多元系平衡状態図の計算機による作成*

—Si-N-Cl-H系, Si-C-Cl-H系, Al-N-Cl-H系の状態図のSi₃N₄, SiC, AlN製造への応用—

不破 章 雄¹ 清 水 豊²
大 橋 俊 安² 小 林 正²

[UDC 669.017.11]

Computer Calculation of Phase Diagrams of Si-N-Cl-H, Si-C-Cl-H, and Al-N-Cl-H Systems for Synthesis of Si₃N₄, SiC and AlN

by Akio FUWA¹, Yutaka SHIMIZU², Toshiyasu OHASI² and Tadashi KOBAYASHI²

Using the SOLGAS-MIX computer program and the JANAF thermochemical data, the equilibrium phase diagrams of Si-N-Cl-H, Si-C-Cl-H and Al-N-Cl-H systems at 1473 K and 1 atmosphere have been constructed for synthesis of Si₃N₄, SiC and AlN. Based on these phase diagrams selection and combination of gaseous reactant chemicals have been discussed with respect to the synthesis yields and total free energy change in these synthesis formation reactions. Desirable conditions for these compound synthesis could be shown under equilibrium conditions by the computer calculation using these phase diagram and thermochemical data.

[1 ~ 2. Department of Materials Science and Engineering, Waseda University]
1. Prof., Ph. D. 2. Graduate Student

Keyword: equilibrium, phase diagram, computer calculation, synthetic, Si₃N₄, SiC, AlN, Si-N-Cl-H, Si-C-Cl-H, Al-N-Cl-H.

1. 緒 言

近年、各種の機能性材料の創製のため、SiC, Si₃N₄ を初めとする非酸化物系のセラミック素材粉末の製造に関する開発研究が活発に行なわれており、これらの粉末を用いた機械的な機能材料などが実用化の段階を迎えている¹⁾。これらの非酸化物系のセラミック素材粉末の製造は各種の方法により行なわれており、それらの1つとして、気相中に固相を析出させる気相反応法がある²⁾。この方法は金属元素のハロゲン化合物と窒素、炭素等を含む化合物気体を1237°K以上の高温気流中で反応させて非酸化物を析出させるものである。この気相反応法を用いる際、原料となる化合物気体の選択や合成の反応の条件などが検討すべき基本的な事項となるが、これらに関しては、熱力学的な検討が有効である^{3)~7)}。SiC, Si₃N₄, TiB, AlNなどの合成反応については、熱力学的な計算が行なわれており、温度、気体組成、圧力などの合成条件について、比較的十分な検討が行なわれ、実験による実証も併せて行なわれている。例えば、RandichらはTi-B-Cl-H系において、安定析出固相の検討および固相-気相間の平衡関係の検討を行なった上で平衡状態図の作成を行ない、原料となる化合物気体のちがいによる反応収率についても検討を加えている⁸⁾。また、KingtonらはSiCl₄-CCl₄-H₂系およびSiH₄-CH₄-H₂系におけるSiC, C, Siの安定析出領

域を、温度、圧力、組成の関数として、計算により求めている⁹⁾¹⁰⁾。さらに、Fishmanらにより、Si-C-Cl-H系の熱力学的な解析と速度論的な考察も行なわれている¹²⁾。これら一連の研究の熱力学的な計算は、多成分系での多相間の複雑な平衡計算のため、コンピュータにより行なわれている。

本論文では、これまで報告がないSiC, Si₃N₄, AlNの合成を目的とした平衡状態図を、Si-C-Cl-H系, Si-N-H-Cl系, Al-Cl-N-H系について作成した。また、文献に報告がされていない原料化合物気体の影響を明らかにするために、合成反応の前後における系内の全自由エネルギーの差による評価を試みたので報告する。

