

## ZrO<sub>2</sub>와 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비화학양론

張舜浩 · 呂鐵鉉 · 崔在時 · 片戊實\*

연세대학교 이과대학 화학과

\*명지대학교 공과대학 화학공학과

(1984. 7. 16 접수)

## Nonstoichiometry of ZrO<sub>2</sub> and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Soon Ho Chang, Chul Hyun Yo, Jae Shi Choi and Mu Sil Pyon\*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Myongji University Seoul 122, Korea

(Received July 16, 1985)

**요약.** SmO<sub>1.5+x</sub>와 ZrO<sub>2+x</sub>로 표시되는 사마륨 산화물과 지르코늄산화물의 비화학양론적 조성식의  $x$ -값을 500°C에서 1000°C까지의 온도 영역과  $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5}$  기압 산소압력까지의 영역에서 중량 분석법에 의하여 측정하였다.  $x$ -값은 온도가 상승하면 증가하고 산소압력이 높아짐에 따라 또한 증가하였다. 비화학양론적 조성의 생성엔탈피  $\Delta H_f$ 는 산소압력이 낮아지면 감소하였고 그 값은 양의 값을 갖는다. 산소압력 의존성  $1/n$  값은 온도가 상승하면 커지고 양의 값을 갖는 것으로 고온일수록 산소압력 의존성이 커짐을 나타낸다.  $x$ -값과 열역학적 자료들로부터 비화학양론적 결함은 이온화된 금속공위이다. 이들 계의 전도성 메커니즘을 비화학양론적 조성과 관련시켜 고찰하였다.

**ABSTRACT.** The  $x$ -values of nonstoichiometry chemical formulas, SmO<sub>1.5+x</sub> and ZrO<sub>2+x</sub>, have been measured in temperature range from 500°C to 1000°C under oxygen pressure of  $2 \times 10^{-1}$  to  $1 \times 10^{-5}$  atm by gravimetric method. The enthalpies of formation of defect in samarium sesquioxide and zirconium dioxide decrease with decreasing oxygen pressure and are all positive. The  $1/n$  values calculated from the slopes of the plots of  $\log x$  vs.  $\log P_{O_2}$  increase with temperature and are positive values which mean the higher oxygen pressure dependence at higher temperature. From  $x$ -values and thermodynamic data, it is found out that the nonstoichiometric defect is fully ionized metal vacancy. The conduction mechanisms of the systems are also discussed with respect to the nonstoichiometric compositions.

### 1. 서 론

사마륨 이삼산화물(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 희토류 산화물(rare earth oxide)중에서 비화학양론적 조성이 비교적 형성되기 어려운 물질로 알려져 있다. 일반적으로 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 다른 전이금속 산화물과는 달리 결정(crystal) 내에서 산소 이온은 극히 이동하기가 용이하나, 금속이온은 이동하기 어려운 것으로 보고되고 있다. Kunt<sup>1</sup>와 Berard<sup>2,3</sup>는 자기 란타늄 산화물들의 확산실험을 통하여 산

소의 확산계수는 금속이온의 확산계수보다도 크며 활성화에너지는 비교적 작은 값을 갖는다고 보고한 바 있다. Rao<sup>4</sup>는 LnO<sub>x</sub>의 식을 갖는 란타늄산화물에서  $x$  값이 1.75에서 2.0 사이의 값을 가질때는  $n$ -형 반도체성을 나타내며 1.5에서 1.75 사이의 값을 가질때는  $p$ -형 반도체성을 나타내는 혼합원자가 반도체(mixed valence semiconductor)라고 보고하였다. 그리고 이들 산화물에서의 주된 결함구조는 완전히 이온화된 금속공위(fully ionized metal vacancy)라고 보고 하

