As-S 系および As-S-Te 系ガラスにおける 化学結合種と熱的性質*

服 部 信** 南 努***
田 中 雅 美*** 長 屋 喜 一****

Bond-Structural Approach to the Thermal Properties of As-S and As-S-Te Glasses

by

Makoto HATTORI

(Faculty of Engineering, Hiroshima University, Hiroshima)

Tsutomu MINAMI, Masami TANAKA

(College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

and Kiichi NAGAYA

(Hitachi Ship Building and Engineering Co., Ltd., Technical Research Laboratory, Osaka)

Thermal conductivities and specific heats of vitreous materials in the system As-S-Te (composition: 12.7–38.8 at % As, 39.8–87.3 at % S and 0–30.6 at % Te) were measured in the temperature range from 25 to 80°C by a comparative method and an adiabatic calorimeter.

Thermal conductivity at 40°C, λ_{40} , decreased with increasing Te content introduced into As-S parent glasses. The values of λ_{40} of As-S glasses, which have been reported previously, as well as those of As-S-Te glasses increased with covalent bond concentration, $[\nu]$. The bond concentration is defined as the total moles of all kinds of covalent bonds in unit volume of the glasses. Comparison of λ_{40} for the glasses with same $[\nu]$ and the same amount of cross-linking indicated that the value for As-S-Te glass was lower than that for As-S glass.

The heat capacity at 40°C per gram formula weight of AsS_xTe_y , $C(\text{AsS}_x\text{Te}_y)$, can be estimated by the following bond additivity relation,

$$C(\text{AsS}_x\text{Te}_y) = 5.1[A] + 5.9[B]$$

where $[A]$ is the total moles of As-S and As-Te bonds and $[B]$ the moles of Te-S, Te-Te and S-S bonds per gram formula weight of AsS_xTe_y . The agreement of the values of heat capacities estimated by the above relation with the observed values for As-S-Te glasses was slightly worse than that in the case of As-S glasses. The present result suggests that the bond contribution by each bond species should be determined to improve the accuracy of the additivity relation.

(Received July 23, 1973)

1 緒 言

近年、光学材料や電子材料としての利用と関連して、カルコゲン化合物ガラスの光学的性質や電気的性質に関する研究がとみにその数を増している。われわれはヒ素-カルコゲン系ガラスの熱物性に関する一連の研究を行なっており、これまでに As-S 系¹⁾ガラスの熱膨張²⁾と関連特性、熱伝導率および比熱³⁾について、また三

成分系ガラスとしては As-S-Te 系ガラスおよび Si-As-Te 系⁴⁾⁵⁾ガラスの熱膨張と関連特性について報告した。本研究はこれらの一環をなすものであり、As-S 二成分系基礎ガラスに第三成分としてテルルを添加したとき、熱伝導率や比熱などの熱的性質に現われる変化について調べることを目的として行なった。

本報告ではこれらの性質の組成依存性に基づいて、As-S 系ガラスのデータもあわせて、熱伝導率と化学結合濃度との関係についての考察、およびガラス中に形成される化学結合の種類と数による比熱の加成性に対する検討を行なった結果について述べる。

* 原稿受理 昭和48年7月23日

** 正 会 員 広島大学工学部 広島市千田町

*** 正 会 員 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町

**** 日立造船(株)技術研究所 大阪市此花区桜島北之町

2 実験方法

2・1 試料

ガラス試料は次の操作によって調製した。まず三硫化ヒ素とイオウを混合したパッチを用いて、常圧蒸留法による精製操作をへて As-S 系基礎ガラスを調製した。基礎ガラスの組成は、密度の測定値からまゝに報告した組成と密度の関係式によって決定した。

基礎ガラスを粗砕したのち、目的とする試料組成に応じてテルルを秤量して調査した。これを石英ガラスアンプル中に減圧で封入し、530–560℃で数時間溶融したのち、空中で放冷して As-S-Te 系ガラス試料を調製した。

2・2 測定

熱伝導率は 2・1 で述べた操作で得たガラス塊から、研摩によって直径 30 mm、厚さ 2–4 mm の円板状試片を作製し、石英ガラスを標準として比較法により測定した。比熱測定はガラス塊を比較的あらひ粒子に粉碎したものについて、断熱型カロリメータによって行なった。

これらの測定装置ならびに操作の詳細は、まゝに報告した As-S 系ガラスの熱伝導率および比熱の場合と同じである。

3 結果

3・1 熱伝導率

室温から約 80℃までの温度範囲における熱伝導率はすべての試料についてわずかに正の温度係数を示した。また、試料による温度依存性の差は小さかった。組成

Table I. Thermal conductivities at 40°C, λ_{40} .

