

非晶質物質 ——セラミックスを中心として——

Amorphous Ceramics

金丸 文一*・延谷 宏治**

Fumikazu Kanamaru Koji Nobugai

1. はじめに

非晶質固体の構造的な特徴の一つは、構成原子の配列が結晶状態とは異なり、長距離秩序が欠除していることで、“液体状態を凍結した”固体状態として見ることができる点にある。したがって熱力学的には非平衡な相であって、外部からエネルギーが加えられると容易に熱的平衡状態（例えば結晶状態）に向って状態変化が生じる。このように表現すると非晶質固体はいかにも不安定な固体状態のように感じられるが、現実には材料として充分安定に用いられているものが数多く存在する。その代表的なものは“ガラス”で、人類とのかかわりの歴史は数千年にもわたっている。われわれは今5000年前に造られたガラス工芸品のすばらしさに当時の文明をしのぶ一方、板ガラス、各種ガラス器具あるいは光学ガラス等、現在における近代生活に欠くことのできない工業製品として、ガラスの占める位置は極めて大きいものがある。しかし近年におけるエレクトロニクスの進歩に伴い、従来のケイ酸塩主体のガラスに加えて各種のハロゲン化物やカルコゲン化物、あるいはSe, Si等の単元素やFe-Gd系合金等々多くの新しい系のアモルファス材料の開発が急速に進んできている。

非晶質状態では前述の如く、原子配列に長距離規則性を欠くため多様な局所構造を取ることができ、化学組成における巾広い選択が可能となる。したがって結晶状態では得られないような化学組成を持つ物質も非晶質状態では得られることになり、

- (1) 元素の新しい組合せや結晶様式に由来する新しい機能の発現と、組成の変化の容易さに基づく巾広い物性の選択が可能となる。さらに非晶質状態が非平衡状態である

ことと関連して

- (2) 光や熱エネルギーによる状態変化（構造の変化や拡散現象）

が容易に生じ、その変化に伴う性質の変化を材料科学的な立場から利用することも期待できる。

他方物質を材料として利用する場合、その物質固有の性質（化学組成、化学結合、結晶構造などの原子や分子オーダでのミクロ的な要因と関係）に加えて、もう少しマクロ的要因によって発現される性質が極めて有効である場合がしばしば存在する。例えば磁気記録材料としての γ -Fe₂O₃針状結晶や粒界制御バリスタ等、粒子形態や微細組織の制御によって新しい機能を付与し、それを工業材料としてうまく利用しているのである。非結晶固体の結晶化はガラスセラミックスの例に見られるように、非晶質固体の組成や熱処理温度を適宜組み合わせることによって

- (3) 析出結晶の組成、結晶粒子のサイズや形状、あるいは微細組織の制御が容易に行える。また適当な熱処理によって
(4) 通常の固体反応では得難い結晶相（多くの場合非晶質構造を反映した準安定相）の析出も可能であるので、これらの面の研究は材料開発の立場からも興味を持たれる。

本稿においては、無機化合物を対象にして、非晶質固体の作成法、ならびに上述した非晶質状態の特徴を活した幾つかの例について簡単な紹介を行いたい。

2. 非晶質固体の作成法

融体を徐冷すると融点 T_m で結晶状態に変化するが、冷却速度をはやめると T_m 以下でも結晶化が起こらず過冷却液体が現われ、さらに温度を下げるとガラス転移温度 T_g で液体状態の原子配列を持った固体になる。

Chenは冷却速度 g と T_g の関係が近似的に次式で表わされることを示した¹⁾。

$$dT_g/d\ln g = kT_g^2/Qa$$

* 大阪大学産業科学研究所教授

〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1

** 大阪大学産業科学研究所助手

Q_a は過冷却液体における構造緩和の活性化エネルギーで、アモルファス金属において $Q_a=4\text{eV}$, $T_g\approx 700\text{K}$ であるので右辺は10K程度になる。したがって、 $q=1\text{K/S}$ から $q=10^6\text{K/S}$ まで冷却速度を増すと、 T_g は100K近く高くなり、金属でもアモルファス状態を得ることが可能となる。近年急速に発達したアモルファス作成技術では $q\approx 10^6\text{K/S}$ 程度の高速急冷を容易に行うことができるので、従来のガラス作成技術では得られなかった多くの化合物あるいは単元素のアモルファス固体が作成されるようになってきている。表1に代表的な方法をあげるが、これら作成法の発達が現在および今後のアモルファス材料の開発に大きな役割をはたすことは言をまたない。

