

## Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 계의 전기전도성

趙正煥 · 張琴輝 · 金奎弘 · 金容培\* · 崔在時†

연세대학교 이과대학 화학과

\*건국대학교 물리과대학 화학과

(1985. 7. 23 접수)

## Electrical Conductivity of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Systems

Jeong Hwan Cho, Keum Hwi Chang, Keu Hong Kim,

Yong Bae Kim\* and Jae Shi Choi†

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

\*Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul 133, Korea

(Received July 23, 1985)

**요 약.** ZrO<sub>2</sub> 가 10, 20, 30, 40, 그리고 50mol% 포함된 ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계의 전기전도도를 500~1000°C 와 10<sup>-5</sup>~10<sup>-1</sup> Po<sub>2</sub> atm 에서 측정하였다. 전기전도도를 온도의 함수로 도시한 결과 650°C 근처에서 온도의존성이 큰 고온영역과 적은 저온영역으로 구분되었으며 두개의 자기 다른 결함구조를 보여주었다. 전기전도도가 산소분압의 증가에 따라 증가하므로 p형의 전자성 반도체이며 고온영역에서 산소 압력의존성은  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/5.3}$ , 저온영역에서  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$ 에 가까운 값을 나타냈다.  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/5.3}$  인 영역에서의 defect는 Oi<sup>•</sup>이며  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$  인 영역에서의 defect는 Vs<sub>m</sub><sup>'''</sup>이다. 고온영역에서 carrier type은 electron hole이며 저온영역에서는 이온성의 기여도가 있다. 이러한 이온성의 기여는 dopant의 양이 증가할 수록 커진다. 60mol%가 포함된 ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에서의 전기전도도는 산소압력이 감소함에 따라 증가하였다.

**ABSTRACT.** Electrical conductivities of ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems containing 10, 20, 30, 40, and 50 mol % of ZrO<sub>2</sub> have been measured as a function of temperature and of oxygen partial pressure at temperature from 500 to 1000°C and oxygen partial pressures from 1×10<sup>-5</sup> to 1×10<sup>-1</sup> atm. Plots of log conductivity vs. 1/T are found to be linear with an inflection point at around 650°C and the temperature dependence of conductivity shows two different defect structures. The conductivities are increased with increasing pressure, showing a p-type character. The electrical conductivity dependences on Po<sub>2</sub> are found to be  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/5.3}$  at 650~1000°C and  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$  at 500~650°C, respectively. The defect structures are Oi<sup>•</sup> at 650~1000°C and Vs<sub>m</sub><sup>'''</sup> at 500~650°C. The electron hole is main carrier type, however ionic contribution is found at low temperature portion. Ionic contributions increased with the increasing amount of ZrO<sub>2</sub> dopant. In 60mol% ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, the conductivity is increased with decreasing oxygen pressure.

### 1. 서 론

사마륨 이삼산화물 (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 희토류 산화물 중에서 비화학양론적 조성이 비교적 형성되기

어려우며 다른 전이금속 산화물과는 달리 결정 내에서 산소이온은 이동하기가 용이하나 금속이온은 이동하기 어려운 것으로 알려져있다. 이삼산화물의 전기전도는 10<sup>-1</sup>~10<sup>-9</sup>(ohm·cm)<sup>-1</sup> 사