Sample no.	Formula	Atomic (%)			$\lambda_{40} \times 10^4$ (cal/cm·sec·deg)
		As	S	Te	
A-0	AsS _{6.87} Te ₀	12.7	87.3		5.60
-1	AsS _{6.87} Te _{0.87}	11.4	78.6	10.0	5.79
-2	AsS _{6.87} Te _{1.99}	10.1	69.8	20.1	5.03
-3	AsS _{6.87} Te _{3.56}	8.9	61.2	29.9	4.40
B-0	AsS _{3.50} Te ₀	22.2	77.8		6.30
-1	AsS _{3.50} Te _{0.49}	20.1	70.0	9.9	5.99
-2	AsS _{3.50} Te _{1.13}	17.8	62.2	20.0	5.49
-3	AsS _{3.50} Te _{1.96}	15.5	54.2	30.3	5.29
C-0	AsS _{2.53} Te ₀	28.3	71.7		7.00
-1	AsS _{2.53} Te _{0.89}	25.5	64.5	10.0	6.77
-2	AsS _{2.53} Te _{0.89}	22.6	57.3	20.1	6.18
-3	*AsS _{2.53} Te _{1.62}	19.8	50.1	30.1	6.98
D-0	AsS _{1.63} Te ₀	37.9	62.1		9.35
-1	AsS _{1.63} Te _{0.29}	34.2	55.8	10.0	7.01
-2	*AsS _{1.63} Te _{0.67}	30.2	49.5	20.3	6.66
-3	*AsS _{1.63} Te _{1.16}	26.3	43.1	30.6	5.70
E-0	AsS _{1.31} Te ₀	43.2	56.8		8.90
-1	AsS _{1.31} Te _{0.27}	38.8	50.9	10.3	7.68
-2	*AsS _{1.31} Te _{0.57}	34.6	45.5	19.9	6.52
-3	*AsS _{1.31} Te _{0.99}	30.3	39.8	29.9	7.49

* These samples include crystalline Te

との関係を調べるために、平均温度 40℃における熱伝導率の値 λ_{40} を実測結果から内挿して求めた。Table I に測定した試料の組成と λ_{40} の値を示した。

3・2 比熱

測定は室温から約 100℃までの範囲で行なった。温度係数はわずかに正であり、熱伝導率の場合と同様に試料による温度依存性の差は少なかった。実測の結果から求めた 40℃における比熱 c_{40} の値を、測定試料の組成とともに Table II に示した。なお、Table II の最後の値は、組成式の式量当たりの熱容量に換算したものである。

Table II. Specific heats at 40°C.

Sample no.	Formula	Atomic (%)			Specific heat (cal/g·deg)	Heat capacity (cal/gfw·deg)
		As	S	Te		
I-1	AsS _{4.45} Te _{0.61}	16.5	73.5	10.0	0.132	38.94
-2	AsS _{4.45} Te _{1.37}	14.7	65.3	20.0	0.111	43.51
-3	AsS _{4.45} Te _{2.34}	13.4	56.4	30.2	0.087	44.89
II-1	AsS _{3.00} Te _{0.45}	22.5	67.5	10.0	0.120	27.48
-2	AsS _{3.00} Te _{1.00}	20.0	60.0	20.0	0.088	26.31
-3	AsS _{3.00} Te _{1.72}	17.6	52.5	29.9	0.089	34.80
III-1	AsS _{1.63} Te _{0.29}	34.3	55.7	10.0	0.099	16.24
-2	*AsS _{1.63} Te _{0.66}	30.5	49.5	20.0	0.089	18.78
-3	*AsS _{1.63} Te _{1.13}	26.7	43.3	30.0	0.081	21.95
IV-1	AsS _{1.45} Te _{0.27}	37.2	52.8	10.0	0.108	16.84
-2	*AsS _{1.45} Te _{0.62}	33.1	46.9	20.0	0.103	20.70
-3	*AsS _{1.45} Te _{1.05}	28.9	41.1	30.0	0.082	20.91
V-1	AsS _{1.38} Te _{0.27}	38.0	52.1	9.9	0.117	18.02
-2	*AsS _{1.38} Te _{0.60}	33.7	46.2	20.0	0.088	17.25
-3	*AsS _{1.38} Te _{1.02}	29.5	40.5	30.0	0.079	19.67

