論文

ペロブスカイト型複合酸化物の生成判定エキスパートシステム

藤原佳子・安井 至

(東京大学生産技術研究所, 106 東京都港区六本木 7-22-1)

A Trial to Construct an Expert System for the Formation of Perovskite-Type Mixed Oxides

Yoshiko FUJIWARA and Itaru YASUI

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106)

An expert system, which judges what kinds of perovskite-type mixed oxides will be formed in the ternary system of metallic elements, has been constructed as a part of a system for ceramic material design. In this system, formation was judged on the basis of crystallographic knowledge and databases which were collected from the literature: This system has two kinds of databases, all perovskites in the literature and ionic characters of elements. Conditions used to evaluate the stability of perovskites are, (1) charge balance, (2) ionic radius, (3) the stability of each ion and oxygen vacancy in perovskites, (4) stability of each ion of atmosphere, (5) acidbasicity, (6) the properties of d electrons of transition metals.

[Received March 15, 1990; Accepted April 13, 1990]

Key-words: Material design, Perovskite-type mixed oxide, Expert system, Database, Formation

1. 緒 言

材料設計とは、「要求仕様を満たす材料の構造(粒界・組織などの高次構造を含む広義の概念でキャラクターと呼ばれる)を決定し、その構造を持った材料を合成する最適な方法を示すこと」と定義することができ、このとき、前者を物性最適化設計、後者を合成最適化設計と呼ぶ。本来、材料の組成→合成法→構造→物性といった四者の関連付けが行われて初めて、材料設計が可能になったというべきものであるが、現時点でセラミックスの材料設計と言えば、構造→物性を結び付けること、つまり物性最適化設計を考えるべきである。セラミックス材料設計支援システムの将来像を図1に示す。ここで材料の物性定数 a をキャラクターの関数として把握するわけであるが、このときセラミックスのキャラクターのうち重要なものとして、①組成、②結晶相、③組織、④粒界、⑤配向性などを最小限あげることができる。

近年コンピューターそのものの急速な能力の向上と普及とともに、材料開発のレベルの向上に向けて、コンピューターに対する期待が大きくなってきた。セラミックスのなかでも熔融法により作製されるガラスについては、これまでの経験的なルールとデータベースとを人工知能(AI)で組み合わせ、物性を予測するといったエキスパートシステムが構築されている^{1)~4)}。しかし、結晶性のセラミックスの場合には、組成-物性の関係そ

のものの整理がまだ十分とはいえず、したがってごく限られた範囲内でのシステムの試作が行われる段階である。

ペロブスカイト型複合酸化物 ABO_3 は、非常に安定な構造を有しているため、Aサイト又はBサイトの一部を他のイオンで置換することにより、混合原子価や酸素

Fig.1. A flowchart for a ceramic material design system in the future.

欠陥を容易に発現させることができる⁵⁾。そのため、電気的性質、磁気的性質、触媒特性について多く研究されてきた。また材料設計という観点から見た場合、組成を変化させた場合にも第二相を生成せずに固溶体を形成する場合には、キャラクターを代表する変数として組成を採用することが可能である。

そこで、本研究では、セラミックス材料設計支援システムの一部分をなすものとして「任意の金属元素3種類を選択するとその元素を含むいかなるペロプスカイトが生成可能か」を判定するエキスパートシステムの構築を目的とした。

2. 方 法

この問題のアプローチの仕方のうち可能なものとして、イオン半径、電荷などの知識から推論する結晶化学的な方法と、実験データをデータベース化しこれを参照しながら推論を行うデータベースを活用する方法が考えられる。そこで、このシステムにデータベースとして、既存のペロプスカイト約950種類と、金属イオンの性質を持たせた。

一般にこのようなシステムは prolog などの言語あるいはエキスパートシステム構築用シェルを用いて作られるが、今回のシステムのように、数値演算が比較的多いものにはこれらは適さない。そこで今回のシステムは、Quick Basic Ver. 4.5 を用いて作製した。この言語は、プログラムの構造化が可能で、編集と実行を同時に行うことができ、更に文字列と数値の両方を簡単に扱うことができるため、このようなシステムを作製するのに非常に適していた。