2. 平衡状態図の作成

平衡状態図の作成の基礎となる複雑な平衡に関する熱力学的な

表1 Si-C-Cl-H系における化合物種

Equilibrium gas phase					
C	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CCl
CCl ₂	CCl ₃	CCl ₄	C ₂ Cl	C ₂ Cl ₂	C ₂ Cl ₃
C ₂ Cl ₄	C ₂ Cl ₅	C ₂ Cl ₆	CHCl	CH ₂ Cl	CH ₃ Cl
CHCl ₂	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CHCCl	CH ₂ CHCCl	C ₂ H ₅ Cl
CH ₂ CCl ₂	CHClCHCl	CH ₃ CHCl ₂	CHClCCl ₂	CH ₃ CCl ₃	CH ₂ ClCCl ₃
CHCl ₂ CCl ₃	SiCl ₃ CH ₃	CH	CH ₂	CH ₃	CH ₄
CCH	C ₂ H ₂	C ₂ H ₃	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄
C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	iso-C ₄ H ₁₀
C ₅ H ₈	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₇ H ₁₄
C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₄ CH ₃ CH	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	SiC	SiC ₂	Si ₂ C
Cl	Cl ₂	HCl	SiHCl	SiH ₃ Cl	SiH ₂ Cl ₂
SiHCl ₃	SiCl	SiCl ₂	SiCl ₃	SiCl ₄	H
H ₂	SiH	SiH ₂	SiH ₃	SiH ₄	Si
Si ₂	Si ₃				
Equilibrium condensed phase					
Si	β-SiC				Graphite

* 1988年10月31日受理

1. 正会員 Ph. D. 早稲田大学教授 理工学部材料工学科
2. 早稲田大学理工学研究科

図1 Si-C-Cl-H系平衡状態図 (1 atm, 1473 K)

$$\sum(a_{ij}^g \cdot n_i^g) + \sum(a_{kj}^c \cdot n_k^c) = b_j \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 a_{ij}^g, a_{kj}^c は化合物の元素数である。

(2)の制約条件のもとで、 G を最小とするような n_i^g, n_k^c を算出することにより安定平衡時に系内に存在する各化学種の量を求めることができる。したがって、このプログラムのインプットとしては、系内に存在する元素名およびそれらのモル数、系の圧力、温度である。計算の結果は存在する固相、気相の化学種、モル数であるので、これらより平衡状態図を作成することができる。相の関係を定量的に示すこれらの状態図は、系の圧力や温度、不活性気体の存在量に依存して変化していくが、本稿では、基本的であると考えられる条件の下で状態図の作成を行なった。以下に示す状態図は電熱加熱を想定した温度領域である1473K、1気圧の条件下で求めたものである。他の条件のもとでも、同様な計算は容易に行なうことができ、それらの状態図も同様に描くことができる。

2・1 Si-Cl-H-C系の状態図 (1473K, 1気圧)

この4元系の状態図を描くために、これを構成する4つの3元系の状態図をはじめに作成した。この温度、圧力で存在可能な気相、固相の化学種は表1に示されている。各状態図中には、常温で比較的安定に存在し、原料気体として用いられる化学種が示されており、各種の気体の組み合わせのちがいによる固相の収率がレバールールにより容易に算定できる。

(a) Si-Cl-H系 図1(a)に計算結果に基づく状態図が示されている。存在する相領域は簡単であり、{Si(s)+Gas}と{Gas}

計算はこれまで各種の方法が開発されており、Smith, Missenの著書に収録されている¹³⁾。本稿では、Erikssonらにより開発されたSOLGASMIX-PVを¹⁴⁾¹⁵⁾、また熱力学的データはJANAFに収録されたものを用いた¹⁶⁾。このSOLGASMIX-PVによる安定平衡の計算は、系内の全ギブスの自由エネルギーを各化学種ごとの自由エネルギーの総和とし、系内の物量保存の条件の下で、この総和を最小にするように各化学種のモル数を算出することにより得られている。計算は、例えば、Si-Cl-C-H系において、これらの元素から構成される化合物として、表1に示されるように気相中に67種、固相としてSi, β -SiC, Graphiteの3種を想定する。この系の全ギブスの自由エネルギーの総和は次式で与えられる。

$$G/R^* = \sum \{ n_i^g [\{ g_i / RT \}^g + \ln P + \ln (n_i^g / \sum n_i^g)] \} + \sum [n_k^c (g_k / RT)^c] \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 n_i^g は気相中の化学種 i のモル数、 n_k^c は固相中の k のモル数であり、 g は自由エネルギーである。ここで固相の活量は1としてある。

また、系内の各元素の質量保存の式は、次の式である。

図2 Si-N-Cl-H系平衡状態図 (1 atm, 1473 K)