表1 非晶質固体の代表的な作成法

気相法	物理的方法 (PVD)	真空蒸着 グロー放電 スパッタリング法	am. カルコゲナイド am.-Si (H) am.-Fe-Gd
	化学的方法 (CVD)	CVD プラズマCVD	am.-Si ₃ N ₄ am.-Si
液相法	物理的方法	融液の急冷 融液の超高速急冷	シリケートガラス am.-Fe _{1-x} B _x
	化学的方法	金属アルコキシドの加水分解 陽極酸化	シリカガラス am.-Al ₂ O ₃
固相法	物理的方法	衝撃波 中性子線照射	am.-MgSiO ₃ メタミクト鉱物

2.1 気相法

真空蒸着法は最も簡便な方法で、その応用範囲は広く、多くの化合物系に適用されている。試料の加熱方法には抵抗加熱と電子ビーム加熱があるが、高融点物質の蒸発に困難さがあり、また加熱材料（ヒーター）からの不純物の混入の問題もある。スパッタリング法は試料（ターゲット）表面に電場で加速された高エネルギー粒子を衝突させ、試料表面から原子状粒子をはじき出し、それを基板上に蒸着させる方法で、高融点物質も比較的容易に気相状態にすることができるという利点を持っている。高周波スパッタリング、あるいはマグネトロンスパッタリングなど低温で反応を行うことができるため非晶質膜の作成には適した合成法である。

CVD法は従来高温で反応を行わねばならないために合金などの結晶化温度の低い非晶質物質の作成には難点があったが、プラズマCVD法の開発によって、

400~500℃の比較的低い温度でも反応を行えるようになり、有用な非晶質物質の作成法として注目されてきている。

2.2 液相法

物理的な方法では特にロール法が注目されている。この方法には片ロール法と双ロール法があるが、良質の非晶質薄帯を作成するには片ロール法が有効で、後述の非晶質軟磁性合金の製造に広く応用されている。

化学的な方法で最近興味を持たれている金属アルコキシドの加水分解法は、比較的低温で高純度の非晶質酸化物を高均質で合成できると言う利点を持っている。この方法では、有機高分子がモノマーの重縮合によって合成されるのと同じように、金属アルコキシド溶液から縮合過程を径て非晶質酸化物が生成するので、基板上に塗布できるとか、あるいは紡糸ができるとか、有機高分子の持っているような性質を備えているのも特徴の一つである。

2.3 固相法

結晶固体に衝撃波あるいは粒子線照射によって非晶質固体を作成する方法は、非晶質化の機構の解明や地球科学的意味で興味ある手法ではあるが、材料と言う立場での研究は現在乏しい、しかし表面、界面を利用した材料の開発と関係して、今後重要な手法となる可能性がある。

表2は、気相法および液相法で合成された代表的な非晶質セラミックスを示す。

表2 代表的な非晶質固体

作成法	化学組成	特徴的な性質
高速急冷法	AgI-Ag ₂ P ₂ O ₇ AgI-Ag ₂ MoO ₄	高イオン導電性
	PbO-TiO ₂ Li ₂ O-Nb ₂ O ₅	誘電性
	WO ₃ -R ₂ O (R: H, Li, Na)	エレクトロクロミズム
金属アルコキシドの加水分解法	TiO ₂ -SiO ₂	低熱膨張
	ZrO ₂ -SiO ₂	耐アルカリ性
	SiO ₂	光透過性(光ファイバー)
スパッタリング法	LiNbO ₃ PbTiO ₃	誘電性
	Si ₃ N ₄	耐熱、絶縁性
	Fe-B	軟磁性
	Gd-Co, Fe	垂直磁化(磁気バブル)