* These samples include crystalline Te

4 考察

4・1 熱伝導率の組成依存性

As-S 系基礎ガラスにテルルを添加したとき熱伝導率に現われる変化を調べるために、 λ_{40} を試料のテルルの原子パーセント (at %) に対してプロットしたものを Fig. 1 に示す。テルルの at % が 0、すなわち As-S 系基礎ガラスの λ_{40} の値としては、まゝに報告した組成依存性から求めたものを用いた。図の中で () をつけて示した点は、X線回折によりガラス中にテルルの結晶相が混在することが認められた試料の値を表わす。

一般的な傾向としては、As-S 系にテルルを添加すると、その添加量が増すにつれて λ_{40} が低下することがわかる。この傾向を基礎ガラスの組成によって区別した試料系列のそれぞれについてさらに検討してみよう。イオウとヒ素の原子比 (S/As 比) が 6.87 の値をもつ試料系列 (Table I に示した A 系列の試料) では、テルル含量が 10 at % の試料の λ_{40} は基礎ガラスの値とほとんど同じである。しかし、さらにテルル含

Fig. 1. Thermal conductivities at 40°C (λ_{40}) as a function of the composition of glasses. The data in parentheses represent the values of partially crystalline glasses.

量が増すと、それに伴って λ_{40} が低下する傾向が現われる。A 系列よりも S/As 比が小さい、すなわちヒ素含量の多い B および C 系列 (S/As 比がそれぞれ 3.50 および 2.53) の試料では、テルル含量の増加とともに λ_{40} は一様に単調減少する傾向が認められた。S/As 比がそれぞれ 1.63 および 1.31 の D および E 系列になると、テルル添加による λ_{40} 低下の傾向は A, B および C 系列の場合よりかなり顕著になり、テルルが 10 at % 添加されただけで急激に熱伝導率が減少することがわかる。

As-S-Te 系ガラスのうち、S/As 比の大きい試料 (たとえば A, B および C 系列) では、テルル含量が 10 at % 添加されたものでは軟化始発温度 T_g が基礎ガラスのそれより上昇する傾向があることを前報で報告した。そして、このような挙動の説明としては、基礎ガラス中の S-S 同核結合からなる鎖状骨格部分に、テルルの添加によって形成される Te-S 異核結合がまじると、その部分的イオン性に基づく双極子間の相互作用が T_g を上昇せしめる因子となりうると考えた。熱伝導率では A 系列試料にわずかにその傾向がうかがえるだけで、他の系列には全く認められなかった。

C および E 系列のうちにテルル含量が 30 at % の試料の λ_{40} は、20 at % の試料の値より大きい。一般に結晶固体の熱伝導率は非晶質固体と比べてかなり大きい。そのため非晶質固体中に結晶相が混在すると、そのマトリックス全体としての熱伝導率は大きくなる。しかし、結晶相が微細なクリスタリットとして分散している場合には、非晶質連続相との界面における熱抵抗は増加すると考えられる。したがって、結晶相の混在がその系の熱伝導率に及ぼす影響は、結晶相の量だけでなく、その分散状態にも左右されるために非常に複雑である。また、ここで見いだされた結晶相は、X

線回折図からテルル単体であることがわかった。したがって、連続相としてのガラス組成はテルルが結晶として存在している分だけ原料組成よりテルルが少ないことになる。これらの事情から熱伝導率に関しては、テルル結晶相を含む試料については考察の対象からはぶいた。

As-S 系ガラスおよび As-S-Te 系ガラスの熱膨張とその関連特性に関する報告で述べたように、As-S 系ガラスの組成を AsS_x の化学式で表わし、単位体積当たりの共有結合濃度 $[v]$ (mol/cm^3) を

$$[v] = \frac{d}{M}(1.5+x) \quad (1)$$

(d は密度, M は AsS_x の式量) によって求めると、この系のガラス転移温度および T_g (前述) は、 $[v]$ の増加に伴って直線的に増大し、 T_g 以下の温度域における線膨張係数は、 $[v]$ の増加とともに直線的に減少することを見いだした。

