行い、X 線回折の測定を行った。その結果、370°C においては図 1 と全く同様で結晶変化は認められなかったが、350°C では正方晶スピネルが明らかに認められる結晶変化が観察された。このことよりアニール過程で起こる相変化の温度は、約 360°C 以下と結論される。

3.2 相変化の可逆性

以上述べたように、約 360°C 以下のアニール温度で、結晶は立方晶と正方晶のスピネルが共存するようになることが明らかとなったが、これらの結晶変化が可逆的であるか否かを調べるために、2 相が共存する 310°C と立方晶スピネルのみが存在する 370°C との間で繰り返しアニールを行い、結晶変化の状態を比較検討した。すなわち、まず粉末焼成試料を空气中、310°C で 24 時間アニールした後、試料の一部を採取して X 線回折測定を行い、残りの試料を 370°C に昇温し、24 時間アニールし

Fig. 3. Change of X-ray diffraction patterns in Mn-Fe-Co-Ni oxide alternately annealed between 310° and 370°C.

た後、再び試料の一部を採って X 線回折測定を行うとともに、残りの試料を 310°C まで降温し、24 時間アニールすることを繰り返し行った。結果は図 3 に示すとおりである。結晶変化の様子は初期において可逆的であるが、しかしアニールのサイクルが進むにつれて、相変化の速度は見掛け上遅くなる傾向を示し、4 回目の 310°C アニールでは 370°C における相のままで、全く変化が認められなくなる結果となった。

3.3 DTA 測定

図 4 に、アニール未処理試料（図中、曲線 A）と、酸素中 310°C で、24 時間と 720 時間アニールした試料（図中、曲線 B 及び C）の DTA 曲線を示す。なおここでは酸素中でアニール処理した試料を用いたが、これは酸素中でアニールを行うと、DTA 曲線に現れるピークの基本的な形状は、空气中でのアニール試料と変わらないが、ピークがより大きくなり、かつ明りょうであることが予備実験で確認されたためである。図 4 における DTA 曲線のベースラインはやや不安定ではあるが、吸熱ピークが試料 A では 330°C に、試料 B では 400°C に、試料 C では 420°C 付近に観測され、B、C では、更に 530°C 付近にも小さい吸熱ピークが認められる。これらのピークと結晶構造との対応を検討するために、DTA 測定前の試料と 750°C まで昇温した DTA 測定後の試料について、X 線回折の測定を行った。図 5 はその結果で、図中 A、B、C はそれぞれ図 4 に対応した試料である。310°C アニール試料である B 及び C の、DTA 測定前に観察されるスピネルの複合ピークは、DTA 測定終了後においては立方晶スピネル単一相になっている。した

Fig. 4. DTA curves of Mn-Fe-Co-Ni oxide.

A: unannealed, B: annealed in oxygen at 310°C for 24 h, C: annealed in oxygen at 310°C for 720 h

Fig. 5. Change of X-ray diffraction patterns in Mn-Fe-Co-Ni oxide before and after DTA.

A : unannealed, B : annealed in oxygen at 310°C for 24 h, C : annealed in oxygen at 310°C for 720 h

Fig. 6. Change in electrical conductivity of Mn-Fe-Co-Ni oxide during annealing at 310° and 370°C.

● : 310°C, ○ : 370°C

がって、このことよりアニール処理試料に見られる大きな吸熱ピークは、相変化に伴う潜熱と結論される。ところでアニール未処理試料Aは、X線回折測定において何らの相変化も示していないにもかかわらず、DTA曲線においてはわずかながら吸熱ピークが観測されたが、これはX線回折測定には検知されない程度の結晶変化が、粉末焼成試料作製の段階で既に生じていたのではないかと考えられる。また、530°C付近に存在する小さな吸熱ピークは現在のところ不明である。

3.4 導電率

結晶が最も著しく変化する310°Cのアニール温度と、結晶が全く変化しない370°Cのアニール温度で、導電率はどのような経時変化を示すかを調べた。その結果が図6である。いずれの温度においても、導電率は時間とともにやや複雑な変化を示しているが、その変化の様子

は370°Cのアニール温度において著しく、310°Cにおいては緩やかに変化することが認められる。ところでサーミスターの導電機構はホッピングと考えられており、バルクの導電率はその結晶の構造変化にある程度敏感ではないかと予想される。しかし図6の結果は、結晶構造が大きく変わる310°Cでの導電率の変化が、結晶構造不変の370°Cにおける変化より小さいことを示しており、導電率と結晶構造変化の対応はないように見受けられる。