이의 값을 나타내며 주된 결합구조는 완전히 이온화된 금속공위 혹은 틸새형 산소로 알려져 있다<sup>1-6</sup>. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용점은 Argon 기체하에서 optical pyrometer로 측정된 결과 2535°C<sup>6</sup>로서 대단히 높기 때문에 내화재 및 공학분야에 유용한 물질이다. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 열역학적 안정도에 따라서 입방정계, 단사정계, 육방정계 등의 다섯가지 구조를 갖는다<sup>7</sup>고 보고되었다. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기전도메카니즘에 관한 이론들로서는 순수한 전자성반도체라는 이론<sup>8</sup>과 완전한 이온성반도체라는 이론<sup>9</sup>, 그리고 일부 이온성을 함유한 전자성 반도체라는 이론<sup>10</sup>이 제기되어 있다. 결국 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기전도 메카니즘에 관해서는 아직 정립이 되어 있지 않은 상태이다. 일반적으로 어떤 산화물에 낮은 원자수를 갖는 산화물을 불순물로서 첨가하면 p형의 전기전도도는 증가하고 또한 보다 높은 원자수를 갖는 산화물을 첨가할 경우에는 n형의 전기전도도가 증가한다<sup>11</sup>고 알려져 있다. 본 연구에서 첨가될 이산화지르코늄(ZrO<sub>2</sub>; Zirconia)은 금속지르코늄의 열역학적으로 안정한 유일한 산화물로서 단사정계, 정방정계, 그리고 입방정계의 세가지 유형의 구조를 갖는다고 알려져 있다. Vest와 Tallan 등<sup>12</sup>은 단사정계구조를 갖는 지르코니아에 대하여 전기전도도와 비화학양론(nonstoichiometry)의 실험을 통하여 ZrO<sub>2</sub>는 1000°C, 10<sup>-6</sup>atm 하에서 n형에서 p형으로 전이되는 양쪽성 산화물이고 산소 과잉 영역에서의 우세한 결합은 완전히 이온화된 지르코늄공위이며 지르코늄공위로 부터 생성되는 전자구멍은 매우 작은 이동도를 갖는다고 보고하였다.

Douglass와 Wagner<sup>13</sup>는 산소공위와 틸새형 산소를 갖는 anti-Frenkel type의 결합모델을 제안하였으며 Kröger<sup>14</sup>는 산소공위와 연관된 지르코늄공위를 포함하는 Schottky type 모델도 제안하였다. 그러나 Kumar와 Rajdev<sup>15</sup>는 온도와 산소압력의 함수로서 전기전도도와 수송(transport number)을 측정된 결과 10<sup>-19</sup>atm 이하의 압력에서의 결합구조는 2개로 이온화된 산소공위이며, 10<sup>-9</sup>atm 이상의 압력에서는 1개로 이온화된 틸새형 산소라고 보고하였다. 또한 지

르코니아는 10<sup>-22</sup>-1 atm의 산소압력과 700°C 이하의 온도영역에서는 이온성 전도체, 700~1000°C에서는 전자성전도체라고 하였다.

McClaine과 Coppel<sup>16</sup>에 의하면 서로 다른 물성을 가지는 단사정계와 정방정계구조사이의 전이는 상당한 부피변화를 수반한다고 하였다. 이 상에서 살펴본 바와 같이 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 ZrO<sub>2</sub>를 첨가한 계에 대해서는 결합구조 및 전기전도메카니즘, 그리고 첨가제의 양의 증가에 따른 전기전도도의 변화등에 대한 연구는 아직 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 비화학양론적 조성이 형성되기 어려운 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 높은 원자수를 갖는 ZrO<sub>2</sub>를 10, 20, 30, 40, 50, 60mol%로서 각각 첨가하여 비화학양론적 조성으로 제조한 각 ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계의 전기전도도를 여러온도와 산소분압범위에서 측정하여 본 계의 반도체형과 결합구조 및 전기전도 메카니즘을 규명하고자 한다.

## 2. 실험

**시료제조 및 분석.** 고순도의 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 분말들을 10, 20, 30, 40, 50 그리고 60mol%의 ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계를 만들기 위하여 정확히 평량하였다. 두 시료를 혼합하여 에탄올 용액에서 24시간동안 자석젓개로 충분히 혼합한 후 오븐속에서 완전히 건조시켰다. 1300°C의 온도에서 48시간동안 가열하여 소결시킨다음 진공상태에서 2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 1.2cm 두께 0.3 cm 정도의 펠렛을 제조하였다. 역시 1300°C 온도하에서 펠렛을 60시간 소결한후 상온에서 급냉하여 직육면체 (0.2×1.0×0.5cm<sup>3</sup>) 형으로 만들었다. 시료표면에 0.2cm 간격의 홈을 파서 백금 전극과 접촉시킬 수 있게하였다. 시료제조 과정에서 생겼을지도 모르는 표면의 오염 및 홈을 제거하기 위해 묽은 질산과 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>로 식각시킨후 증류수로 3~4차례 씻고 desiccator 내에서 건조하였다.