3. 非晶質物質がもつ組成範囲の広さを利用した物性の選択

3.1 光磁気記録材料

r-ヘマタイトを中心とした磁気記録材料と並んで、レーザ光を利用した光記録が最近注目を集めているが、

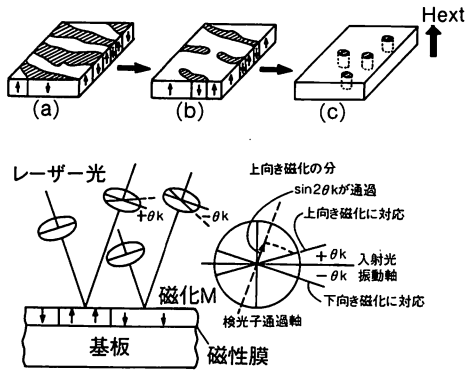


図-1 磁性薄膜の磁区と極力ー効果⁴⁾

その一つである磁気バブル素子について少し触れてみたい(図-1)。磁性薄膜において、磁化を膜面に対して垂直にしようとする磁気異方性エネルギーの作用が反磁界よりも大きいと垂直磁化が生じ、迷路状の磁区構造が現われる。これに一方の外部磁場(バイアス磁場)を強めると、筒状の磁区(バブル磁区)が出現するが、このような状態に偏光した光を照射するとカー効果が生じ、上向きの磁化部分と下向きの磁化部分からの反射光の偏光面は互に反対方向にずれる。したがって、反射光のいずれかの偏光面に適合するように偏光板をセットすると反射光は明暗を示す。すなわち、光学的に off と on の状態が作り出され記録が行える。

ところで上述のバブル磁区が安定に存在できるためには、次式を満たす必要がある。

$$H_K = 2 K_U / M_S > 4 \pi M_S$$

$$K_U > 2 \pi M_S^2 \quad (1)$$

- H_K : 異方性磁界
- K_U : 一軸磁気異方性定数
- M_S : 飽和磁化

他方、記憶素子への応用を考えると記録密度を高める必要があるが、そのためにはバブル磁区の径を小さくしなければならない。バブル直径は次式で示される特性長さ l の 8 倍が最小と言われている。

$$l = \sigma_w / 4 \pi M_S^2 \quad (2)$$

σ_w : 磁壁の界面エネルギー

M_S に対する (1) と (2) の要請は全く逆であるので、最適な M_S を選ぶ必要があり、そのためには、適当な値の範囲で任意に M_S が変化できる化合物系が望ましい。

図-2²⁾ は非晶質 Gd-Fe および Gd-Co 系合金の飽和磁化 (Fe または Co の磁気モーメントと Gd のそれが反平行に配列) の組成依存性を示したもので、いずれもある組成(補償組成)で磁化が消失する。そこで

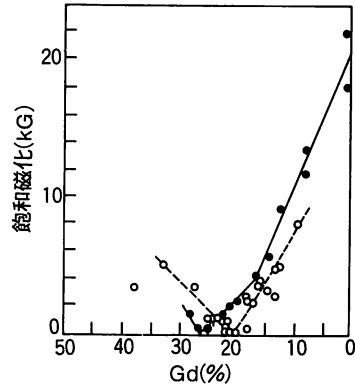


図-2 $Fe_{100-x}Gd_x$ および $Co_{100-x}Gd_x$ 系非晶質合金の飽和磁化²⁾

は H_K が極大値をとる。実際には温度特性の面から Gd, Tb, Fe, Co 等の組み合わせからなる 3 元素あるいは 4 元素の非晶質合金が対象となり、スパッタ法などの PVD 法によって薄膜の作成が行われている。

一方、カー効果を利用する際、光再生時の S/N が大きいことが重要である。反射率を R, カー回転角を θ_K として

$$S/N \propto \sqrt{R} \cdot \theta_K \quad (3)$$

と表されるので θ_K が大きいほど光磁気記録の再生に有効である。アモルファス Gd-(Fe, Co) 合金では、 θ_K は Gd と Fe, Co の磁気モーメントの合成磁化に比例するのではなく、鉄族遷移金属が作る副格子磁化 M (Fe, Co) に強く依存すると報告されている^{3, 4)}。