4. 考 察

本研究で見いだされたアニール過程における結晶相の変化に対しては、二通りの解釈が考えられる。すなわち一つは、立方晶スピネル単一相から、立方晶スピネル及び正方晶スピネルへの相分離が生じたと考えることであり、もう一つは立方晶スピネルのJahn-Teller効果^{18),19)}による部分的な相転移によって、2相が共存するようになったと解釈することである。ここでは後者の解釈が妥当ではないかと考えられるが、その理由として、第1に立方晶スピネルが単独で存在する場合と、立方晶スピネル及び正方晶スピネルが共存する場合、いずれにおいても図2で明かなように、立方晶スピネルの格子定数はほとんど同じであることが挙げられる。仮に相分離により、新たに立方晶スピネルが生じたのであれば、これは相分離前の立方晶スピネルの組成とは異なることになるので、結果として格子定数は若干変化することが予想される。しかし格子定数に変化がないことから見て、正方晶スピネルは立方晶スピネルから相転移により生じたと解釈するのが妥当であるように思われる。第2に、本研究の試料と関係の深いMn₃O₄の低温安定相は、よく知られているように正方晶スピネルであるが、これはJahn-Teller効果による歪^{18),19)}によるものと理解されていることである。第3は、図4あるいは図5の結果で見られるように、加熱過程においては2相共存相から単一相への変化が短時間で起こり、この速度はこの程度の反応温度としては非常に速いと判断されるが、このことはまた相変化が転移に基づくことを示唆するものと考えられる。第4の理由は、アニール前とアニール後の試料について、各元素の分布状態をEPMAで詳細に検討したが、いずれの試料においても、すべての元素は均一に分布していることが確認されたことである。このことはEPMAで測定できる限度内での結論ではあるが、相分離を否定する判断材料の一つではないかと考えられる。

以上、決定的ではないがアニール過程での結晶変化は、相分離でなく相転移によると考えられる四つの理由を列挙した。ところでJahn-Teller効果による歪を強く引き起こすイオン^{18),20)}のうち、本研究で考慮すべきイオンとしては、Bサイト(6配位位置)のMn³⁺あるいはAサ

イト (4 配位位置) の Ni^{2+} と Mn^{4+} が考えられる。本試料の陽イオン分布が不明であるため、これらのイオンの具体的な寄与については議論できない。しかし、Mn-Fe-Co-Ni 4 成分系の中から、Co あるいは Ni を除いた試料を用いて、同様のアニール処理を行い、X 線回折を測定した別の研究¹⁶⁾の結果を考慮に入れると、B サイトの Mn^{3+} イオンが関係しているのではないかと推定される。すなわち、Mn-Fe-Ni (Mn : Fe : Ni = 5.7 : 4.0 : 2.5) 系ではどのようなアニール温度でも全く結晶変化は認められなかったが、Mn-Fe-Co (Mn : Fe : Co = 5.7 : 4.0 : 2.5) 系では終始正方晶的な歪を持っていた。前者の系では Ni^{2+} イオンと Mn^{4+} イオンの B サイト優先性^{22), 23)}が強く、B サイトの Mn^{3+} イオンが少ないために正方歪は現れないが、後者の系においては、B サイトに入る Mn^{3+} イオン濃度が高いために、終始正方歪を生ずるのではないかと考えられる。したがって、Co, Ni 両イオンの存在は B サイトの Mn^{3+} イオン濃度に強く影響すると結論されるが、いずれにしても本研究における 4 成分系試料の Ni^{2+} と Mn^{4+} イオンは、B サイトを優先的に占有すると考えられるので、アニール過程で生じる結晶変化は B サイトにおける Mn^{3+} イオンの $3d^4$ 電子配置、 $(e_g)^1(t_{2g})^3$ の $(e_g)^1$ に対して、 d_{z^2} が選択されるために生ずる正方歪が原因ではないかと推論される。なお図 1 で見られるように、歪の程度はアニール温度によって大きく異なるが、これは B サイトの Mn^{3+} イオン濃度が、アニール温度に依存し、歪の程度はその濃度に比例する結果と考えられる。また、Azároff²¹⁾によれば、B サイトを Mn^{3+} イオンが 56% 以上占めるのがひずみの目安となるようである。本研究におけるアニール前の粉末焼成試料の結晶相は立方晶のスピネルであるが、このことは、B サイトの Mn^{3+} イオン濃度が 56% 以下であることを示唆している。したがってアニール過程で、Mn イオンの酸化が起こり、 Mn^{3+} イオンの濃度が 56% 以上に増加して正方歪を生じるようになるものと考えられる。このことはまた、結晶歪が酸素分圧に依存する事実¹⁷⁾からも支持される。

