Fe₂O₃-V₂O₅-TeO₂ 系ガラスの電気伝導及びその構造 (第1報)

——直流導電率——

平島 碩・川口卓男[†]

(慶応義塾大学理工学部応用化学科, 223 横浜市港北区日吉 3-14-1)

Electrical Conduction and Structure of Fe₂O₃-V₂O₅-TeO₂ Glasses (Part 1)

——Dc Conductivity——

Hiroshi HIRASHIMA and Takuo KAWAGUCHI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi 223)

V₂O₅-TeO₂ glasses containing more than 80 mol% V₂O₅ were obtained by moderate quenching of melts with addition of Fe₂O₃. These glasses are semiconductive by the small polaron hopping mechanism. The hopping process has been concluded to be adiabatic for [V₂O₅] ≥ 50 mol%. Fe ions, as well as V ions, seem to contribute to the hopping conduction, as suggested for Fe₂O₃-V₂O₅-P₂O₅ glasses. Dc conductivity of the tellurite glasses was more than 1 order of magnitude higher than that of phosphate glasses for [V₂O₅] ≥ 70 mol%. However, conductivities of both glasses were in the same order for [V₂O₅] = 80 mol%. Relatively low conductivity of the tellurite glasses containing about 80 mol% V₂O₅ was attributed to the very low value of the fraction of reduced V ion.

[Received May 25, 1989; Accepted July 14, 1989]

Key-words: Semiconducting oxide glass, Vanadate glass, Tellurite glass, Electrical conductivity, Small polaron hopping, Glass formation region in Fe₂O₃-V₂O₅-TeO₂ system

1. 緒 言

高濃度の遷移金属酸化物を含有する酸化物ガラスは small polaron hopping による半導体であることが知られている¹⁾。しかし従来報告されているこの種のガラスの中で最も高い導電率を持つ V₂O₅ 含有ガラスでも室温における導電率は 10⁻⁵ S·cm⁻¹ 程度と極めて低い²⁾。V₂O₅-TeO₂ 系ガラスは同濃度の V₂O₅ を含有する他の系のガラスより高い導電率を持つと報告されているが³⁾、通常の製法では 60 mol% 以上の V₂O₅ を含有するガラスを得るのは困難であり、室温における導電率は 10⁻⁵ S·cm⁻¹ 程度にとどまる。著者らは V₂O₅-P₂O₅ 系に Fe₂O₃ を添加することにより、より高い導電率を有するガラスが得られることを報告し、この高伝導性が V イオンと Fe イオンの異種イオン間のホッピング伝導によるものである可能性を指摘した⁴⁾。本報では更に高い導電率を持つガラスを得ることを目的として V₂O₅-TeO₂ 系に Fe₂O₃ を添加したガラスを作製してその直流導電率を測定し、伝導機構について検討した。

2. 実験方法

試薬特級 V₂O₅、TeO₂ 及び高純度 α-Fe₂O₃ (99.7% 以上) を所定量混合し、Pt のつぼ中で、電気炉を用いて

900°C で 30 分間大気中で溶融した後、あらかじめガラス転移温度以下に予熱しておいたステンレス・モールドに流し出して放冷してガラスを得た。ガラス化の確認は X 線回折及び光学顕微鏡観察によった。1 回の溶融量は約 30 g で、ガラス化範囲もこの方法で求めた。ガラス組成は、V₂O₅-TeO₂ 系 2 成分ガラスについては酸化及び還元滴定により全 V イオン濃度及び V イオンの還元イオン分率 ($c_v = [V^{4+}]/[V_{total}]$) を求めた⁴⁾。3 成分系ガラスについてはこの 2 成分系ガラスを標準試料として EPMA によりガラス組成を求めた。

ガラスの直流導電率は既報の方法⁴⁾で、Au 蒸着膜を電極とし、二端子法により測定した。測定温度範囲は 100°C ~ ガラス転移温度 (T_g) の約 20°C 下の温度とした。一部試料について三端子法による測定を行ったが、二端子法による測定との差は認められなかった。