3.2 超軟磁性材料

遷移金属に、非晶質形成元素 (glass former) と呼ばれる B, Si, P などを添加した非晶質合金はロール法によって容易に帯状試料として作製されるが、このような非晶質磁性体では粒界もなく、また原理的には結晶磁気異方性も消失するために高い初透磁率が期待できる。初透磁率 μ_i は M_S, K (磁気異方性定数) および λ_s (磁歪定数) の関数として次式で表される。

$$\mu_i \propto M_S^2 / (\sigma_K + b \lambda_s \sigma) \quad (3)$$

a, b: 定数

したがって、遷移金属あるいはメタロイドを適宜に組み合わせることによって μ_i を大きくすることが可能である。例えば、 λ_s について考えると、Fe 基合金では正の値であるが、Co 基合金では負であるので、両者を適宜に組み合わせて実質的に λ_s を零にすることができる ($(Fe_{1-x}Co_x)_{75}Si_{15}B_{10}$: $x=0.94$ で $\lambda_s=0^{5)}$)。高速急冷法では、メタロイド量が 25at% 以下でしか非晶質

状態を得ることができないが、スパッタ法などの気相法によると非晶質領域が格段に広がる。例えば $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ では $18 \leq x \leq 80$ で非晶質合金が得られ⁶⁾、 $x \approx 33$ 近傍で磁気的性質ならびに結晶化温度の組成依存性に異常が認められている⁷⁾。

3.3 ガラスレーザ

ガラスレーザの最初の発振は $\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{K}_2\text{O}$ 系ガラスに Nd を添加したもので行われたが⁸⁾、今日においても Nd 添加ガラス (Nd イオンの ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 遷移による $1.06 \mu\text{m}$ の近赤外光の放出) が主流を占めている。ガラスレーザの利点は均質性を犠牲にしないで活性中心の濃度 (2~4% が適当、ちなみにルビー中の Cr^{3+} は 0.05%, YAG 中の Nd^{3+} は 0.5%) を増すことができるので高出力のレーザが期待され、熱核融合の実験用レーザとして脚光を浴びている⁹⁾。

蛍光寿命は母ガラスの組成により

ケイ酸塩ガラス > リン酸塩ガラス > ゲルマン酸塩ガラス > ホウ酸塩ガラス

の順序で変化する。アルカリイオンのケイ酸塩ガラスではイオン半径の増加とともに蛍光寿命も増加するが、リン酸塩ガラスではその傾向が逆になる。

3.4 耐アルカリ性ガラス繊維

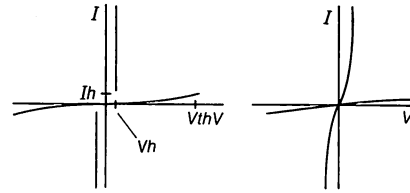
金属アルコキシドの加水分解法では、前述のように紡糸できるという利点に加えて、アルカリイオンなどの修飾イオンなしに Al_2O_3 ¹⁰⁾、 Fe_2O_3 ¹¹⁾、 TiO_2 ¹²⁾ あるいは ZrO_2 ¹³⁾ を多量に含んだシリカガラスが得られる。この中で ZrO_2 を 20mol% 以上含んだガラスは耐アルカリ性が著しく高く、セメント補強用ガラス繊維として注目されている。

4. 非晶質の状態変化あるいはイオン拡散の容易さの利用

非晶質状態は準安定状態であるため、光や熱エネルギーで容易に状態変化が生じる。ホトクロミックガラスはその一例で、ハロゲン化銀として添加された Ag の析出と母ガラスへの再固溶を利用したものである。ホトレジストも光の助けを借りた Ag のカルコゲンガラス ($\text{Se}_{100-x}\text{Ge}_x$, $x=10\sim 30$) への固溶を基にするもので、Ag イオンのガラス中の拡散の容易さがいずれも重要な意味を持っている。