図 3 の結果において、交互アニールを行うと結晶は正方に歪まなくなる傾向を示したが、このことはこれまで述べた結果からみて、交互アニールに伴う陽イオン分布の変化が不可逆的になり、歪の原因となる B サイトの Mn^{3+} イオン濃度が減少するためではないかと考えられるが、詳細は不明である。また、図 1 の結果において 360°C 付近が相転移の上限温度とみなされるが、これ以上の温度では、エントロピー効果によって B サイト正方歪の長距離秩序配列が失われるために立方晶となるのではなく、B サイトの Mn^{3+} イオン濃度が減少することにより、正方歪が解消されるものと推定される。なお、250°C において正方歪が生じないのは、この温度では B

サイトの Mn^{3+} イオン濃度が低いためと考えられる。

最後にアニール過程での導電率の変化について考察する。そもそもアニールの目的は、サーミスターの長期にわたる使用で、高温相から低温安定相への結晶の相変化に基づく電気抵抗の経時変化を防止するため、あらかじめ結晶変化を促進させておくことにある^{6), 7)}と説明されている。しかし、これらに関する研究⁸⁾は少なく、結晶変化と導電率との関連等についての詳細は不明な点が多く残されている。図 6 の結果を見ると、アニール初期では導電率の増加が認められ、その後 370°C では急激に、そして 310°C では緩やかな減少が観察される。このような導電率の変化に対しては、キャリアー濃度や移動度、それに及ぼす雰囲気の影響が複雑に関係しているものと考えられる²⁴⁾が、少なくとも結晶構造の変化とは見掛け上関連が薄いように見受けられる。結晶変化と導電率との関係を更によく調べるために、3.2 節で述べた交互アニールと同じ方法で加熱処理を行い、導電率を連続的に測定した結果、310° 及び 370°C のいずれの温度においても、導電率の変化には非常によい再現性が認められた。図 3 に示した交互アニール過程での X 線回折測定の結果では、アニールサイクルの進行とともに可逆性は悪くなり、ついには全く正方晶に復帰しなくなる傾向を示したが、導電率においては十数回の繰り返しでも再現性が認められた。これらの結果から見ても、結晶変化と導電率との間には直接的な関連はないと判断される。一般に導電性のよいものは、結晶の対称性も高いことが知られているが²⁵⁾、本試料の電気的特性は結晶構造変化に敏感ではないと結論される。

5. 総 括

NTC サーミスター材料に関する基礎的研究の一環として、Mn-Fe-Co-Ni (Mn : Fe : Co : Ni = 5.7 : 4.0 : 1.5 : 1.0) 系スピネル酸化物の、アニール過程における結晶相の変化と導電率の変化について検討を行った。その結果は次のようにまとめられる。

(1) 各金属の硝酸塩を混合し、熱分解して得た出発粉末試料を、空气中、1400°C で 1 時間焼成した後、1000°C まで降温させて 1 時間保持し、炉内で放冷して粉末焼成試料を作製した。この段階での結晶は、立方晶のスピネル単一相で、その格子定数は 0.845 nm であった。また、EPMA で各元素の分布状態を調べた結果では、特定成分の析出は認められず、均一な分布であることが確認された。

(2) 上記の粉末焼成試料を、空气中、250°~370°C の温度範囲でアニール処理を行い、X 線回折の測定を行ったところ、370°C では結晶相に変化はないが、これより低い温度では相変化が起こり、元の立方晶スピネルと、正方晶スピネルの 2 相が共存するようになることが

認められた。この相変化は約 360°C 以下の温度で起こり、310°C 付近で最も顕著に変化すると判断された。また、250°C になると、再び立方晶のスピネルのみが存在し、相変化は生じないように見受けられた。

(3) 結晶変化の激しい 310°C と、結晶変化が全く生じない 370°C との間で、交互アニールを行い、相変化の可逆性を調べたところ、初期においては可逆性が認められたが、4 回の繰り返して結晶は立方晶スピネルのままとなり、全く変化しなくなる傾向を示した。