試料の密度はフタル酸ジブチルを用いてアルキメデス法により測定した。 T_g は示差熱膨張計による熱膨張曲線または DTA 曲線から求めた。Fe イオンの還元イオン分率は Pd 中の Co⁵⁷ を線源とし、純 Fe はくを速度基準とした Mössbauer スペクトルから推定した。V イオンの還元イオン分率は EPMA により測定した VL emission スペクトル (RAP 分光結晶及び flow proportional counter 使用) から推定した⁴⁾。

[†] 現在：日立製作所 日立市

3. 結果及び検討

3.1 ガラス化範囲

[V₂O₅] 約 50 mol% 以上の高濃度側のガラス化範囲を図 1 に示す。V₂O₅-TeO₂ 系では [V₂O₅] 55~60 mol% がガラス化限界であったが、5 mol% の Fe₂O₃ を含む場合は [V₂O₅] 約 80 mol% までガラス化範囲が広がる。したがって [V₂O₅] の大きい、高い導電率のガラスが得られる可能性がある。しかしながらこの系のガラス化範囲は既報の Fe₂O₃-V₂O₅-P₂O₅ 系の場合 (図 1 に破線で示した) に比べてかなり狭く、特に [Fe₂O₃] 20 mol% 以上におけるガラス化範囲は狭い。Fe₂O₃-V₂O₅-P₂O₅ 系ガラスでは [Fe₂O₃] 約 20 mol% 以上の場合、Fe-V イオン間のホッピングによるとみられる高い導電性が示唆されたが、Fe₂O₃-V₂O₅-TeO₂ 系ではこのようなタイプの高い導電率のガラスを得るのは困難と思われる。なお Fe₂O₃ の添加によるガラス化範囲の拡大とガラスの構造については次報で検討する⁵⁾。

3.2 電気伝導機構

直流導電率 σ を測定したガラスの化学組成と二、三の性質を表 1 に示す。なお EPMA による分析の誤差は $\pm 1\%$ 程度であるが、導電率と組成の関係を検討することは可能と考えた。また配合組成との差は比較的小かった所以以下の検討は配合組成に基づいて進めた。図 2 には導電率の温度依存性の例を示す。図のように $\log \sigma \cdot T$ と $1/T$ の関係は良い直線性を示したので、

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp[W/kT] \quad (1)$$

により活性化エネルギー W を計算した。図 3~図 5 に 150°C における導電率 (σ_{150})、活性化エネルギー (W) 及び pre-exponential factor (σ_0) と [V₂O₅] との関係を示す。[V₂O₅] < 70 mol% では σ_{150} は Fe₂O₃-V₂O₅-

P₂O₅ 系ガラスより 1 けた以上高いが、[V₂O₅] > 70 mol% では約 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で同程度である。測定した範囲ではイオン電流によると考えられる分極現象はみられなかった。また導電率 (σ)、活性化エネルギー (W) の値も Fe₂O₃-V₂O₅-P₂O₅ 系ガラスのそれと同じ程度であった。したがってこの系のガラスの電気伝導も small polaron hopping による電子伝導と考えられる。Small polaron hopping による σ は次式で与えられる⁶⁾。

$$\sigma = \nu_0 N c (1-c) e^2 a^2 / kT \exp[-2aa] \exp[-W/kT] \quad (2)$$

$$W = W_p/2 + W_b/2 \quad (3)$$

ただし、 ν_0 : optical phonon frequency, a : 遷移金属

Table 1. Nominal composition (mol%), density, and fraction of reduced V ion c_v , of glass samples.

No.	[Fe ₂ O ₃]	[V ₂ O ₅]	[TeO ₂]	d/g·cm ⁻³	c_v
1	5 (6.0)	50 (48.1)	45 (45.9)	3.82	0.17
2	5 (5.1)	60 (59.7)	35 (35.1)	3.60	0.07
3	5 (5.1)	70 (69.8)	25 (25.1)	3.41	<0.01
4	5 (5.5)	83 (82.7)	12 (11.8)	3.33	<0.01
5	10 (11.7)	45 (42.5)	45 (45.9)	3.74	0.14
6	10 (9.9)	55 (54.7)	35 (35.4)	3.63	0.19
7	10 (9.9)	60 (59.9)	30 (30.2)	3.55	0.04
8	10 (9.9)	65 (64.6)	25 (25.5)	3.44	0.07
9	10 (9.1)	70 (70.6)	20 (20.3)	3.33	<0.01
10	15 (14.6)	50 (51.5)	35 (32.4)	3.70	0.04
11	12 (11.4)	63 (62.4)	25 (26.1)	3.49	0.13

() ; analyzed concentration in mol%.