4.1 メモリ材料

非晶質材料がメモリ素子として注目を集めるようになったのは Ovshinsky によるカルコゲン系ガラスの研究以来のことである¹⁴⁾。主な化合物は Te-As-Ge



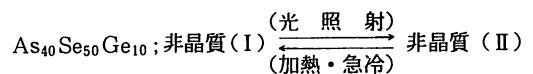
(a)しきい値スイッチ作用 (b)しきい値スイッチメモリ効果

図-3 カルコゲン系ガラスにみられるスイッチおよびメモリ現象

(Si) 系の蒸着またはスパッタ薄膜で、図-3に示すような $V-I$ 特性を示す。(a)では、ある電圧 V_{th} (しきい値電圧) 以上に電圧を上げると、電流が急激に流れ電圧が下る。電圧を零にすればもとの状態に復帰する。他方(b)では電流を零にしても低抵抗状態が保持されスイッチメモリ効果が得られる。この現象は次のように説明される。電圧印加によって局所的に電流の流れるパスが形成され、狭い領域がジュール加熱によって溶融されるが、電圧を零にすると冷却され、その部分が結晶化した低抵抗のパスとして残る。結晶化したパスは強いパルス電流を加えて溶融後急冷することによってもとのアモルファス状態にもどる。この可逆的な結晶 \rightleftharpoons アモルファスの変化を利用して、電気的に書き換え可能なメモリ素子が開発されている。

同様の局所的な結晶 \rightleftharpoons 非晶質遷移はレーザー光によるグローブ照射でも可能である。この場合は、結晶とアモルファスの光透過率・屈折率の違いを利用しており、大容量メモリ素子としての期待が持たれている。

結晶 \rightleftharpoons 非晶質遷移 (光結晶化効果) を示す物質に対して、Se-As-Ge系では局所的な光照射と加熱のサイクルによって二つの安定な非晶質状態間の可逆的な遷移が生じるが、その遷移に伴う光学吸収端のシフト (光黒化効果) を利用した素子の研究も行われている¹⁵⁾。



4.2 高イオン導電体

エネルギー問題と関係して高いイオン導電性を持つ固体電解質材料の開発が強く望まれている。結晶状態では $\alpha\text{-AgI}$ や $\beta\text{-アルミナ}$ が代表的な化合物として良く知られているが、これらの化合物に共通する構造的な特徴は、

(1) 拡散するイオンの数より多い、エネルギー的には

ぼ等しい格子位置を持ち、拡散イオンは統計構造をとる。

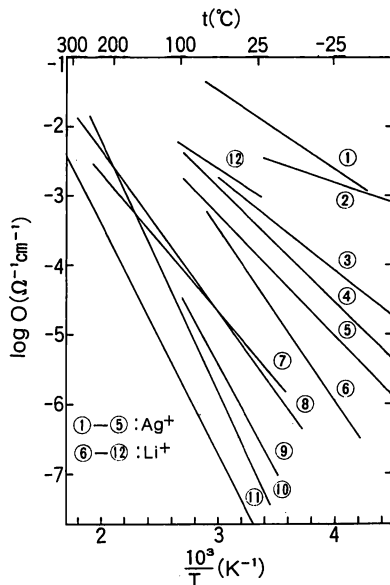
(2) 格子位置間に、ポテンシャルバリアが低い拡散パスが存在する。

と言うことである。これらの条件は、構造が乱れて隙間が多く、拡散イオン濃度の選択が容易な非晶質状態では一般に満ちし易いと期待できる。事実LiNbO₃などにおいては非晶質化することによって数桁の伝導度の増加が認められている¹⁶⁾。図-4¹⁷⁾は代表的な高イオン伝導ガラスの導電率を表したものであるが、この図からも分るように、高い導電率を示すのはほとんどAgIとMoやWの酸素酸塩あるいはリン酸塩を含むガラスである。ここでAgと書かずにAgIとしたのには大きな意味がある。AgI-Ag₂MoO₄系ガラス(ロール法で作製)では図-5に見られるように全Ag濃度は殆んど同じであるにもかかわらず、導電率はAgIの量に強く依存している¹⁸⁾。これは動き易いAgイオンと動き難いAgイオンが存在し、前者がIイオンの濃度と比例する事を示していると考えられる。最近(AgI)_x(Ag₂O·Ag₂O·nB₂O₃)_{1-x}ガラスのEXAF解析に依り、異なる局所構造を持つ2種類のAgの存在が確認されている¹⁹⁾。