の2つの領域がある。Si-Cl 2元系上の境界点は、 $\text{Si} = 24.11\%$ である。この図から、 $\text{SiH}_4(\text{g})$, $\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{SiHCl}_3(\text{g})$ はこの温度、圧力の条件では熱分解して $\{\text{Gas} + \text{Si}(\text{s})\}$ となる。 $\text{SiCl}_4(\text{g})$ に $\text{H}_2(\text{g})$ を加えていっても、固体のSiを析出させることはできないことも分かる。また、A点の($\text{H}_2 + \text{SiHCl}_3$)の混合気体からSi(s)が析出すると、気体の組成はB点になり、Si(s)と気体の存在割合はレバールールにしたがって、 $X_{\text{Si}}(\text{s})/X_{\text{gas}} = (\text{A}-\text{B})/(\text{A}-\text{Si})$ となる。 SiH_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 の熱分解反応によるSi(s)の析出を考えると SiH_4 の場合に最も析出量が多いことが分かる。

(b) Si-H-C系 計算の結果に基づく状態図を図1(b)に示した。この系の中で存在する凝縮相は、 $\text{Si}(\text{s})$, $\text{SiC}(\text{s})$ ($\beta\text{-SiC}$), $\text{C}(\text{s})$ (graphite)であり、したがって、 $\{\text{Gas}\}$ の1相領域、 $\{\text{Gas} + \text{Si}(\text{s})\}$, $\{\text{SiC}(\text{s}) + \text{Gas}\}$, および $\{\text{C}(\text{s}) + \text{Gas}\}$ の2相共存領域、 $\{\text{Si}(\text{s}) + \text{SiC}(\text{s}) + \text{Gas}\}$ と $\{\text{C}(\text{s}) + \text{SiC}(\text{s}) + \text{Gas}\}$ の3相共存領域が存在する。X点、Y点の組成は、それぞれ、 $\text{Si} = 1.068 \times 10^{-4}\%$, $\text{H} = 98.25\%$, $\text{C} = 1.750\%$ および、 $\text{Si} = 3.790 \times 10^{-8}\%$, $\text{H} = 57.29\%$, $\text{C} = 42.71\%$ である。図より、 CH_4 と SiH_4 の混合気体の組成を $\{\text{SiC}(\text{s}) + \text{Gas}\}$ の領域にすることにより、SiCを析出させることができ、その収率はレバールールにより算出することができる。

(c) Si-Cl-C系 状態図は図1(c)に示してあるが、相領域はSi-H-C系と同様なものである。X、Y点の組成は、図中に示してある。この状態図から明かなように、前者に比べてSiCの単相析出領域が狭く、この系でSiCを得ることは容易ではないことが分かる。

(d) C-Cl-H系 計算結果による状態図を図1(d)に示した。この系では $\{\text{Gas} + \text{C}(\text{s})\}$ と $\{\text{Gas}\}$ の2つの領域が存在する。C-H 2元系上の境界点は、 $\text{C} = 42.71\%$ である。

(e) Si-C-Cl-H系 上記の4つの3元系より構成されるSi-C-Cl-H系の状態図を図1(e)に示してある。図の中に、これまでに実験的に用いられた代表的な気体化学種が示されており、これらの気体の組み合わせによりSiC(s)の合成が試みられてきている¹⁷⁾。この図より、SiCの析出を可能とする混合気体のSi/C/Cl/Hの組成領域が分かる。

2.2 Si-N-Cl-H系の状態図 (1473 K, 1 気圧)

この4元素を構成するSi-N-H系, Si-Cl-H系, Si-N-Cl系の3元系の状態を図2(a), (b)に示した。Si-Cl-H系は図1と同じであるので省略してある。 Si_3N_4 はSi-N-H系, Si-N-Cl系に出現している。H-Cl-N系は全領域が気相となっている。これらの図の中に常温で安定な気体種を示してあり、これらの気体種の適切な組み合わせにより、前者の2つの系で Si_3N_4 の析出が可能である。図2(c)には、これらの元素から成るSi-N-Cl-H系の状態図を示した。また、この系に用いられる気体化学種としては、 SiH_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , N_2 , NH_3 などの組み合わせが考えられる¹⁰⁾。付加化合物である $\text{Si}(\text{NH}_2)$ なども示した。したがって、この状態図から、上記の条件下で Si_3N_4 の析出に用いることができる原料気体の種類とそれらの混合比を知ることができ、レバールールより想定される析出量を求めることができる。

2.3 Al-N-Cl-H系の状態図 (1473 K, 1 気圧)

この系についても、Si-C-Cl-H系, Si-N-Cl-H系で述べたのと同様な各種の状態図を図3(a), (b), (c), (d)に示した。図の中に主に用いられる気体化学種も付記してあり、付加化合物である $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ の組成位置も示されている。