3. システムの構成

3.1 データベース

このシステムは、大きく分けて2種類のデータベースを持っている。一つは、既存のペロプスカイトに関するもので、もう一つは、イオンの性質に関するものである。以下それぞれについて述べる。

3.1.1 既存のペロプスカイト

Galasso はペロプスカイト構造をとると報告されている物質のリストを作成した⁶⁾。極めて多くの物質名が記載されている。Subbarao は1973年に強誘電性又は反強誘電性をもつペロプスカイト型化合物として報告された物質名リストを発表したが、過半数の物質について信頼性のないものであるという判定を示している⁷⁾。物性のデータ集である Landolt-Börnstein^{8)~10)}に記載されている化合物は、その多くが複数の論文の裏付けを得ており信頼性があると思われる。そこで本研究では、既存のペロプスカイトのデータは Landolt-Börnstein からとり、最近のものについては、複数の文献で述べられているも

のについて取り上げることとした。またわかっているものについては、結晶系についてもデータとして持たせた。

記載されているペロプスカイトは約950種類にもなるので、検索しやすいようにそれぞれのペロプスカイトを構成する金属元素の組をアルファベット順に並べた index-file を作った。

3.1.2 イオンの性質

ペロプスカイトが生成するか否かを判定するに当たって必要な金属イオンの性質を、データベースとして持つことは必須である。そこで以下の性質を各々の金属イオンの価数、配位数によって適宜に定めた。

(1) イオン半径

イオン結晶性の化合物では各イオンを球として近似することがよく行われる。しかもそれぞれのイオンは固有の大きさを持ち、結合する相手が変わってもその大きさはあまり変化しないと仮定して、イオン半径と呼ばれるものを求めることが古くから行われてきた。既に1920年代に Goldschmidt や Pauling によって現在でも十分通用するような値が求められている。そのうち Ahrens によって精密化され¹¹⁾、Shannon によって更に精密化された¹²⁾。提案されているこれらのイオン半径は少しずつ異なり、どの値を使うべきか判断に苦しみ場合がある。Shannon のデータは比較的新しいものではあるが、かなり特殊な結晶構造についても当てはまるように値が定められているので、簡単な構造あるいは対称性の高い構造については必ずしもよい一致を与えないといわれている。そこで本研究では、Ahrens の求めたイオン半径を用いることとした。6配位位置におけるイオン半径は Ahrens の値そのものでよいが、12配位位置におけるイオン半径は、Ahrens の値に補正係数を乗じて近似値を求めることにした。なお、Ahrens の求めたイオン半径表に記載されていないものは、適宜推測し定めた。

(2) イオンの安定性

ペロプスカイトの安定性は、それを構成するイオンのペロプスカイト中での安定性による。遷移金属の場合、見掛け上の価数は、数種類の可能性がある。本来イオンの安定性を考えるとき、熱力学的アプローチを試みるわけである。気相と単一固相により構成される熱力学的平衡は相律 ($f = c - p + 2$) から、自由度 $f = 2$ を持つ。そこでイオンの価数を決定するためには、温度と酸素分圧を定めなくてはいけない。仮に焼成温度を1200°Cと定めると

という平衡を考えて、この自由エネルギーが分かればよい。しかし、この種の熱力学的データはほとんどない。したがってここでは既存のペロプスカイトの経験則により、各イオンのペロプスカイト中での安定性を、非常に

安定なものを1.0として他は適宜定めた。

(3) 酸素欠陥に関するデータ

あるペロブスカイトが酸素欠陥をつくってまでもその構造を保つか、またはペロブスカイトの構造を崩してしまうかということは、各イオンの特性として表すことができると思われる。例えば、 $\text{La}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_3(\text{Cu}_{2-y}^{2+}\text{Cu}_{1+2y}^{3+})\text{O}_{14+y}$ は、かなり多くの酸素欠陥が観察される¹³⁾。また、 SrCoO_{3-x} でも雰囲気によってはかなりの酸素欠陥が存在する¹⁴⁾。これは、構成イオンに酸素を取り込む性質があるかどうかによる。このように金属イオンには酸素欠陥の存在を許すものと許さないものがあると考え、ある程度存在を許すものを0.5とし、全く許さないものを0.1とし、そのあいだですべてのイオンについて適宜定めた。