非晶質固体中のイオンの高い拡散を利用した例として非晶質WO₃(Na⁺, H⁺)のエレクトロクロミック現象や前述のAg-カルコゲンガラス系のホトレジストなどが上げられる。

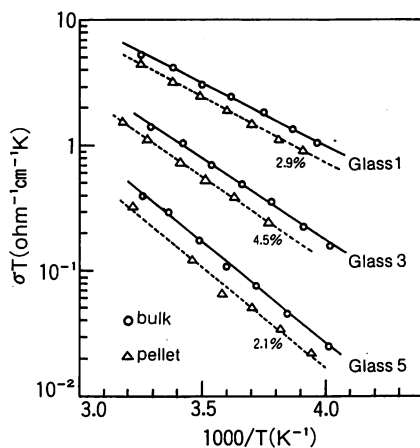
5. 非晶質固体の結晶化

前述のように非晶質状態は熱的に非平衡な状態であるので、加熱によって結晶化が容易に起きる。その場合、非晶質の組成と熱処理温度を適宜組み合わせると、準安定な結晶相を析出させたり、結晶粒の形状や結晶面の優先配向の制御が可能となる。ここでは、磁性体と高イオン導電体を対象にして、二三の例を紹介したい。



- 1. AgPO₃-AgI(43-57m/o)
- 2. Ag₂MoO₄-AgI(40-60m/o)
- 3. AgPO₃-AgBr(52-48m/o)
- 4. GeS₂-GeS-AgI(45-5-50m/o)
- 5. AgAs₂S₃-Ag₂S(33-67m/o)
- 6. GeS₂-Li₂S(50-50m/o)
- 7. LiTaO₃
- 8. B₂O₃-LiCl-Li₂O(55.9-31.8-12.3m/o)
- 9. LiPO₃-LiBr(60-40m/o)
- 10. LiPO₃-Li₂SO₄(60-40m/o)
- 11. SiO₂-Li₂S(60-30-10m/o)
- 12. P₂S₅-Li₂S-LiI(18-37-45m/o)*

図-4 ガラス組成と導電率¹⁷⁾



Glass number	Composition (mole %)		Ion concentration ($\times 10^{-2}$ mole/cm ³)			Packing density (%)
	AgI	Ag ₂ MoO ₄	Ag ⁺	I ⁻	MoO ₄ ²⁻	
1	75	25	2.90	1.74	0.580	81.3
2	70	30	2.93	1.58	0.677	81.0
3	66.7	33.3	2.94	1.47	0.735	80.5
4	60	40	2.98	1.28	0.852	80.4
5	57	43	2.99	1.20	0.897	80.1

図-5 AgI-Ag₂MoO₄系ガラスの組成と導電率¹⁸⁾

5.1 強磁性ガラスセラミックス

常磁性イオンを多量に含むガラスから積極的に、BaFe₁₂O₁₉²⁰⁾、Fe₃O₄²¹⁾、MnFe₂O₄²²⁾等の強磁性微結晶粒子を析出させた強磁性結晶化ガラスでは、熱処理条件を適当に設定することにより容易に粒子径を制御できるという特徴を持っている。図-6²⁰⁾は、Shirkらによる異なる温度でBaFe₁₂O₁₉結晶を析出させたガラス