었다. 그러나 Dherhomez<sup>5</sup>는 틸새형 산소(oxygen interstitial)라고 보고하였다.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 용점은 Argon 기체하에서 광학온도계(optical pyrometer)로 측정된 결과  $2535^\circ\text{C}$ <sup>6</sup>로서 대단히 높기 때문에 내화재 및 공학분야에 유용한 물질이다. 상대적인 열역학적 안정도에 따라서 C, B, A, H, 및 X형의 결정구조를 갖는다.<sup>7</sup> 즉 C형의 구조는 형석형 구조와 비슷하게 6개의 음이온이 배위(coordinate)되어 있는 입방정계(cubic system)이고, B형은 단사정계(monoclinic system), A형은 육방정계(distorted hexagonal system)이며 H형은 A형과 비슷한 육방정계 구조이다. 그러나 X형은 구조가 아직 규명되지 않은 상태이다. 이들의 전이점은 각각  $850\sim 900^\circ\text{C}$ ,  $1850^\circ\text{C}$ ,  $2250^\circ\text{C}$ ,  $2330^\circ\text{C}$ <sup>8</sup> 등으로 알려져 있다. Boulesteix<sup>9</sup> 등은 금속 Sm을 산화시키면 C형의 산화물이 형성되고  $900^\circ\text{C}$  이상에서는 약간 일그러진 B형으로 전이되지만 A형의 구조로도 전이됨을 보고하였다.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 물리적 성질을 연구하는 데는 다형전이의 관계를 반드시 이해해야 되는데 이에 관한 연구는 Goldschmidt<sup>10</sup> 등에 의해 이루어졌으며 이들 구조간의 전이 온도는 시료의 제조과정, 순도, 열처리온도 및 산소압력 등에 의해 약간씩 차이가 난다.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 전이는 원자들이 어떤 특별한 전자구조의 조건을 만족할 때 이루어진다. 그리고 온도의 증가에 따라 일정한 전자구조를 갖는 원자들의 증가가 비편재화(delocalized)된 전자의 농도를 감소시키게 되고 전이는 결정구조의 대칭성이 증가하는 방향으로 일어난다.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 전기전도 메커니즘에 관한 이론들로서는 순수한 전자성 반도체(electronic semiconductor)라는 이론과 완전히 이온성 반도체(ionic semiconductor)라는 이론, 그리고 일부 이온성을 함유한 전자성 반도체라는 상반된 이론이 제기되어 있다. 결국  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 전기전도성 메커니즘이 아직 정립되어 있지 않은 상태이다. Noddack<sup>11</sup>은 1기압,  $873\sim 1573\text{K}$ 의 온도영역에서 이단자법(two probe method)을 이용하여 순도 99~99.85%,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도를 측정된 결과로부터 전기전도는 주로 전자성에 기인하여 0.01% 이하의 이온성을 동시에 갖고 있다고

보고하였다. 그러나  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 정확한 전도 메커니즘(conduction mechanism)과 반도체형(type-ness)을 밝히지 못하였다. Dherhomez<sup>12</sup>는  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 다결정  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도를 측정된 결과 전기전도도가  $10^{-9}\sim 10^{-6}$  기압의 산소압력에서 관찰되었다는 실험결과로부터 두가지 유형의 전도메커니즘이 존재함을 보고하였다. Tare<sup>13</sup>는  $670\sim 850^\circ\text{C}$  산소압력  $10^{-6}\sim 10^{-20}$  기압하에서 99.9%의  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 전도도를 측정된 결과  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 는 완전한 이온성 반도체라고 보고하였다. 그러나 Neumin<sup>14</sup>, Samsonov<sup>15</sup>는 이단자법을 이용하여  $400\sim 1200^\circ\text{C}$ 의 온도영역에서 산소압력을 변화시켜 전기전도도를 측정된 결과 전기전도도는 전자성을 나타낸다고 보고하였다. Eyring<sup>16</sup> 등은  $700\sim 1000^\circ\text{C}$  구간에서 순도 99.9%와 99.998%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 두 종류의 시료는 30~300torr의 산소압력에서 외성(extrinsic behavior)을 나타낸다고 보고하였다.

이산화지르코늄( $\text{ZrO}_2$ , zirconia)은 금속 지르코늄의 열역학적으로 안정한 유일한 산화물로서, 단사정계(monoclinic), 정방정계(tetragonal) 그리고 입방정계(cubic)의 세가지 유형의 구조를 갖는다. 단사정계 구조는  $1000^\circ\text{C}$ 까지 안정한 상태로 존재하며, 이온도에서 정방정계로 전이된다.<sup>17</sup>  $2200^\circ\text{C}$  이상의 온도영역에서는 입방형  $\text{CaF}_2$  구조<sup>18</sup>로 존재함이 보고되었고 이러한 구조는 지르코늄 이온들이 f.c.c. 부격자점을 차지하고 산소이온은 정사면체의 모서리에 분포된 구조이다. Vest와 Tallan<sup>19</sup> 등은 단사정계 구조를 갖는 지르코니아에 대하여 전기전도도와 비화학양론의 실험을 통하여  $1000^\circ\text{C}$ ,  $10^{-16}$  atm 산소압력하에서 p형에서 n형으로 전이되는 양쪽성 산화물로서 산소공핍 영역에서 우세한 결함은 완전히 이온화된 지르코늄 공위이며 지르코늄 공위로 부터 생성되는 전자구멍은 매우 작은 이동도를 갖는다고 하였다. Douglass와 Wagner<sup>20</sup>는 단사정계 구조의 지르코니아에 대해 산소공위와 틸새형 산소를 갖는 Frenkel 형의 결함 모델을 제안하였으며, Kröger<sup>21</sup>는 산소공위와 연관된 지르코늄공위를 포함하는 Schottky형 모델을 제안하였다. 그러나 Kumar와 Rajdev<sup>22</sup> 등은 온도와