3. 平衡析出固相の計算結果

これらの状態図を用いると、原料気体およびその組成に対応する析出相およびその量が容易に予想できる。析出相の状態は、原料気体の組成点を結んだ線上または平面上の領域によって、知ることができる。 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ を原料とする系を考えた場合、析出相はこの2点を結んだ線分上で変化する。まず、 SiH_2Cl_2 は $\{\text{Gas} + \text{Si}(\text{s})\}$ 領域に属するので析出相は $\{\text{Si}\}$ 単相となる。これに C_2H_2 を加えていくと、線分は $\{\text{Gas} + \text{Si}(\text{s}) + \text{SiC}(\text{s})\}$ 領域に入るの、 $\{\text{Si}(\text{s}) + \text{SiC}(\text{s})\}$ の析出相となる。さらに C_2H_2 の増加と共に、析出相は $\{\text{SiC}\}$ 単相, $\{\text{SiC} + \text{C}\}$ 混合相, $\{\text{C}\}$ 単相と変化していくことが予想される。この予察をもとにした計算結

図3 Al-N-Cl-H系平衡状態図 (1 atm, 1473 K)

果を図4(a)に示した。この図ではSiの単相領域は現れていないが、これは {Gas+Si} 領域が非常に狭いためである。また、本稿の状態図が元素組成で表されているため、 SiH_2Cl_2 と C_2H_2 の分子組成とは異なるために、若干異なることになってくる。さらに、この計算によりSiCの収率 (ここでの収率は析出化合物中のモル数と原料気体中のそれとの比である) およびSiC 1モル生成に必要な総原料気体量を求めることもでき、それらの結果を図5(a), (b)に示した。また、 Si_3N_4 , AlNの生成系として、それぞれ、 $\text{SiHCl}_3 + \text{NH}_3$ 系, $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3$ 系も用いる場合の固相生成量の計算結果を図4(b), (c)に示した。

4. 気相中の化学種の計算結果

相の関係を示す状態図中には各種の固相と平衡共存する気相が

 図4 気相反応法における原料混合気体10モルあたりの平衡固相生成量, (a) SiH_2Cl_2 - C_2H_2 系, (b) SiHCl_3 - NH_3 系, (c) AlCl_3 - NH_3 系 (1 atm, 1473 K)

図5 SiH₂Cl₂-C₂H₂系における(a)SiCの収率、および(b)SiC 1モル生成に要する原料気体総量 (1 atm, 1473K)

示されているが、気相中の化学種の種類およびそれらの存在量については示されていない。系内の気相中の化学種およびその平衡分圧は、安定平衡の計算の際に算出されている。例として、SiC (s)の析出反応をSiH₂Cl₂-C₂H₂系で行なう場合、気相種とそれらの分圧を原料気体組成の関数として算出し、その結果を図6(a)に示した。安定析出相は図4(a)に示してあるが、それらと平衡する気相中の化学種の関係が図6(a)に示されている。同様に、SiCl₄-NH₃系によるSi₃N₄、AlCl₃-NH₃系によるAlNのそれぞれの合成における場合についても算出し、それらの結果を図6(b), (c)に示した。

5. 析出合成反応の自由エネルギー変化量

前節の状態図の作成で示したように、気相反応法によるこれらの化合物の析出合成に用いることができる原料気体の化学種は数多く存在している。従って、状態図の上で特定の元素比になる原料気体の混合は、用いられる気体化学種に依存して、数多くの組み合わせが可能である^{10)11)17)~22)}。析出反応の際、原料気体の組み合わせのちがいを評価するひとつとして、反応の自由エネルギー変化量を考えることができる。すなわち、反応の前後における系内の全自由エネルギーの差を計算することにより、原料気体化学種の影響を知ることができる。このような評価はこれまでに試みられたことがなく、気体化学種の選定にあたり、反応の難易を評価する方法のひとつとして用いることができると考えられる。反応の前後の系内の全自由エネルギーの変化量、 ΔG 、を析出化合物1モル当たりで求めてみる。変化量は、次式により計算すること

図6 気相反応法における平衡気相組成(a)SiH₂Cl₂-C₂H₂系、(b)SiHCl₃-NH₃系、(c)AlCl₃-NH₃系 (1 atm, 1473K)