Fig. 1. Glass formation region in Fe₂O₃-V₂O₅-TeO₂ system.

○: glass, ●: devitrified.

broken line: glass formation region in Fe₂O₃-V₂O₅-P₂O₅ system.⁴⁾

Fig. 2. Temperature dependence of dc conductivity.

1: 10 Fe₂O₃·70 V₂O₅·20 TeO₂,

2: 10 Fe₂O₃·60 V₂O₅·30 TeO₂,

3: 10 Fe₂O₃·55 V₂O₅·35 TeO₂,

4: 10 Fe₂O₃·45 V₂O₅·45 TeO₂

Fig. 3. Effect of V_2O_5 content on dc conductivity at 150°C , σ_{150} .

1: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=5 \text{ mol \%}$, 2: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=10 \text{ mol \%}$,
3: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=15 \text{ mol \%}$, 4: $V_2O_5\text{-}P_2O_5$,⁴⁾
5: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}V_2O_5\text{-}P_2O_5$ ($[\text{Fe}_2\text{O}_3]=10 \text{ mol \%}$).⁴⁾

Fig. 4. Effect of V_2O_5 content on activation energy for conduction, W .

1: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=5 \text{ mol \%}$, 2: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=10 \text{ mol \%}$,
3: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=15 \text{ mol \%}$, 4: $V_2O_5\text{-}P_2O_5$,⁴⁾
5: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}V_2O_5\text{-}P_2O_5$ ($[\text{Fe}_2\text{O}_3]=10 \text{ mol \%}$).⁴⁾

イオン間距離, N : 遷移金属イオン密度 ($=1/a^3$), c : 遷移金属イオンの還元イオン分率, α : トンネル係数,
 W : 活性化エネルギー, W_p : polaron 結合エネルギー,
 W_0 : disorder energy.

hopping が断熱的である場合, $\log \sigma$ と W の関係は

Fig. 5. Effect of V_2O_5 content on pre-exponential factor of Eq. (1), σ_0 .

1: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=5 \text{ mol \%}$, 2: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=10 \text{ mol \%}$,
3: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=15 \text{ mol \%}$, 4: $V_2O_5\text{-}P_2O_5$,⁴⁾
5: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}V_2O_5\text{-}P_2O_5$ ($[\text{Fe}_2\text{O}_3]=10 \text{ mol \%}$).⁴⁾

Fig. 6. Relationship between $\log [\sigma_{150}]$ and W .

1: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=5 \text{ mol \%}$, 2: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=10 \text{ mol \%}$,
3: $[\text{Fe}_2\text{O}_3]=15 \text{ mol \%}$.

直線的となりその勾配は $-1/2.303 kT$ になると言われる⁷⁾. このことは, 同一の系のガラス, 特に 2 成分系のガラスでは, hopping が断熱的である場合, σ_0 の組成による変化が小さいことを意味する. 本報のガラスでは図 5 のように $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ が一定の場合, σ_0 の V_2O_5 濃度依存性は比較的小さく, $\log \sigma$ と W の関係もほぼ直線関係となった (図 6). 勾配も $-1/2.303 kT$ に近く, この勾配から求めた T は $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 5 mol% の場合約 350 K, 10 mol% では約 365 K, 15 mol% では約 420 K と, 測定温度 (423 K) に近かった. この結果は hopping が断熱的であることを示唆するが, $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 10 mol% 以下の場合には図 6 から求めた T と測定温度の差が比較的大きい. また, Dhawan ら⁸⁾は $\log \sigma$ と W の関係から求めた T が測定温度 (理論値) と一致することだけでは hopping が断熱的であると結論するには不十分であることを指摘している. そこで V イオンのみが hopping 伝導

Fig. 7. Effect of V₂O₅ content on mean V ion spacing, a_v .