산소압력에 따른 전기전도도와 수송(transport number)을 측정하여 10<sup>-19</sup> atm 이하의 압력에서의 결합구조는 2가로 이온화된 산소공위이고, 10<sup>-19</sup> atm 이상의 압력에서는 1가로 이온화된 틸새형 산소라 하였으며, 10<sup>-22</sup>~1 atm의 산소압력하에서 700°C 이하의 온도영역에서는 이온성 전도체이고, 700~1000°C에서는 전자성 전도체라고 보고하였다. 정방정계 구조의 지르코니아에 대하여 McClaine과 Coppel<sup>23</sup> 등은 ac, dc technic을 사용하여 전기저항을 측정하고 이로부터 1100~1500°C, 1~10<sup>-14</sup> atm의 산소분압하에서 이온성 전도도와 전자성전도도의 기여를 각각 조사한 결과 1400°C 이상의 온도영역과 10<sup>-8</sup> atm 이하의 산소압력하에서는 전자성 전도체이고, 10<sup>-8</sup> atm 이상의 산소압력하에서는 이온성 전도도를 갖는 혼합성 전도체(mixed conductor)라고 보고하였다.

이와같이 서로 다른 물성을 가지는 단사정계와 정방정계 구조사이의 전이는 상당한 부피변화를 수반한다고 알려져 있다.<sup>24</sup>

본 연구는 SmO<sub>1.5+x</sub>와 ZrO<sub>2+x</sub>로 표시되는 비화학양론적 조성식의 x 값을 석영마이크로천칭(quartz microbalance)을 사용하여 여러가지 산소압력과 온도영역에서 시료의 중량분석으로 얻은 무게변화로 부터 계산하여 얻었다. 한편 유사한 조건에서 측정된 전기전도도 및 열역학적 자료와 비교 검토함으로써 전기전도 메카니즘을 규명하는데 있어서 비화학양론적 조성이 주요인인 것을 보이는데 목적이 있다.

## 2. 실험

본 연구에 사용한 시료는 ZrO<sub>2</sub>(NBS 99.99%)와 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Hurtz Co. 99.999%) 분말을 600°C에서 6시간동안 진공 열처리하여 흡수된 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 등을 제거하고 마노막자사발(agate mortar)에 넣어 분쇄한 미세분말을 2 ton/cm<sup>2</sup>으로 진공 압축시켜 펠렛(pellet)을 만들었다. 이것을 전기로에 넣고 1050°C에서 48시간동안 가열하여 소결(sintering)시킨 후 상온으로 서냉시켜 평량하였다.

이상의 두 시료를 x-선 분석한 결과 ZrO<sub>2</sub>는

단사정계(monoclinic) 구조이고 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 정방정계(cubic system)임을 확인하였다.

비화학량 측정장치는 온도조절을 위한 전기로 장치(furnace assembly), 산소압력을 조절하는 진공장치(vacuum system)와 시료용기, 석영 마이크로 천칭으로 되어있다. 단, 마이크로 천칭의 눈금매기기, 부력과 열분자 흐름에 대한 보정등은 이미 본 연구실에서 발표한 논문<sup>25</sup>에 상술한 바 있다. 이에 마이크로천칭의 눈금매기기는 시료의 무게가 달라질 때마다 실시하였으므로 본 논문에는 보정곡선(calibration curve)을 표시하지 않았다.

실험장치를 완전히 갖춘 다음 시료를 시료함에 담고 대기압하에서 100°C에서 1000°C까지 100°C 간격으로 온도를 상승시키면서 부척이 달린 유동현미경을 사용하여 저울의 높이 변화를 읽는다. 이 높이 변화를 저울의 눈금매기기 곡선에 의하여 시료의 무게 증감으로 환산한다. 한편 2×10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> atm 산소압력 범위에서 각 산소압력을 고정시키고 시료의 무게증감을 대기압하에서와 같은 방법으로 측정하여 각 산소압력하에서 무게변화의 온도의존성을 측정한다. 한편 온도를 500~1000°C 범위에서 100°C 간격으로 고정시킨 후 각각의 온도에서 산소압력을 변화시켜 시료의 무게변화의 산소압력의존성을 측정한다.