**전기전도도 측정.** 전기전도도 측정은 표준사단자격류측정법<sup>17</sup>을 사용하였다. 전극으로는 백금선을 사용하였고 시료와 전극의 접촉이 온도에 따라 일정하게 유지되도록 백금 spring이

부착된 basket 으로 시료를 고정시켰다. 가변저항기를 사용하여  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  ampere 의 전류와 0.01~0.16 volt 의 전위차가 유지되도록 하여 전기전도도를 측정하였다. 내부 두 전극사이의 전위차는  $K_4$  Potentiometer 와 Galvanometer 로 외부 두개의 전극사이의 전류는 Electrometer 로 측정하되 전류는 측정시만 흐르게 하여 측정되는 전기전도도가 시료의 capacitor 역할에 의해 영향을 받지 않도록 하였다. 전체회로는 teflon-insulated coaxial cable 을 사용하였고 시료 측정용기는 stainless pipe 를 씌워주었다. 본실험에서는  $1400^\circ\text{C}$  까지 가열할 수 있는 칸탈선을 Mullite 봉에 일정한 간격으로 감아 만든 전기로 사용하였다. 산소는 특급  $\text{KClO}_3$  을 열분해하여 얻어진 산소를  $\text{CaCl}_2$  및  $\text{P}_2\text{O}_5$  관을 통과시킨 다음 포집하여 사용하였고 고진공을 얻기 위해 로타리 진공펌프와 유확산펌프를 같이 사용하였다.  $500 \sim 1000^\circ\text{C}$  의 온도구간과  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  기압의 산소압력조건에서  $50^\circ\text{C}$  간격으로 전기전도도를 측정하였다. 전기전도도는 Valdes 식<sup>18)</sup>에 의해 다음과 같이 산출된다.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s} \cdot \frac{I}{V} \quad (2-1)$$

여기서  $S$ 는 전극사이의 거리이며  $V$ 는 내부 두 전극사이의 전위차 그리고  $I$ 는 시료에 흐르는 전류이다. 끝으로 각계의 결정구조와 상을 분석하여 결정성의 고용체를 형성하였는가를 알아보기 위해 X-선 회절법을 이용하였다. 이상의 실험오차는  $\pm 5\%$  이내이다.

### 3. 실험 결과

**전기전도도의 온도의존성.** 일반적으로 산화물 반도체에 대한 전기전도도의 온도의존성은 다음 식으로 표시된다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Ea/RT) \quad (3-1)$$

식 (3-1)에 대수를 취하여 정리하면

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{Ea}{2.303RT} \quad (3-2)$$

여기서  $\sigma$ 는 전기전도도,  $Ea$ 는 활성화에너지이며,  $R$ 은 기체상수이다. 윗식에 의해서  $\log \sigma$ 를  $1/T$ 에 대해 도사하면 직선의 기울기로부터 활성화에너지값을 얻을 수 있다. Fig. 1~5는  $\text{Po}_2 = 1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-1}$  atm 의 범위에서 측정한

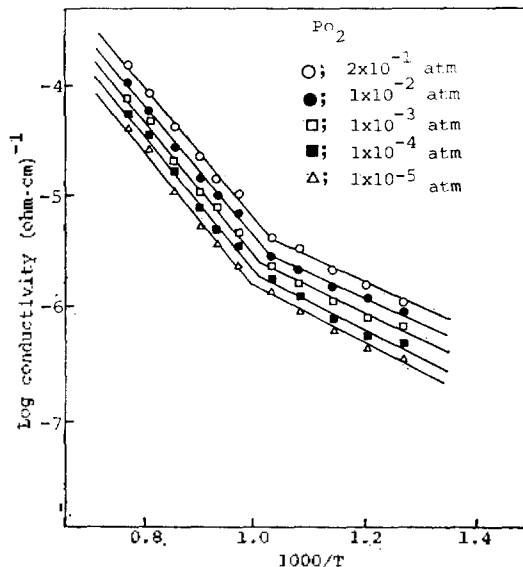


Fig. 1. Log conductivity vs.  $10^3/T$   $\text{K}^{-1}$  for 10 mol%  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  system under various oxygen pressures.