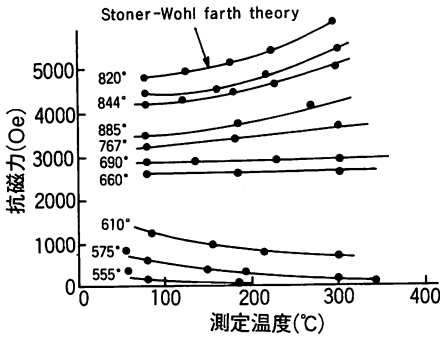


図-6 BaO-B₂O₃-Fe₂O₃系強磁性結晶化ガラスの結晶化温度と抗磁力²⁰⁾

セラミックスの抗磁力の温度依存性を示したものである。26.5B₂O₃-40.5BaO-33Fe₂O₂ (mol%)のガラスを820°C-18時間熱処理し単磁区BaFe₁₂O₁₉結晶を析出させて、室温で5350Oeの抗磁力を示すものが得られている。またSrFe₁₂O₁₉でも同じような手法で室温のH_c=6000Oe、σ=65emu/gの値を持つ六角板状(0.4μmφ×0.1μm)の粒子が合成されている²³⁾。

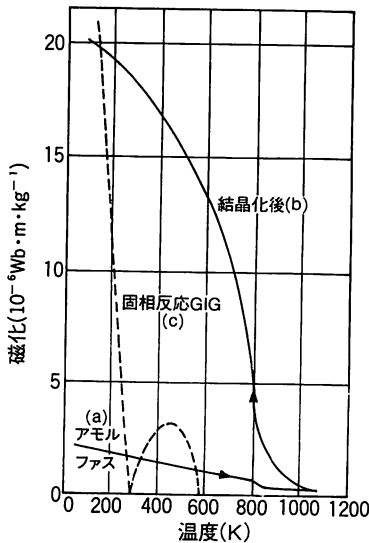


図-7 非晶質および結晶化GIGの磁化の温度変化²⁴⁾

5.2 Gd₃Fe₅O₁₂ (GIG) の準安定期

図-7²⁴⁾は、レーザーインパクト急冷装置で作成された3Gd₂O₅・5Fe₂O₃の加熱過程における磁性の変化で、結晶GIGの磁性と比較して示してある。非晶質GIGは約1,000K近傍で結晶化するが、その結晶相は立方晶のペロブスカイト型格子(結晶GIGはガーネット型構造を持つ)を取り、化学組成はGd₃Fe₅O₁₂-δ(δ≒1)のような酸素欠損を持つと言われている。磁性も構造の差を反映し、結晶GIG(補償温度≒280K)とははっきり異なる。

5.3 λおよびβ-アルミナ膜の合成と優先配向

固体電解質物質のイオン伝導度は高濃度の電解質溶液のそれに比較してかなり低い値を示すので、その実用化に当っては、導伝パスに関して優先配向させた膜の作成が重要な問題となる。図-8²⁵⁾はrf-スパッタ法で作成された非晶質Na₂O-Al₂O₃系薄膜の加熱温度と析出結晶との関係を示す。固体電解質として興味があるAl₂O₃濃度が60~80%の組成範囲に着目すると、先ず650°C近傍でλ相の析出が生じる。λ相のX線回折図形はムライトのそれに近いが、その結晶構造は未定である。λ相は1,050~1,200でβ(β^{''})-アルミナに変化するが、この変化は不可逆で、β→λの変化は常圧の熱処理では生じない。λ相は準安定相と考えられる。β-アルミナよりも広いNa組成域を持っており興味ある化合物であるが、そのイオン伝導度は単結晶のβ-アルミナに比較して4桁程度小さい(σ(300)=10⁻⁴Ωcm⁻¹)。