As-S-Te 三成分系ガラスでは、組成を AsS_xTe_y と表わしたとき、その $[v]$ は次の式で求められる。

$$[v] = \frac{d}{M}(1.5+x+y) \quad (2)$$

しかし、この場合 T_g および T_g あるいは T_g 以下の膨張係数と $[v]$ の間には、As-S 系に見いだされたような単純な直線関係が成り立たないことがわかった。

As-S 系および As-S-Te 系ガラスの λ_{40} について、上記と同じように共有結合濃度に対する依存性を検討してみた。As-S 系ガラス試料を AsS_x の式で表わし、 $x > 1.5$ の試料についてその組成から (1) 式によって求めた $[v]$ と λ_{40} の値とを Table III に示した。Fig. 2 は λ_{40} を $[v]$ に対してプロットしたものであるが、 T_g などの場合ほどではないにしても、 λ_{40} は $[v]$ の増加に伴って増大する傾向が認められる。

つぎに、As-S-Te 系ガラスのうち、テルル結晶相が混在するものを除いて、(2) 式によって求めた $[v]$ の値を Table IV に示し、Fig. 3 に $[v]$ に対する λ_{40} のプロットを示した。As-S 系と同様の依存性がみら

Table III. Thermal conductivities at 40°C and covalent bond concentrations of As-S glasses.

Formula	Formular weight	Density (g/cm^3)	$[v] \times 10^3$ (mol/cm^3)	$\lambda_{40} \times 10^4$ ($\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg}$)
$\text{AsS}_{1.35}$	214.4	2.499	6.82	6.11
$\text{AsS}_{1.69}$	193.2	2.574	6.91	6.68
$\text{AsS}_{2.10}$	142.3	2.911	7.37	7.52
$\text{AsS}_{1.92}^a$	136.5	2.959	7.41	8.48
$\text{AsS}_{1.87}$	134.9	2.995	7.48	8.92
$\text{AsS}_{1.52}^b$	123.7	3.140	7.66	9.29

Fig. 2. Dependence of λ_{40} on covalent bond concentration $[v]$ for As-S glasses.

Table IV. Covalent bond concentrations of uniformly vitrified As-S-Te samples.

Sample no.	Formula	Formular weight	Density (g/cm ³)	$[v] \times 10^2$ (mol/cm ³)
A-1	As _{8.87} Te _{0.87}	406.2	2.88	6.55
-2	As _{8.87} Te _{1.30}	549.1	3.36	6.34
-3	As _{8.87} Te _{3.36}	723.9	3.75	6.08
B-1	As _{3.50} Te _{0.49}	249.7	3.20	7.04
-2	As _{3.50} Te _{1.18}	331.3	3.62	6.70
-3	As _{3.50} Te _{1.96}	437.2	3.96	6.30
C-1	As _{2.33} Te _{0.39}	205.8	3.39	7.28
-2	As _{2.33} Te _{0.39}	269.6	3.77	6.88
D-1a'	As _{1.68} Te _{0.29}	164.2	3.62	7.54
E-1b'	As _{1.31} Te _{0.27}	151.4	3.70	7.53

Fig. 3. Dependence of λ_{40} on covalent bond concentration $[v]$ for As-S-Te glasses.

れるが、 $[v]$ に対する変化率は As-S 系の方が大きい。このことは、ガラス中に形成される共有結合の濃度、すなわちガラス骨格による空間網目の密度だけではなく、その結合種の相違も影響を与えることを示唆する。

いま、Table III から a および b をつけて示した試料を、また Table IV から a' および b' をつけて示した試料をとり上げて比較してみる。テルル原子もガラス骨格中では鎖状構造の部分形成する役割をもつ点ではイオウ原子と共通であると考えることができる。ここで、 a 、 b 、 a' 、 b' における S/As 比および (S+Te)/As 比を比べると次のようになる。

$$a : S/As \text{ 比} = 1.91 \quad a' : (S+Te)/As \text{ 比} = 1.92$$

$$b : S/As \text{ 比} = 1.52, \quad b' : (S+Te)/As \text{ 比} = 1.58$$

であり、鎖状部分を形成している元素とヒ素との原子比は、 a と a' および b と b' とでそれぞれほぼ等しい。しかもこれら 4 種類の試料では、Table III および IV からわかるように、 $[v]$ の値が b でやや大きいほかは非常に近い。しかし、Fig. 2 および 3 の比較から λ_{40} の値は、 $a > a'$ 、 $b > b'$ であることがわかる。すなわち共有結合濃度も、またガラス中でのヒ素原子を分岐点とした網目密度も、いずれもほぼ等しい場合でも、骨格中にテルル原子が入ると熱伝導率は低下することがわかる。