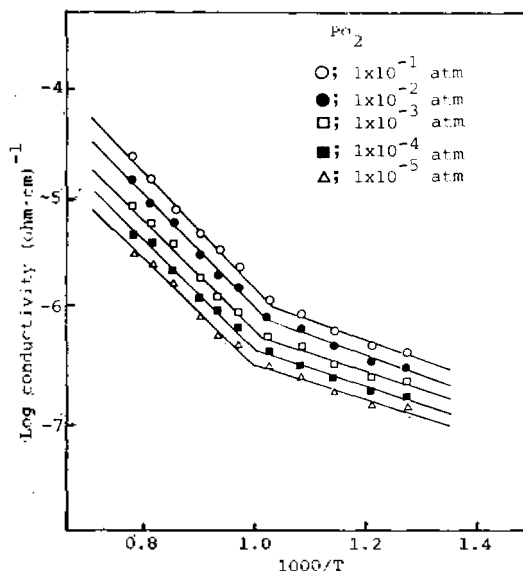


Fig. 2. Log conductivity vs.  $10^3/T$   $\text{K}^{-1}$  for 20 mol%  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  system under various oxygen pressures.

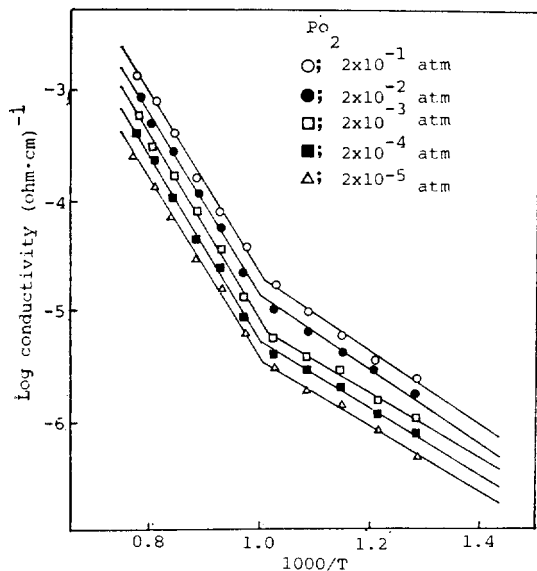


Fig. 3. Log conductivity vs.  $10^3/T$  K<sup>-1</sup> for 30mol% ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under various oxygen pressures.

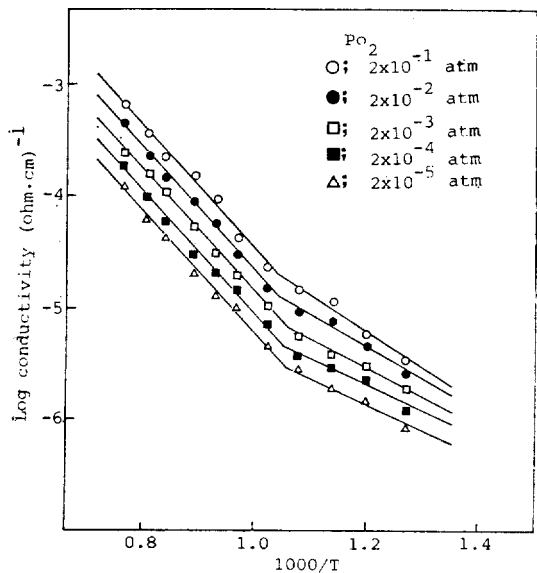


Fig. 4. Log conductivity vs.  $10^3/T$  K<sup>-1</sup> for 40 mol% ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under various oxygen pressures.