非晶質薄膜の結晶化で得られたλおよびβ-アルミナはいずれも優先配向し、基板面に対して、前者で

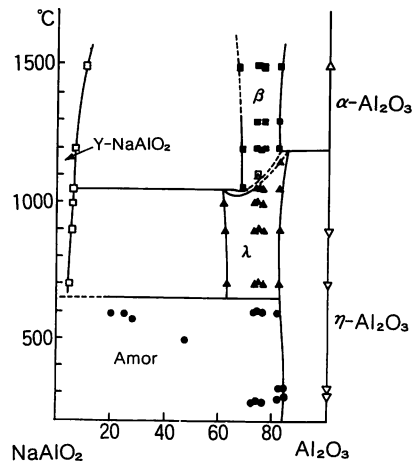


図-8 非晶質Na₂O・XAl₂O₃の結晶生成図²⁵⁾

は(110)面, 後者では(001)面が平行に配列している。しかし, 優先配向の程度は膜厚の増加とともに減少する。

6. おわりに

前述のように非晶質状態においては, 結晶状態と比べてはるかに広い化学組成の選択が行える。したがって, 非晶質固体の作成技術の進歩につれて多種多様の非晶質物質の合成が行われ, 光-電気-磁気-化学変化間の協力現象に関した多くの興味ある研究が, その応用と連けいして活発に展開されつつある。またそれらと関係して, 非晶質相の形成過程や非晶質相の結晶化の機構の解明と制御に関する研究が一層重要性を増してくるであろう。そのような点も含めて, 今後新しい非晶質材料の開発に対して, 我々化学屋に課せられる役目は大きいように思われる。

文 献

- 1) H. S. Chen, *Sci; Rep. RITU* 27A, 97 (1979)
- 2) Y. Mimura, N. Inamura, T. Kobayashi; *J. Appl. Phys.*, 47, 368 (1976)
- 3) B. E. Argyle, R. J. Gambino, K. Y. Ahn, *AIPconf. Proc.* 24, 564 (1974)
- 4) 西尾康次; 博士論文(阪大基礎工) p. 39~40 (1984)
- 5) 藤森啓安, 菊地紀雄, 小尾俣久, 増本健; *金属学会誌*, 41, 112 (1977)
- 6) C. L. Chien, K. M. Unruh; *Phys. Rev.*, B25, 5970 (1982)
- 7) F. Kanamaru, S. Miyazaki, M. Shimada, M. Koizumi, K. Oda, Y. Mimura; *J. Solid State Chem.*, 49, 1(1983)
- 8) E. Snitzer; *Phys. Rev. Lett.*, 7, 444 (1961)
- 9) J. Soures, S. Kumpan; *J. Hoese, Appl. Optics*, 13, 2081(1973)
- 10) S. Sakka, K. Kamiya; *Proc. Japan-U. S. joint seminar on Basic Science and Ceramics* p. 85 (1975)
- 11) T. Yoshio, C. Kawaguchi, F. Kanamaru, T. Takahashi; *J. Non-crystalline Solids* 43 129 (1981)
- 12) K. Kamiya, S. Sakka; *Ibid* 52, 357 (1982)
- 13) 野上正行, 守屋喜郎; *窯業協会誌* 85, 448 (1977)
- 14) S. R. Ovshinsky; *Phys. Rev. Lett.*, 21, 1450 (1968)
- 15) T. Igo, Y. Toyoshima; *J. Non-crystalline Solids*, 11, 304 (1973)
- 16) A. M. Glass, K. Nassan, T. J. Negran; *J. Appl. Phys.*, 49, 4808 (1978)
- 17) J. L. Souquet, *Ann; Rev. Mater. Sci.* Vol. 11, 211 (1981) Palo Alto Ed. R. A. Huggins.
- 18) T. Minami, M. Tanaka; *J. Solid State Chem.*, 32, 51 (1980)
- 19) G. Dalba, A. Fontana, P. Fornashini, G. Mariotto, M. R. Masullo, F. Rocca; *Solid State Ionics*, 9, 10, 597 (1983)
- 20) B. T. Shirk, W. R. Buessem; *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 192 (1970)
- 21) M. O'horo, R. Steinetz; *Mat. Res. Bull.*, 3, 117 (1968)
- 22) J. Sestak, K. Zaveta, V. Roskovec, F. Zounova; *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 537 (1972)
- 23) 金丸文一, 小田喜一, 吉尾哲夫, 島田昌彦, 高橋克明; *粉体および粉末冶金*, 28, 70 (1981)
- 24) S. Yajima, K. Okamura, T. Shishido; *Chem. Lett.*, 1531 (1974)
- 25) K. Nobugai, F. Kanamaru; *Proc. 10th International Symposium on Reactivity of Solids* (1984)