1: [Fe₂O₃]=5 mol%, 2: [Fe₂O₃]=10 mol%,
3: [Fe₂O₃]=15 mol%, 4: V₂O₅-P₂O₅,⁴⁾
5: Fe₂O₃-V₂O₅-P₂O₅ ([Fe₂O₃]=10 mol%).⁴⁾

Fig. 8. Effect of V₂O₅ content on fraction of reduced V ion, c_v .

1: [Fe₂O₃]=5 mol%, 2: [Fe₂O₃]=10 mol%,
3: [Fe₂O₃]=15 mol%, 4: V₂O₅-P₂O₅,⁴⁾
5: Fe₂O₃-V₂O₅-P₂O₅ ([Fe₂O₃]=10 mol%).⁴⁾

Fig. 9. Effect of V₂O₅ content on transition probability, $\nu_0 \cdot \exp[-2aa]$.

1: [Fe₂O₃]=5 mol%, 2: [Fe₂O₃]=10 mol%,
3: [Fe₂O₃]=15 mol%, 4: V₂O₅-P₂O₅,⁴⁾
5: Fe₂O₃-V₂O₅-P₂O₅ ([Fe₂O₃]=10 mol%).⁴⁾

に寄与すると仮定して, (2) 式において $a=a_v$, $c=c_v$ として, それぞれ実験値 (表 1, 図 7, 8) を用い, σ , W には 150°C の測定値を用いて遷移確率 $\nu_0 \cdot \exp[-2aa]$ を計算したところ, 図 9 に見られるように約 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ となった. 後に述べるように Fe イオンも hopping 伝導に寄与する可能性があるが, a を Fe イオンも含めた全遷移金属イオン間平均距離としても a_v より最大で約 10% 小さい程度である. また Mössbauer スペクトル測定結果より Fe は大部分 3 価であることがわかったので, Fe と V を合わせた全遷移金属イオンの還元イオン分率 c は c_v より最大で約 30% 小さい程度であるので, これらを用いて計算した遷移確率の値は図 9 の値よりやや小さくなるが, 同じオーダーである. V₂O₅-P₂O₅ 系^{9),10)}, アルカリ・シリケート¹¹⁾ 等, ガラスのデバイ温度 θ_0 は数百 K と言われているので, $k\theta_0 = h\nu_0$ より ν_0 は 10^{13} s^{-1} 程度とみられる. したがって本報の V₂O₅ を 50 mol% 以上含有するテルライト・ガラスにおいても, [V₂O₅] 50 mol% 以上の V₂O₅-P₂O₅ 系ガラスの場合^{11),4)} と同様に $-2aa \approx 0$ とする断熱近似が成り立つと考えられ, このことから small polaron hopping は断熱的と結論される. なお Murawski ら⁷⁾ は Flynn ら³⁾ の [V₂O₅] 10~50 mol% の V₂O₅-TeO₂ 系ガラスの導電率のデータを用いてこの系のガラスの hopping 伝導は非断熱的であると結論しており, 本報告の結果と矛盾するようにみられる. しかしながら著者らは PbO, ZnO, GeO₂ 等も含有する V₂O₅-P₂O₅ 系ガラスにおいて [V₂O₅] 50 mol% 以上の場合, hopping は断熱的であるが, [V₂O₅] が小さい場合は非断熱的になることを報告しており^{12),13)}, テルライト・ガラスにおいても遷移金属イオン濃度の大小により hopping 機構がこのように変化することは十分に考えられる.

σ_0 は [Fe₂O₃] の増加とともに増加した (図 5). (1) 及び (2) 式から

$$\sigma_0 = \nu_0 N c (1-c) e^2 a^2 / k \exp[-2aa] \quad (5)$$

となることから, [Fe₂O₃] の増加による c 及び ν_0 の変化が小さいとすれば, [Fe₂O₃] の増加により N が増加する, すなわち Fe イオンが hopping による伝導に寄与することが考えられる. このことは Fe イオンの伝導への寄与を無視して, $N=N_v$ として, すなわち $a=a_v$ として (4) 式により求めた $\nu_0 \cdot \exp[-2aa]$ が 10^{13} s^{-1} より大きい場合があり (図 9), V₂O₅-P₂O₅ 系ガラスのそれ^{11),4)} (10^{13} s^{-1} 以下) より大きいことから示唆される. すなわち, いずれの場合も $-2aa \approx 0$ と近似されるので, $\nu_0 \cdot \exp[-2aa]$ が大きいことは ν_0 が大きいことを示す. したがって, $h\nu_0 = k\theta_0$ の関係より, テルライト・ガラスの θ_0 の方がリン酸ガラスのそれより高いことになる. しかしながら通常テルライト・ガラスの T_g の方がりん酸ガラスのそれより低い⁵⁾. このことから, テル