(4) 酸-塩基性

複合酸化物形成及びその安定性において酸化物の酸-塩基性は非常に重要である。そこで、Duffy-IngramのAcidbasicity¹⁵⁾を参考に各イオンの価数、配位数を考慮して定めた。ZrのAcidbasicityの値は1.55であるが、これを中性とした。なおDuffy-Ingramの値は、Paulingの電気陰性度を基本として定めたものであるが、これはガラス中での物理的性質や化学的性質を非常によく説明できるので、信頼がおけるとと思われる。

(5) 雰囲気制御に関する性質

各イオンが安定であるためには、酸素雰囲気、還元雰囲気といった雰囲気制御が必要か否かということを記載した。酸素雰囲気中で安定なイオンは+1、還元雰囲気中で安定なイオンは-1とし、空気中で安定なイオンは0とした。

以上のことを記載したデータベースの一例を図2に示す。

3.2 判断基準

このシステムのフローチャートを図3に示す。まず表示された周期率表からキーボードを用いて金属元素3種類を選択し、各イオンの性質をデータベースから得る部分、その3元素を含むペロブスカイトをデータベースか

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
"Fe"	2	6	0.74	"B"	39	3	0.5, 0.3, 2.09, -1
"Fe"	3	6	0.64	"B"	38	2	1, 0.3, 2.23, 0
"Fe"	4	6	0.58	"B"	37	1	0.1, 0.3, 2.36, 0
"Co"	2	6	0.72	"B"	42	3	1, 0.3, 2.09, 0
"Co"	3	6	0.63	"B"	41	2	0.6, 0.3, 2.23, 0
"Co"	4	6	0.57	"B"	40	1	0.3, 0.3, 2.36, 1
"Ni"	2	6	0.68	"B"	45	3	1, 0.3, 2.09, 0
"Ni"	3	6	0.60	"B"	44	2	0.3, 0.3, 2.23, 1
"Ni"	4	6	0.55	"B"	43	1	0.1, 0.3, 2.36, 1

Fig. 2. Examples of ionic characters in the database. (1) atomic name, (2) valence, (3) coordination number, (4) ionic radius, (5) ionic stability, (6) stability of oxygen vacancies in perovskite, (7) acidbasicity, (8) stability in atmosphere

ら検索する部分、そしていかなるペロブスカイトが生成可能かということを判定するこのシステムのメインの部分、と大きく三つの部分に分けられる。以下ペロブスカイトの作製の仕方、それらの生成に関する判定基準について述べる。

3.2.1 ペロブスカイトの組成

選択された金属イオン3種類に少なくとも一つ以上12配位可能なイオンと6配位可能なイオンが存在する場合、以下の要領であらゆる組み合わせのペロブスカイトを作製し生成の判定をすることとした。 ABO_3 型のもは、Aサイトの価数とBサイトの価数の和が5.7から6.01の範囲内にあるもののみ作製する。 $\text{A}(\text{B}_x\text{B}'_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ 型のもは、BとB'の価数が違うものについては、 δ の値が0と0.25のものについてのみ作製し、BとB'の価数が同じものについては、もし δ の値が0から0.25の範囲で作製可能なものについては、 x の値を0.2から0.8まで0.2きざみで作製した。またBとB'が違う種類の金属で少なくとも一方の金属が混合原子価を作るものはあらゆる可能性について混合原子価を発現させた。 $(\text{A}_x\text{A}'_{1-x})\text{BO}_{3-\delta}$ 型のもも、Bサイト混合の場合と同様に電荷のバランスを満たすもの、つまりAサイトとBサイトの価数の和が5.5と6.0のもの、言い換えれば δ の値が0.25と0のものを作製した。

3.2.2 判断基準

(1) イオン半径

ペロブスカイトの単位格子を考え、Ewaltによって発

Fig. 3. A flowchart of the expert system for the formation of perovskite-type mixed oxides.

Fig. 4. Effect of valence on lattice self-potential and Madelung constant of perovskite ABO_3 . Characteristic length, a , is taken to be $1.0 \text{ \AA}$ in all cases. Each ion is assumed to be at an ideal site.