網目密度は等しいが、それを構成している化学結合種の相違が上記のような差異をもたらすものと思われる。結合を通しての熱抵抗の大小を相対的に比較するための尺度として、それぞれの化学結合の結合エネルギーをとりあげてみよう。これらの系のガラス中で形成すると考えられる結合種と、その一重共有結合エネルギー項の値はほぼ次のようになる。As-As : 32, As-S : 46, As-Te : 33, S-S : 51, Te-S : 45, Te-Te : 33 (単位はすべて kcal/mol) a および b では形成される結合種がほとんど As-S と S-S の二種類であると思われる。 a' および b' ではテルル原子が入るために事情は複雑になるが、いずれにしてもテルルが関与した結合種のエネルギーは As-S や S-S 結合より小さい。熱抵抗が結合エネルギーに単純に依存すると考えることには無理があるが、前述の差異が $[v]$ の比較的大きな、すなわち組成ではテルル含量が多く、As-Te あるいは Te-Te などのエネルギーの小さい結合が多くなると考えることのできる試料で現われてくることは、上述のことも因子として考えることを示唆する。

4.2 比熱

テルルの at % と c_{40} の関係を Fig. 4 に示した。全般的にはテルル含量の増加に伴い比熱は減少する傾向が認められる。この種のガラスの物性のうち、micro-hardness⁸⁾ や熱膨張特性などは $[v]$ に対してかなり単

Fig. 4. Specific heats at 40°C (c_{40}) as a function of the composition of glasses.

純な依存性を示すことがすでに知られている。熱伝導率についてもこのことはある程度成り立つが、前項で述べたように As-S 系ガラスと As-S-Te 系ガラスとでは、ほぼ等しい [v] をもつものでも、結合の種類が異なる場合は、その個性を無視した取り扱いには限度がある。

われわれはまえに As-S 系ガラスを AsS_x の化学式で表わしたときの、式量当たりの熱容量 $C(AsS_x)$ が $x \geq 1.5$ のとき

$$C(AsS_x) = 4.070[As-S] + 6.722[S-S] \quad (3)$$

で表わされることを報告した。ここで [As-S] および [S-S] は、それぞれ AsS_x 1 モル中の As-S 結合および S-S 結合のモル数を表わす。すなわち、 $x \geq 1.5$ の組成ではガラス中に形成される化学結合種が As-S および S-S だけであると仮定すると、それぞれの結合種の “bond contribution” による “bond additivity” が成り立つことを確かめた。

ここで、同様な取り扱いを As-S-Te 系ガラスについて試みてみる。化学式を AsS_xTe_y で表わし、ガラス中に形成される化学結合の種類と組成の関係については、まえに報告した熱膨張特性に関する考察で行なった推論⁴⁾を適用する。Table V に $x \geq 1.5$ の AsS_xTe_y 1 モル中に含まれる結合種のモル数 [As-S], [Te-S], [S-S] および [Te-Te] と、実測値から求めた式量当たりの熱容量 $C(AsS_xTe_y)$ の値を示した。完全にガラス化した試料の $C(AsS_xTe_y)$ は Table II の値と同じであるが、部分的にテルル結晶の混在が認められた試料については、次のような取り扱いをした。

III-2 および III-3 の試料はテルル結晶相の混在が認められた。この二試料に含まれるテルル結晶は、導電率に関する研究⁹⁾の際に用いた方法で定量した。α-アルミナを内部標準とし、X線的に含量を決定した結果、III-2 および III-3 はそれぞれ 5.0 および 15.8 at

%のテルル結晶を含むことがわかった。そこで、その分をもとの組成からさしひいたものをガラス組成とし、相当する化学式を表中に * をつけて示した。さらに、テルルの比熱の文献値¹⁰⁾を用いて実測値を補正し、ガラス相の比熱として示した。