전기전도도 값들을 도시한 것이다. 각 그림에서 전기전도도는 일정한 산소압력 하에서는 온도가 높아짐에 따라 증가하였으며 650°C 근처에서 온도 의존성이 큰 고온영역(650-1000°C)과 작은 저온영역(500~650°C)이 나타났다. 식(3-2)를 이용하여 구한 활성화 에너지를 Table 1에 수록

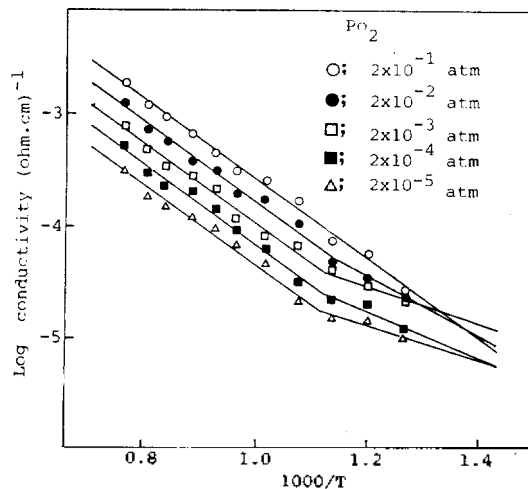


Fig. 5. Log conductivity vs.  $10^3/T$  K<sup>-1</sup> for 50mol% ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under various oxygen pressures.

Table 1. Estimated Activation energies at various oxygen pressures for ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems

Compositions	PO <sub>2</sub> (atm)	High Temperature Region (kcal/mol)	Low Temperature Region (kcal/mol)
10mol%	2×10 <sup>-1</sup>	32.5	9.9
	1×10 <sup>-3</sup>	31.8	10.7
	1×10 <sup>-5</sup>	31.7	10.3
20mol%	2×10 <sup>-1</sup>	31.8	9.1
	1×10 <sup>-3</sup>	31.5	9.0
	1×10 <sup>-5</sup>	31.4	8.5
30mol%	2×10 <sup>-1</sup>	38.0	14.9
	2×10 <sup>-3</sup>	38.5	13.3
	2×10 <sup>-5</sup>	38.0	13.3
40mol%	2×10 <sup>-1</sup>	25.6	14.8
	2×10 <sup>-3</sup>	24.9	11.4
	2×10 <sup>-5</sup>	24.9	8.0
50mol%	2×10 <sup>-1</sup>	16.1	16.1
	2×10 <sup>-3</sup>	16.4	7.1
	2×10 <sup>-5</sup>	16.4	7.0

하였다.

전기전도도의 산소압력 의존성. 전기전도도의 산소압력 의존성에 관한 식<sup>20)</sup>은 다음과 같다.

$$\sigma = k(T) P_{O_2}^{1/n} \quad (3-3)$$

이 식의 양변에 대수를 취하면,

Table 2.  $1/n$  values of  $ZrO_2-Sm_2O_3$  systems

Temperatures (°C)	$1/n$ values				
	10mol%	20mol%	30mol%	40mol%	50mol%
500	1/5.6	1/5.6	1/6.0	1/6.3	1/5.8
600	1/5.6	1/5.6	1/5.9	1/6.2	1/5.8
700	1/5.5	1/5.6	1/5.7	1/6.0	1/5.2
800	1/5.2	1/5.1	1/5.3	1/5.5	1/5.1
900	1/5.2	1/5.1	1/5.2	1/5.9	1/5.1
1000	1/5.1	1/5.0	1/5.2	1/5.4	1/5.0

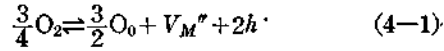
$$\log \sigma = \log k(T) + 1/n \log P_{O_2}$$

이 식에 의해  $\log \sigma$  를  $\log P_{O_2}$  에 대해 도사하면 그 때의 기울기가  $1/n$  값이 되어 이것으로 전기전도도의 산소압력의존성을 알 수 있다. 각 온도에서 구한  $1/n$  값은 Table 2와 같다. 고온영역에서는 평균 1/5.3 저온영역에서는 평균 1/6.0의 값을 나타냈다. 그러나 60mol%  $ZrO_2$  가 포함된  $ZrO_2-Sm_2O_3$  계의 전기전도도는 산소압력이 감소함에 따라 증가하는  $n$ 형의 경향을 나타냈다.

#### 4. 논 의

X선 분말분석법으로부터 얻은 회절무늬는 상당히 복잡한 피이크를 나타냈으며 이로부터 정확한 결정구조는 규명할 수 없었으나 Jorba<sup>19</sup>의 phase diagram에 의하면 본 계는 입방정계와 단사정계를 동시에 포함하는 복잡한 결정구조를 가짐을 알 수 있다.