ができる。

$$\Delta G = \sum [(n_i^g \cdot g_i^g) + (n_i^c \cdot g_i^c)]_{\text{prod}} - \sum (n_i^g \cdot g_i^g)_{\text{react}} \quad (3)$$

この変化量が大きいほど、反応の進行が容易であり、粉体の製造が容易であることが予想される。例えば、SiCを析出させる原料気体の組み合わせとして、Si-C-H系では、SiH₄-CH₄、SiH₄-C₂H₄、SiH₄-C₃H₈などが、またSi-C-Cl-H系では、SiCl₄-CCl₄-H₂、SiCl₄-CH₄、SiHCl₃-CCl₄などが可能なものとして考えられ、実験的にも研究が行なわれている¹⁷⁾。これらの組み合わせの中から、変化量の大きいものが、熱力学的に好ましいものと考えられる。表2にSiH_xCl_{4-x} (X=0, 1, 2, 3, 4)-CH₄系について、表3にSiH_xCl_{4-x}-C₂H₂系について、SiC 1モル当たりの ΔG を算出した結果を、それぞれ示した。この比較表から反応系としては、SiH₄-SiCl₄-CH₄系の混合気体からの生成反応が最も自由エネルギーの変化量が大きいことが分かる。

上記のように、原料の気体化学種の組み合わせにより析出反応

表2 $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$)/ CH_4 系における自由エネルギー変化の原料ガス依存性 (1 atm, 1473K)

Initial Gas Composition for the Formation of 1 mol SiC (mol)						$G(\text{eq}) - G(\text{int}) = \Delta G$ (KJ/1 mol SiC)
SiH_4	SiH_3Cl	SiH_2Cl_2	SiHCl_3	SiCl_4	CH_4	
1.14	—	—	—	1.14	1.52	-361.10
0.76	—	—	1.52	—	1.52	-287.13
—	—	2.28	—	—	1.52	-285.84
—	1.52	—	—	0.76	1.52	-237.42
—	1.14	—	—	1.14	1.52	-212.86

表3 $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$)/ C_2H_2 系における自由エネルギー変化の原料ガス依存性 (1 atm, 1473K)

Initial Gas Composition for the Formation of 1 mol SiC (mol)						$G(\text{eq}) - G(\text{int}) = \Delta G$ (KJ/1 mol SiC)
SiH_4	SiH_3Cl	SiH_2Cl_2	SiHCl_3	SiCl_4	C_2H_2	
1.21	—	—	—	1.21	0.61	-345.78
0.81	—	—	1.62	—	0.61	-267.02
—	—	2.43	—	—	0.61	-256.66
—	1.62	—	—	0.81	0.61	-214.09
—	1.21	—	1.21	—	0.61	-187.95

の自由エネルギー変化量が異なることになり、この差異が反応の速度、機構や析出形態にも影響を及ぼすことが十分に考えられる。

6. 考 察

多成分、多相間の平衡計算をSOLGASMIX-PVプログラムを用いて行ない、相関係を示す状態図および混合される原料気体の影響を示す反応の自由エネルギーの変化量を求めてきた。これらにより、各物質の析出合成反応を可能にする原料気体種、混合比、収率が平衡論的に示され、また反応の起こり易さも定性的に理解できる。温度、圧力、多気体種の存在などについても、同様な計算により、これらの関係図を求めることができる。

このような析出合成反応を論ずる時、もう一方の議論は速度論的な観点からのものである。平衡論的な議論では反応が極めて早い場合か、無限大の時間が経過したときに実現される状態を論じており、上記の相関係は有効である。この析出合成反応の場合の速度論は、反応の機構とも密接に関連していると考えられ、各気体化学種の反応性や形態が重要である。状態図の中で示されたように、用いられる化学種のうち、 SiCl_4 、 AlCl_3 、などの一部のものを除く SiH_4 、 CH_4 、 C_2H_4 、 NH_3 、 CCl_4 、 CH_3SiCl_3 、などの気体は、この温度、圧力の条件では熱力学的に安定ではなく、熱分解して固相を析出するような気体種である。したがって、加熱途中で熱分解し、気体間の反応にくわえ、化合物の合成反応が行なわれていることが十分に推測される。この熱分解と合成反応との競合により、平衡論的な状態図上にないような、 $\{\text{Si}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})\}$ などの共析出も可能であり実際観測されている¹⁷⁾。また、反応中間生成物である $\text{Si}(\text{NH}_2)$ 、 $[\text{Si}_2(\text{NH})\text{N}_2]_n$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ 、などの付加化合物の生成も起こり、反応機構的な検討が必要であると考えられる。これらの付加化合物の熱力学的なデータが無いために、十分な検討を加えることは、現在のところできない^{11) 23)~26)}。これら熱分解するような化学種を用いる気相反応法において、これらの熱分解速度も含めた研究が反応機構を知る上で重要なことであろう。反応の速度に関連した議論のなかで、析出の形態の間