しかし、結合種を前述の 4 種類に限定し、たとえば As-Te 結合を無視することや、Te-S 結合を形成した残りのテルルが Te-Te 結合になるとして求めた [Te-Te] の推算値などには、その正確さに問題がある。そこで、ここでは三次元網目を作る役割をもつ As-S 結合と、As-Te 結合を一つのグループとしてそのモル数を [A] とし、ほかの Te-S, S-S および Te-Te 結合は、いずれも鎖状部分を形成する役割をもつグループとして [B] で表わすことにする。このようにして(1)と同じ形式の bond contribution を実測値から定めると、 $C(AsS_xTe_y)$ は次のようになる。

$$C(AsS_xTe_y) = 5.1[A] + 5.9[B] \quad (4)$$

Table V の末尾に(4)で計算した値を示した。

以上の結果を総合して、As-S 系ガラスおよび As-S-Te 系ガラスについての実測値と、(3)および(4)式による計算値の関係を Fig. 5 に示した。図からわかるように、As-S 系についてはかなりよい一致が得られているが、As-S-Te 系の計算値は As-S 系と比較して実測値との一致はやや劣る。

Fig. 5. Comparison of the observed and calculated values of heat capacities per gram formula weight for AsS_x (○) and AsS_xTe_y (●) glasses.

$AsS_x (x \geq 1.5)$ の場合は、結合種を As-S と S-S 結合の 2 種類に限り、As-As 結合の可能性を無視したが、As-As 結合のエネルギーが As-S 結合より約 14 kcal/mol 小さいことと、bond additivity がかなりよい精度で成り立つことから考えて妥当な取り扱いであろうと思われる。

一方、As-S-Te 系については結合種を二つのグループに大別するやり方の粗さが結果に現われており、結合種ごとに bond contribution を定めなければならないことを示している。そして、組成と結合種の数に関する定量的なデータが得られれば、As-S 系と同程

Table V. Observed and calculated heat capacities of AsS_xTe_y glasses.

Sample no	Formula	Mole of individual bond species				$C(AsS_xTe_y)$, (cal/gfw-deg)	
		[As-S]	[Te-S]	[S-S]	[Te-Te]	Obsd.	Calcd.
I-1	$AsS_{4.45}Te_{0.61}$	3	1.22	2.34		38.94	36.49
-2	$AsS_{4.45}Te_{1.37}$	3	2.74	1.58		43.51	41.01
-3	$AsS_{4.45}Te_{2.34}$	3	4.68	0.61		44.89	46.78
II-1	$AsS_{3.00}Te_{0.45}$	3	0.90	1.05		27.48	26.92
-2	$AsS_{3.00}Te_{1.00}$	3	2.00	0.50		26.31	30.19
-3	$AsS_{3.00}Te_{1.72}$	3	3.00		0.22	34.80	34.47
III-1	$AsS_{1.63}Te_{0.29}$	3	0.26		0.16	16.24	17.82
-2	$AsS_{1.63}Te_{0.66}$	3					
	* $AsS_{1.62}Te_{0.49}$	3	0.24		0.37	17.80	18.95
-3	$AsS_{1.63}Te_{1.13}$	3					
	* $AsS_{1.62}Te_{0.53}$	3	0.24		0.41	18.28	19.18

* Formula for glass phase (in the text).

度の精度をもつ加成式を得る可能性が期待される。また、このことは同時にこのような加成式の精度が、固体の bond structure に関する推論の妥当性をはかる一つの尺度となりうることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) Tanaka, M., T. Minami, and M. Hattori, Japan. J. Appl. Phys., **5**, 185 (1966)
- 2) 服部 信, 南 努, 田中雅美, 工業化学雑誌, **69**, 1737 (1966).
- 3) Hattori, M., K. Nagaya, S. Umebachi, and M. Tanaka, J. Non-Crystalline Solids, **3**, 195 (1970).
- 4) 南 努, 服部 信, 田中雅美, 窯業協会誌, **78**, 101 (1970).
- 5) 南 努, 田中雅美, 窯業協会誌, **77**, 372 (1969).
- 6) 田中雅美, 向井 修, 上池 修, 窯業協会誌, **73**, 51 (1965).
- 7) Tanaka, M., and T. Minami, Japan. J. Appl. Phys., **4**, 939 (1965).
- 8) Myuller, R. L., "Solid State Chemistry", p.1(1966) Consultant Bureau, New York
- 9) Minami, T., M. Hattori, F. Nakamachi, and M. Tanaka, J. Non-Crystalline Solids, **3**, 327 (1970).
- 10) Rossini, F. D., D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, and I. Joffe, "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" (1952) U. S. Government Printing Office, Washington D.C.