ライト・ガラスの θ_0 のほうが高いことは考え難い。したがって Fe_2O_3 を添加した V_2O_5 - TeO_2 系ガラスでは $\alpha = \alpha_v$ とすると α を過大に (N を過小に) 見積もることになり, その結果 ν_0 が過大に計算されたものと考えることができる。以上のように, Fe_2O_3 を添加した V_2O_5 - TeO_2 系ガラスにおいても Fe_2O_3 - V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスの場合と同様に⁴⁾, Fe イオンの hopping 伝導への寄与がある可能性が示唆される。しかしながら Fe_2O_3 濃度の変化による σ_0 の変化は, Fe_2O_3 の添加による ν_0 の変化のためと考えることもでき, また有効な α の値が組成と密度から計算した平均値である α_v より小さいことはガラス内の導電パスの形成によるものとする考え方¹⁴⁾ で説明することもできる。更に $[\text{V}_2\text{O}_5]$ 約 60 mol% 以上では $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 増加により σ がむしろ低下している (図 3)。これらの点から考えて Fe イオンの hopping 伝導への寄与, Fe と V イオンの間の hopping 伝導の可能性については更に検討が必要であろう。

3.3 導電率とガラス組成

図 3 の結果から高い導電率を有する V_2O_5 含有ガラスを得るのは困難であることがわかる。なお液体 N_2 中に急冷して得た 80 V_2O_5 ・20 TeO_2 ガラスの導電率も同程度であることが報告されている⁸⁾。このように高い V_2O_5 濃度のテルライト・ガラスの導電率が, 低濃度の V_2O_5 含有ガラスの高い導電率から予想されるほど高くない理由を考える。(2) 式の $a^{11)}$ 及び $c^{15)}$ が σ に大きく影響することが知られている。テルライト・ガラスにおける α_v (V イオン間平均距離) は図 7 のように同濃度の V_2O_5 も含有するリン酸ガラスのそれより小さく, σ を増大させる可能性があり, $[\text{V}_2\text{O}_5] < 70 \text{ mol\%}$ のガラスの σ が大きい理由の一つと考えられる。しかし $c_v (= [\text{V}^{4+}]/[\text{V}_{\text{total}}])$ は図 8 のように V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスよりかなり小さく, $[\text{V}_2\text{O}_5]$ 80 mol% では 0.01 以下になる。したがって高濃度の V_2O_5 を含有するテルライト・ガラスの σ が比較的小さいのは c_v が極めて小さいためとみられる。高濃度の V_2O_5 を含有するテルライト・ガラスの c_v が小さいことは, ガラス溶融体中の V イオンの酸化還元平衡が O 型, すなわち塩基性が増加すると酸化が進むと言われていること¹⁶⁾ から説明される。 $[\text{V}_2\text{O}_5]$ の増加, すなわち酸性成分の TeO_2 濃度の減少によりガラスの塩基性が増加し, V イオンは酸化されて c_v が減少すると考えられる。 Fe イオンの添加により,

の反応が右に進み¹⁷⁾, V^{4+} 濃度が増加することも考えられるが, 溶融体の塩基性は Fe_2O_3 の添加により増加し, 気相との酸化還元反応によって V^{5+} 濃度が増加し, c_v は減少するとみられる。本報のガラスは 900°C, 30 min 溶融して作製しているので, このような短時間の溶融で気相との酸化還元平衡に到達しているとは考え難い。し