題があるが、ここでは省略する。

7. 結 言

本稿では、気相反応法による SiC 、 Si_3N_4 、 AlN の析出合成における平衡論的な状態図の作成を、多成分、多相間の平衡計算が可能なSOLGASMIX-PVを用いて行なった。作成した状態図は、 $\text{Si}-\text{C}-\text{Cl}-\text{H}$ 系、 $\text{Si}-\text{N}-\text{Cl}-\text{P}$ 系、および $\text{Al}-\text{N}-\text{Cl}-\text{H}$ 系であり、それらを構成する各種の3元系についても作成した。これらの状態図中に、原料気体として用いることができる化学種およびそれらの混合比率についても示した。また、これまで試みられていない原料気体の化学種の違いを示すために、析出反応の全自由エネルギーの変化量を算出した。これにより、これらの物質を析出合成させる場合、原料気体の化学種の異なる組み合わせが、自由エネルギーの変化量の違いとなることを示した。

参 考 文 献

- 1) 例えば、柳田博明編著：ファインセラミックス、オーム社 (1982)
鈴木弘茂編著：高温セラミック、日刊工業新聞社 (1985)
宗宮重行編：アドバンスセラミック、講談社サイエンティフィック、(1984)
- 2) 例えば、三田村孝：セラミックス 17, p. 290, p. 388, p. 556
加藤昭夫：化学総説 No. 48, p. 13 (1985)
- 3) A. Reisman and T. O. Sedgwick: Phase Diagram, Vol. IV, p. 1, Academic Press, New York (1976)
- 4) K. E. Spear: 7th Inter. Conf. C. V. D. p. 1 (1979)
- 5) S. Minagawa and H. C. Gatos: Jap. J. Appl. Phys. 19, p. 844 (1971)
- 6) M. Duncarrior and C. Bernard: J. Electrochem. Soc. 50, 435 (1978)
- 7) C. Bernard: Proc. 8th Intern. Conf. C. V. D. p. 3 (1981)
- 8) E. Randich and T. M. Gerlach: Thin Solid Film, 75, p. 271 (1981)
- 9) A. I. Kingon, et al: J. Am. Ceram. Soc. 66, p. 558 (1983)
- 10) A. I. Kingon, et al: J. Am. Ceram. Soc. 66, p. 551 (1983)
- 11) Y. Pauleau, et al: J. Electrochem. Soc. 127, p. 1532 (1980)
- 12) G. S. Fishman and W. T. Petuskey: J. Am. Ceram. Soc. 68, p. 185 (1985)
- 13) W. R. Smith and R. W. Missen: Chemical Reaction Equilibrium Analysis, John Wiley and Sons Inc. (1982)
- 14) G. Eriksson: Acta Chem. Scand. 25, p. 2651 (1971)
- 15) T. M. Besmann: Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems, ORNL/TM-5775, April (1975)
- 16) JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed. Nat. Std. Ref. Data Ser. No. 37 (1971)
- 17) J. Schlichting: Powder Met. Intern. 12, p. 141, p. 196 (1980)
C. Bernard: Proc. 8th Intern. Conf. C. V. D. p. 3 (1981)
- 18) Y. Pauleau, et al: Bull. Soc. Chim. Fr. I, p. 199 (1979)
- 19) M. J. Grieco, et al: J. Electrochem. Soc. 115, p. 525 (1968)
- 20) T. L. Chou, et al: J. Electrochem. Soc. 114, p. 717 (1967)
- 21) K. S. Mazdiyashi and C. M. Cooke: J. Am. Ceram. Soc. 56, p. 628 (1973)
- 22) H. Arnold, et al: Krist. Tech. 13, p. 929 (1978)
- 23) K. E. Spear: Pure Appl. Chem. 54, p. 1297 (1982)
- 24) K. J. Sladek: J. Electrochem. Soc. 118, p. 654 (1971)
- 25) A. Kato, et al: Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ. 41, p. 319 (1981)
- 26) S. Lin: J. Electrochem. Soc. 125, p. 1877 (1978)