展された計算を速く収束させる簡単な方法により¹⁶⁾マードルンク定数を計算した結果を図4に示す。A-Bイオンの原子価対が1価-5価から3価-3価へと変化するにつれてB位置の格子ポテンシャルが減少し、代わりにA位置の格子ポテンシャルが増大するとともにマードルンク定数は急減した。格子エネルギーは、反発項を無視すると

$$U = -N_e^2(M_a/a_0)$$

M_a : マードルンク定数

a_0 : 格子定数

と表せるので、1価-5価のペロブスカイトが3価-3価のそれと同じ格子エネルギーをもつためには、つまり同じ安定性を持つには、格子定数 a_0 は大きくてよい。格子定数はAサイトイオンの大きさに依存するので、ペロブスカイトとなるAサイトイオン半径の最大値は、価数の組み合わせが3価-3価から1価-5価になるに従って大きくするべきである。そこで、既存のペロブスカイトのイオン半径も考慮にいれてA、Bサイトイオン半径の範囲をAサイトイオンの価数の関数として図5のように定めた。

この範囲内にそれぞれのイオン半径がある場合、範囲の中央点と境界点で区別をつけるため範囲の中央点で10点、中央から離れていくに従って2次関数的に点数が減少するようにしてアナログ的の評価を試みた。ここで得られたAサイトイオン半径の点数を pa 、Bサイトイオン半径の点数を pb とする。

Fig. 5. Boundaries of ion radius for in A site and B site when ABO_3 takes perovskite-type structure.

またA、Bイオンの相関性を持たせるために Tolerance Factor を計算し、表1のように評価し、この点数を pc とする。以上イオン半径の総得点を

$$r \text{ point} = pa \times pb \times pc$$

とする。

(2) イオンの安定性

ペロブスカイトの安定性は、その価数のイオンが安定か否かに大きく左右される。そこで構成するすべてのイオンの安定度を表すファクターを掛け合わせペロブスカイトのイオンの安定度とした。これを $cstab$ とする。

(3) 酸素欠陥の安定性

ペロブスカイトは、酸素欠陥が存在しない方が一般的には安定である。そこで酸素欠陥が存在するものにはペロブスカイトの安定性が損なわれる分のファクターを掛けなければならない。このファクターを $cvacant$ とす

Table 1. Judgement on tolerance factor in this system.

Tolerance Factor	Point [PC]
$TF > 1.05$	0.1
$1.05 \geq TF > 0.99$	0.3
$0.99 \geq TF > 0.79$	1.0
$0.79 \geq TF > 0.7$	0.2
$TF \geq 0.7$	0.05

る。酸素欠陥の存在しないものは、 $c_{\text{vacant}}=1.0$ となる。

酸素欠陥の存在するペロブスカイトについては、それを構成するすべてのイオンの酸素欠陥安定度の平均値をそのペロブスカイトの酸素欠陥の安定度とした。

以上イオン半径、イオンの安定性、酸素欠陥の安定性を加味したペロブスカイトの総得点を

$$peval = r_{\text{point}} \times c_{\text{stab}} \times c_{\text{vacant}}$$

とした。

$A(B_xB_{1-x})O_3$ 系でBサイトが混合原子価を作るものについては、その中で一番高得点なもののみ採用したうえで、作製したペロブスカイトの中で上位20個を選択し、以下の判定へと進む。

(4) 遷移金属に関する判定

$(La_{1-x}Sr_x)MO_{3-\sigma}$ 系については、MがMn, Fe, Coの順に高原子価が安定であることが熱天秤を用いた高温微量重量法によるノンストイキオメトリ測定によりわかっている^{17), 18)}。これはMn, Fe, Coのd電子のエネルギーに差があるためと考えられる。一方、La($Mn_{1-x}Co_x$) $O_{3-\sigma}$ やLa($Fe_{1-x}Co_x$) $O_{3-\sigma}$ のようなBサイト混合ペロブスカイトではBサイト位置のイオンの価数の組み合わせはいくつか考えられるが、上記のAサイト混合系での現象を考え合わせると、例えばMn-Co系ではMnのd電子がCoに移り、一部 $Mn^{4+}Co^{3+}$ で安定な電子構造となっていることが考えられる。この $Mn^{4+}Co^{3+}$ がノンストイキオメトリの増大にともない電荷補償をどのようにするかは、非常に興味を持たれる。この場合 $Mn^{4+}Co^{2+}$ 、 $Mn^{3+}Co^{3+}$ の2種類が考えられるが、Coの原子価はMnの原子価と同じかそれより低いと考えるのが妥当と思われる。Fe-Co系についても同様の議論ができFeのd電子がCoに移っているモデルが考えられる。