かし $[\text{V}_2\text{O}_5]$ の増加, あるいは Fe_2O_3 の添加により c_v が減少する傾向は気相との酸化還元平衡により良く説明される。またテルライト・ガラスは T_g が低く, 例えば 50 V_2O_5 ・50 P_2O_5 ガラスでは約 460°C であるのに対して 50 V_2O_5 ・50 TeO_2 ガラスでは約 305°C である⁵⁾。そこで, 溶融体の粘性も低く, 気相との酸化還元平衡に比較的短時間で近づくことが考えられる。以上の考察により, 高濃度の V_2O_5 を含有するテルライト・ガラスの導電率が低いのは c_v が小さいためと考えられた。 c_v を高めるために還元雰囲気 (CO 気流中) での溶融を試みたところ, 80 mol% の V_2O_5 を含有するガラスは得られなかった。 V_2O_5 - P_2O_5 系¹⁸⁾, PbO - V_2O_5 系¹⁹⁾ でも還元雰囲気ではガラス化範囲が狭くなることを確かめているので, この方法によって導電率の高いテルライト・ガラスを得るのは困難と思われる。

4. 結 論

V_2O_5 - TeO_2 系に Fe_2O_3 を添加したガラスを作製し, その電気伝導について検討して次の結論を得た。

(1) Fe_2O_3 の添加によりガラス化範囲が広がり, 80 mol% の V_2O_5 を含有するガラスを容易に得ることができた。

(2) 電気伝導は small polaron hopping によると考えられ, $[\text{V}_2\text{O}_5]$ 50 mol% 以上の場合, 断熱近似が成り立った。また Fe イオンの hopping 伝導への寄与については, その可能性が示唆されたが, 結論するには至らなかった。

(3) $[\text{V}_2\text{O}_5]$ 70 mol% 以下のガラスの直流導電率は同濃度の V_2O_5 を含有するリン酸ガラスより 1 けた程度高く, その理由は V イオン間平均距離が小さいためとみられた。しかし $[\text{V}_2\text{O}_5]$ 80 mol% のガラスの V イオンの還元イオン分率は 0.01 以下と小さく, 直流導電率も同濃度の V_2O_5 を含有するリン酸ガラスと同程度であった。

文 献

- 1) M. Sayer and A. Mansingh, *Phys. Rev. B*, **6** (12) 4629-43 (1972).
- 2) G.S. Linsley, A.E. Owen and M. Hayatee, *J. Non-Cryst. Solids*, **4**, 208-19 (1970).
- 3) B.W. Flynn, A.E. Owen and J.M. Robertson, *Proc. Int. Conf. Amorphous Liq. Semicond.*, 7th, 678-82 (1977).
- 4) 平島 碩, 三橋 実, 吉田哲郎, 窯協, **90**, 411-19 (1982).
- 5) 平島 碩, 田中富貴子, セラミックス論文誌, **97**, 1150-54 (1989).
- 6) I.G. Austin and N.F. Mott, *Advan. Phys.*, **18**, 41-102 (1969).
- 7) L. Murawski, C.H. Chung and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 91-104 (1979).
- 8) V.K. Dhawan, A. Mansingh and M. Sayer, *J. Non-Cryst. Solids*, **51**, 87-103 (1982).
- 9) M.B. Field, *J. Appl. Phys.*, **40**, 2628-32 (1969).

- 10) J. M. Farley and G. A. Saunders, *Phys. Stat. Sol (a)*, **28**, 199-203 (1975).
 - 11) H. Nasu, K. Hirao and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C63-64 (1981).
 - 12) H. Hirashima, D. Arai and T. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 486-89 (1985).
 - 13) H. Hirashima, H. Kurokawa, K. Mizobuchi and T. Yoshida, *Glastech. Ber.*, **61**, 151-56 (1988).
 - 14) R. A. Anderson and R. K. MacCrone, *J. Non-Cryst. Solids*, **14**, 112-30 (1974).
 - 15) H. Hirashima and T. Yoshida, *Glastech. Ber.*, **56 K**, 951-56 (1983).
 - 16) H. Hirashima, T. Yoshida and R. Brückner, *Glastech. Ber.*, **61**, 283-92 (1988).
 - 17) R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids*, **71**, 49-57 (1985).
 - 18) 藤山 彰, 未発表データ (1975).
 - 19) 西井耕太, 未発表データ (1979).
-