**결합 구조의 해석.** 10, 20, 30, 40, 50mol%  $ZrO_2$  가 포함된  $ZrO_2-Sm_2O_3$  계의 전기전도도값은 산소압력이 증가함에 따라 증가하는  $p$ 형 반도체의 특성을 나타내었다. 60mol%  $ZrO_2$  가 dope된 계의 전기전도도값은 산소압력이 감소함에 따라 증가하는  $n$ 형 반도체의 특성을 나타냈으나 자세한 결합구조와 전도메카니즘은 아직 연구 중이다.  $p$ 형 반도체의 결합구조는 크게 금속공위와 산소틈새형으로 구분할 수 있다. 2가로 이온화된 금속공위가 주된 결합구조일 때 disorder reaction은 다음과 같이 쓸 수 있다.



윗식에서  $O_0$ 는 격자의 정규위치에 있는 산소이온이고  $h \cdot$ 은 구멍을 나타낸다.  $V_M''$ 가 다시 3가 금속공위로 해리하면 다음과 같다.



결합들의 수가 작아서 결합의 상호작용을 무시할 경우 식(4-1)과 식(4-2)에 질량작용의 법칙을 적용시키면 다음의 식을 얻는다.

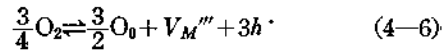
$$K_1 = (V_M'')(h \cdot)^2 / P_{O_2}^{3/4} \quad (4-3)$$

$$K_2 = (V_M''')(h \cdot) / (V_M'') \quad (4-4)$$

여기서 전기중성화 조건을 적용하면 다음과 같이 된다.

$$[h \cdot] = 2[V_M''] + 3[V_M'''] \quad (4-5)$$

윗식에서  $[V_M'''] \gg [V_M'']$ 이면,  $[h \cdot] \approx 3[V_M''']$ 으로 나타낼 수 있다. 따라서 금속공위 ( $V_M'''$ ) 형성은 다음 반응식으로 표시되어진다.



식(4-6)에 질량작용의 법칙을 적용시키면

$$K = (V_M''')(h \cdot)^3 / P_{O_2}^{3/4} = \frac{1}{3} [h \cdot]^4 / P_{O_2}^{3/4} \quad (4-7)$$

이 식을  $[h \cdot]$ 에 대해 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\sigma \propto [h \cdot] = K' P_{O_2}^{3/16} \quad (4-8)$$

즉  $1/n$ 은 1/5.3이 얻어진다. 따라서 산소압력의존도  $1/n$ 이 1/5.3인 삼산화물의 결합구조는 금속공위 ( $V_M'''$ )로 설명할 수 있다. 산소틈새형이 주된 결합구조일 때 disorder reaction은 다음과 같이 쓸 수 있다.



이식들의 평형관계는 각각 다음과 같다.

$$K_3 = [O_i'] (h \cdot) / P_{O_2}^{1/2} \quad (4-11)$$

$$K_4 = [O_i''] (h \cdot) / [O_i'] \quad (4-12)$$

전기 중성화법칙에 의해

$$[h \cdot] = [O_i'] + 2[O_i'']$$

여기서  $[O_i''] \gg [O_i']$  이면 다음과 같이.

$$\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O_i'' + 2h \cdot \quad (4-13)$$

따라서

$$K = [O_i''] (h \cdot)^2 / P_{O_2}^{1/2} = \frac{1}{2} (h \cdot)^3 / P_{O_2}^{1/2} \quad (4-14)$$

또한

$$\sigma \propto (h \cdot) = K' P_{O_2}^{1/6} \quad (4-15)$$

따라서 산소압력의존도가 1/6 인 삼산화물의 결함구조는 산소틈새형 ( $O_i''$ )으로 설명할 수 있다. 10, 20, 30, 40, 50mol% dope 된 ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계의 1/n 값은 전형적인 p형의 반도체의 결함구조에 대한 1/n 값과 일치하지 않으나 그 값에 가깝게 고온영역에서 평균 1/5.3, 저온 영역에서 평균 1/6 의 값으로 나타났다.