そこでこれらの経験則から、第一遷移金属については、原子番号の小さいものの方が平均原子価が低い場合にかぎり総得点に0.1というファクター pm を掛けることとした。それ以外のときは $pm=1.0$ である。

$$peval_1 = peval \times pm$$

(5) 酸-塩基

酸化物には電子供与体として作用するものと電子受容体として作用するものがある。前者の例として Na_2O 、 CaO 、 BaO などがあり、後者の例として SO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 などがある。電子供与体の酸化物と電子受容体の酸化物と一緒にすると結合することが当然期待される。酸と塩基についての極めて一般的な概念を与えたのはLewisである。彼の定義によれば、塩基とは電子供与体として作用する物質いっさいであり、酸は電子受容体としての作用をする物質のすべてである。

複合酸化物形成及びその安定性を考える場合、酸化物の酸、塩基性は非常に重要である。ペロブスカイト中で

は、Aサイトは比較的塩基性なもの(Acidbasicityの小さいもの)、Bサイトは比較的酸性なもの(Acidbasicityの大きいもの)が占める。つまりAサイトの酸、塩基性を $po(A)$ 、Bサイトの酸、塩基性を $po(B)$ としたとき(以後酸、塩基性は po で表す) $po(B)-po(A)$ が大きいほど安定であり、この値が0.07より小さくてペロブスカイトが生成することが知られているものはない。また特殊な例として、Bサイト混合系で、一方のBサイトイオンが強塩基性のもの(例えばLa, Ba, Srなど)であるとき、B'イオンは特に強酸性のイオンでなくてはならない。更にBサイトイオンの酸性度が強いほどペロブスカイトは安定である。

以上のことから、ペロブスカイトのAサイト、A'サイト、Bサイト、B'サイトのAcidbasicityを計算して、その値を根拠にした各々のペロブスカイトの安定度を表すファクター pw を定め、

$$peval_2 = peval_1 \times pw$$

とした。

(6) 雰囲気制御

各サイトのイオンの価数は、調製時の酸素分圧に大きく依存する。そこで酸素雰囲気中、空気中、還元雰囲気中でそのペロブスカイトが安定か否かは、構成イオンのそれぞれの雰囲気中での安定性で決まると仮定して判断した。構成するイオンに酸素雰囲気中で安定なイオンと還元雰囲気中で安定なイオンが共存する場合、そのペロブスカイトは不安定と思われるのでファクターを $pi=0.1$ とした。共存しない場合は、空気中で安定なイオンの種類数を N_1 、雰囲気制御が必要なイオンの種類数を N_2 としたとき

$$pi = (1 \times N_1 + 0.5 \times N_2) / (N_1 + N_2)$$

とした。

このように雰囲気制御に関するファクター pi を定め

$$peval_3 = peval_2 \times pi$$

とした。

すべての判断を終了したとき各々のペロブスカイトの安定度を示す尺度は $peval_3$ である。そこで上位20個のペロブスカイトを安定な順に並べかえ結果を表示する。

4. システムの実行例及び考察

4.1 La, Sr, Coを選択した場合

図6(a)に判定結果を示す。2成分系からなるペロブスカイトでは $LaCoO_3$ 、 $SrCoO_3$ が非常に生成しやすく特に $LaCoO_3$ ではCoの価数は、2価-3価、2価-4価の混合原子価よりも3価単独で存在するものの方が安定であることがわかった。また $LaCoO_3$ のLaの一部をSrで置換していく系 $(La_{1-x}Sr_x)CoO_3$ については $x=0.6$ までは生成しやすいが、0.8になるとほとんど生成する

Fig. 6. Results of judgement. (a) shows the result when La, Sr, Co are chosen, (b) shows the result when Ba, Sr, Nb are chosen. In both Figures, left numbers show the total point of crystallographic evaluation and right numbers show the total point with other judgement including acidbasicity, properties of d electrons, stability in atmosphere.