(4) 酸素中、310°C でアニールした試料について、DTA の測定を行ったところ、相変化に伴う潜熱が観測された。

(5) 以上述べた相変化は、相分離か相転移かのいずれかと考えられるが、種々検討した結果、Jahn-Teller 効果による正方歪を伴った相転移と推論された。この場合、B サイト (6 配位位置) の Mn^{3+} イオンが原因であり、その濃度はアニール温度に依存し、歪の程度はその濃度に比例するものと考えられた。

(6) 310° と 370°C のアニール温度で、導電率の測定を行った結果、いずれにおいても導電率はアニール初期で増加し、その後減少するというやや複雑な経時変化を示した。しかし、結晶構造が激しく変化する 310°C では導電率の変化は小さく、一方結晶変化の全く生じない 370°C においては、導電率は大きく変化するなど、結晶構造の変化と導電率の変化は対応しなかった。

文 献

- 1) I. T. Sheftel, A. I. Zaslavskii, E. V. Kurlina and G. N. Tekster-Proskuryakova, *Soviet Phys. Solid State*, 1, 203-15 (1959).
- 2) I. T. Sheftel, A. I. Zaslavskii, E. V. Kurlina and G. N. Tekster-Proskuryakova, *Soviet Phys. Solid State*, 3, 1979-88 (1962).
- 3) I. T. Sheftel, E. V. Kurlina and G. N. Tekster-Proskuryakova, *Soviet Phys. Solid State*, 3, 1989-95 (1962).
- 4) 三浦千三, 応物, 31, 276-85 (1962).
- 5) 二本久夫, “日立製作所 中央研究所創立 20 周年記念論文集” (1962) pp. 30-46.
- 6) 二本久夫, “感温半導体の実際”, 産報出版 (1973) pp. 7-50.
- 7) 二本久夫, 村上孝一, “温度センサ”, 日刊工業新聞社 (1980) pp. 31-101.
- 8) 畑 拓興, 黒田孝之, 松尾嘉浩, *National Technical Report*, 28, 1123-34 (1982).
- 9) S. K. Sarkar, M. L. Sharma, H. L. Bhaskar and K. C. Nagpal, *J. Mater. Sci.*, 19, 545-51 (1984).
- 10) 中山 肇, 目黒竹司, 鳥飼直親, 窯協, 92, 99-100 (1984).
- 11) 鳥飼直親, 目黒竹司, 笹本 忠, 中山 肇, 横山 隆, 阿部喜昭, 日化, 1984, 785-91.
- 12) 笹本 忠, 目黒竹司, 横山 隆, 瀧山雅博, 鳥飼直親, 阿部喜昭, 窯業協会昭和 60 年年会講演予稿集 (1985) pp. 241-42.
- 13) 目黒竹司, 笹本 忠, 横山 隆, 山田 哲, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 窯協, 95, 336-40 (1987).
- 14) 目黒竹司, 笹本 忠, 横山 隆, 白石耕一, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 第 23 回窯業基礎討論会講演要旨集 (1985) p. 73.
- 15) 横山 隆, 目黒竹司, 笹本 忠, 鳥飼直親, 窯業協会昭和 60 年年会講演予稿集 (1985) pp. 495-96.
- 16) 目黒竹司, 笹本 忠, 横山 隆, 堀内弘志, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 日本化学会第 47 春季年会講演予稿集, I (1983) p. 478.
- 17) 笹本 忠, 目黒竹司, 横山 隆, 林 宗和, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 第 22 回窯業基礎討論会講演要旨集 (1984) p. 78.
- 18) J. D. Dunitz and L. E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solid*, 3, 20-29 (1957).
- 19) P. J. Wojtowicz, *Phys. Rev.*, 116, 32-45 (1959).
- 20) 岡本祥一, 近 桂一郎, “マグネットセラミックス”, 山口 喬, 柳田博明編, 技報堂出版 (1985) pp. 106-07.
- 21) L. V. Azároff, *Z. Kristallogr.*, 112, 33-43 (1959).
- 22) P. K. Baltzer and J. G. White, *J. Appl. Phys.*, 29, 445-47 (1958).
- 23) E. G. Larson, R. J. Arnett and D. G. Wickham, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1171-81 (1962).
- 24) 笹本 忠, 目黒竹司, 林 宗和, 横山 隆, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 窯業協会昭和 61 年年会講演予稿集 (1986) pp. 201-02.
- 25) 津田惟雄, 柳瀬 章, 白鳥紀一, “電気伝導性酸化物”, 津田惟雄編, 裳華房 (1983) p. 192.