따라서 고온영역에서 이 계의 주된 결함구조는 사마륨공위이며 저온영역에서의 주된 결함구조는 산소틈새형인 것을 알 수 있었다. 전형적인 p형 반도체의 결함구조에 대한 산소압력의존성 1/n 값이 편차를 나타나는 것은 ZrO<sub>2</sub>가 doping 됨에 따라 일어나는 효과로 해석할 수 있다.

**전기전도메카니즘.** 이상의 결과로부터 10, 20, 30, 40, 50mol% 포함된 계의 시료들은 고온영역에서 전자성 반도체이고 저온영역에서는 산소이온의 이동에 의한 일부 이온성의 기여가 있으며 dopant 인 ZrO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 이온성의 기여가 커지는 전자성반도체임을 알 수 있다. 고온영역에서의 전기전도메카니즘은 이온화된 틈새형산소에 의해 생성된 hole 이 valence band 에서 이동함에 따라 전기전도를 나타내며, 저온영역에서의 전기전도메카니즘은 이온화된

사마륨공위에 의해 생성된 hole 이 valence band 에서 이동함에 따라 전기전도를 나타낸다. 따라서 Table 1에 수록한 활성화에너지값은 이들 전자 hole 이 valence band 에서 이동하는데 필요로 하는 에너지로 생각된다.

본 연구는 1984년도 대학연구소 특성화계획에 따른 문교부 연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 문교부에 감사드립니다.

### 인용문헌

1. U. E. Kuntz and L. Eyring, "Kinetics of High Temperature Process", p. 149, W. D. Kingery, Ed., Wiley, New York, U. S. A., 1959.
2. C. D. Wirkus, M. F. Berard, and D. R. Wilder, *J. Amer. Cer. Soc.*, **50**, 113 (1967).
3. M. F. Berard, C. D. Wirkus and D. R. Wilder, *J. Amer. Cer. Soc.*, **51**, 643 (1968).
4. G. V. Subba Rao, S. Ramoda, P. N. Mebrotra, and C. N. Ramachandra Rao, *J. Sol. State. Chem.*, **2**, 377 (1970).
5. H. Breuil, N. Dherbomez and Y. Wilbert, C. R. Acad. Sci. Ser., C274(B), Caro, and M. Gasgnier, *Acta. Crystallogr.*, Sect. B, **216** (1971).
6. O. A. Mordovin, N. I. Timofeeva, and L. N. Drozdova, *IZV. Akad. Nauk USSR, Neorg. Mater.*, **3**(1), 187 (1967).
7. C. Boulesteix, B. Pardo, P. F. Caro, and M. Gasgnier, *Acta, Crystallogr.*, Sect. B, **216** (1971).
8. A. D. Neumin, V. B. Balakireva, and S. F. Palguer, *Dokl. Akad. Nauk USSR, Neorg. Mater.*, **10**, 16645 (1974).
9. V. B. Tara and H. Schmalzried, *Z. Physic. Chim, NF.*, **43**, 30 (1964).
10. W. Noddack and H. Walch, *Z. Electrochem.*, **63**, 269 (1959).
11. D. W. Strickler and W. G. Carsor, *J. Amer. Cer. Soc.*, **48**, 286 (1965).
12. R. E. Vest, N. M. Tallan, and W. C. Tripp, *J. Amer. Cer. Soc.*, **47**(12), 635 (1964).
13. D. L. Douglass and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **113**(7), 671 (1966).
14. F. A. Kroger, *J. Amer. Cer. Soc.*, **49**(4), 215

- (1966).  
15. A. Kumar, D. Rajdev, and D.L. Douglass, *J. Amer. Cer. Soc.*, **55**(9), 439(1972).  
16. D.K. Smith and C.F. Cline, *J. Amer. Cer. Soc.*, **45**, 249 (1962).  
17. J.S. Choi and K.H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **80**, 666 (1976).  
18. L.B. Valdes, *Proc. IRE.*, **42**, 420 (1954).  
19. C.R. Jorba, *Acad. Sci., Paris*, **t. 280**, (12 mai 1975).  
20. H.H.V. Baumbach and C. Wagner, *Z. Phys. Chem. (B)*, **22**, 109 (1933).