可能性がないことがわかる。x=0.4 のとき Co の価数は、3 価-4 価、2 価-3 価の組み合わせのものが生成可能で共に安定であるが、強いて言えば 3 価-4 価の組み合わせの方が安定であると判定される。これらはみな実際のペロプスカイト中での現象とよく一致している。ただ Co の価数については、この系ではほとんど非局在に近い状態なので実際には Co²⁺, Co³⁺, Co⁴⁺ の区別はほとんどつかない。

4.2 Ba, Sr, Nb を選択した場合

図 6 (b) に判定結果を示す。この系は、Nb が混合原子価を発現させるだけでなく Ba, Sr といった非常に塩

基性の強い金属イオンが B サイト位置にはいる可能性がある系である。Sr(Ba_{0.33}Nb_{0.67})O₃ は、結晶化学的考えとイオンの安定性からはかなり安定と判断されていた。しかし酸、塩基の考えを加味すると、A サイト位置での Sr の Acidbasicity と B サイト位置での Ba の Acidbasicity の差が 0.06 と非常に小さいため、Sr が A サイトを占めるとき Ba が B サイトを占めることは考えにくい。そのため総合的に判断すると、生成しにくいと評価される。実際、既存のペロプスカイト中にもこのような組み合わせはない。なお BaNbO₃ や SrNbO₃ は、Nb が [Nb_{0.5}³⁺Nb_{0.5}⁵⁺] の状態のときかなり安定と評価されるが、実際には Ba の場合も Sr の場合も A サイト欠陥が生じ Nb は 4 価-5 価の組み合わせとなる¹⁹⁾。現段階では、A サイト欠陥は発現させていないので実際に起こっている現象と異なる結果が現れる。

5. 結 論

「任意の金属元素 3 種類を選択するとその元素を含むいかなるペロプスカイトが生成可能であるか」を判定するエキスパートシステムを、イオン半径や価数のバランスといった結晶化学的方法や、イオンの安定性、酸素欠陥の安定性、雰囲気制御に関する性質といった実験事実をデータベース化しこれを参照しながら推論を行う方法を用いて、更には酸、塩基の考えや第一遷移金属中での d 電子の挙動といった構成元素の相互作用をも考慮に入れて、Quick Basic という言語を用いて構築した。

これは、コンピューターを用いたセラミックスの材料設計システムの開発の第一歩といえる。

文 献

- 1) 牧島亮男, 三友 護, 門間英毅, 池上隆康, 水谷惟恭, 安井 至, 二上俊郎, 第一回人工知能学会論文集, 267 (1987).
- 2) ibid., 日本セラミックス協会年会講演要旨集, 466 (1988).
- 3) ibid., 第 27 回セラミックス基礎討論会講演要旨集, 155 (1989).
- 4) ibid., 日本セラミックス協会年会講演要旨集, 344 (1989).
- 5) G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica*, 19, 120 (1953).
- 6) F. S. Galasso, "Structure Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds", Pergamon Press (1969).
- 7) E. C. Subbarao, *Ferroelectrics*, 5, 267 (1973).
- 8) K. H. Hellwege and A. M. Hellwege, "Landolt-Bornstein", III/4 a, Springer-Verlag (1970).
- 9) K. H. Hellwege and A. M. Hellwege, "Landolt-Bornstein", III/16 a, Springer-Verlag (1981).
- 10) K. H. Hellwege and O. Madelung, "Landolt-Bornstein", III/17 h, Springer-Verlag (1985).
- 11) L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 155 (1952).
- 12) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B25, 925 (1969).
- 13) L. ER-Rakho, C. Michel, J. Provost and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 37, 151 (1981).
- 14) H. Taguchi, M. Shimada and M. Koizumi, *J. Solid State Chem.*, 29, 221 (1979).
- 15) M. B. Volf, "Chemical Approach to Glass", Glass Scienc-

- ce and Technology, 7, Elsevier (1984) p.83. 18) 下山淳一, 修士論文 (東京大学工学部, 1988).
- 16) C. Kittel, “固体物理学入門”, 付録 A, (昭和 33 年). 19) R. R. Kreiser and R. Ward, *J. Solid State Chem.*, 1, 368
- 17) J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi and K. (1970).
- Fueki, *J. Solid State Chem.*, 58, 257 (1985).
-