본 연구에서는 비화학양론적 조성식을 SmO<sub>1.5+x</sub>와 ZrO<sub>2+x</sub>로 표시하여 산소과잉(oxygen excess) 또는 금속결핍(metal deficit)을 나타내었다. 여기서 x는 화학양론적 조성으로 부터의 편차 즉, 비화학양론적 조성을 나타내며 다음 식을 사용하여 시료의 무게변화로 부터 계산할 수 있다.

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 \text{인 경우} \quad x = \frac{\Delta W}{W_s} \cdot \frac{M}{32}$$

$$\text{ZrO}_2 \text{인 경우} \quad x = \frac{\Delta W}{W_s} \cdot \frac{M}{16}$$

여기서 M은 금속산화물들의 분자량, W<sub>s</sub>는 화학양론적 조성일때의 금속산화물의 무게, ΔW는 산소의 흡착과 탈착에 기인되는 산화물들의 무게변화를 나타낸다.

### 3. 실험결과 및 고찰

$\text{SmO}_{1.5+x}$  로 표시되는 비화학양론식의  $x$  값은  $\text{Sm}_2\text{O}_{3+x'}$  로 표시되는 식의  $x'$  값의 절반에 해당한다. 즉  $x = \frac{x'}{2}$ 의 관계가 성립하지만 실제로  $x$ 로 표시하거나  $x'$ 로 표시할 경우 그들의 온도의존성에는 아무런 차이가 없다. 대기압  $1000^\circ\text{C}$ 에서 이산화물의 화학식은  $\text{SmO}_{1.50024}$  또는  $\text{Sm}_2\text{O}_{3.00048}$ 로 비화학양론적 조성식을 쓸 수 있다. 본 연구 범위에서  $x$  값은  $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.4 \times 10^{-5}$  범위에서 변화했고 산소압력이 크면 클수록 또한 온도가 상승할수록  $x$  값이 증가함을 알 수 있다.  $\text{SmO}_{1.5+x}$  계에서  $\log x$  vs.  $1000/T$ 의 도표는 Fig. 1에서 보는 바와같이 Arrhenius plot은 좋은 직선관계를 보인다. 고정된 산소압력하에서 온도를 상승시키면  $x$  값이 증가하는 경향을 보여주고 있으며 변화율은 높은 산소압력일수록 약간 커짐을 알 수 있으며 낮은 산소 압력에서는 거의 변화가 없었다.

이것은  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 가 비화학양론적 조성을 거의 갖지 않는다고 할 수 있다. 또한 이들의 기울기로부터 Table 1에서 보는바와 같이 비화학양론적 조성의 생성엔탈피 또는 과잉산소의 생성엔탈피 ( $\Delta H_f$ )를 계산할 수 있다. 본 실험영역에서  $\Delta H_f$ 는  $2.01 \sim 0.73 \text{kcal/mele}$ 이며  $\Delta H_f$  값은 모두 양의 값을 갖는다. 이것은  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 과잉산소를 생성하는 과정이 흡열과정 (endothermic process)임을 알 수 있으며 그 값들이 작은 것으로 보아 과잉산소의 생성과정이 온도변화에 따라 매우 어렵다는 것을 알 수 있다. 또한 산소압력이 커짐에 따라  $\Delta H_f$  값이 커진다는 것은 산소압력이 커질수록 온도의존성이 커짐을 나타낸다. 주어진 일정한 온도에서  $\log x$  vs.  $\log P_{\text{O}_2}$ 를 도시한 Fig. 3을 보면  $x$  값은 산소압력이 증가하면 따라서 증가한다. 이들의 기울기로부터 구한  $1/n$  값은 Table 3에서 보는 바와같이  $1/40 \sim 1/16.6$  구간에서 변화했다.  $1/n$  값이 매우 작은 것은 산소 압력의존성이 매우 작다는 것을 나타낸다.

$\text{ZrO}_{2+x}$ 로 표시되는 단사정계 지르코늄 산화물 비화학양론적 조성식의  $x$  값은  $0.01514 \sim 0.00128$

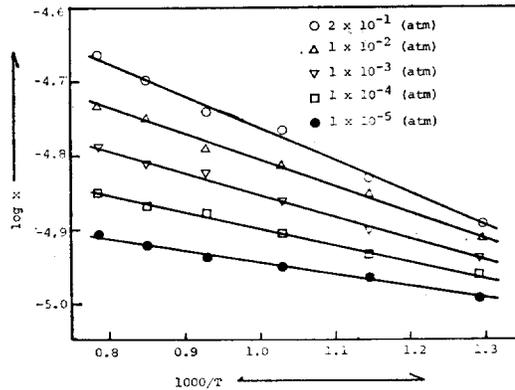


Fig. 1.  $\log x$  vs.  $1000/T$  for  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  under various  $\text{O}_2$  pressures.

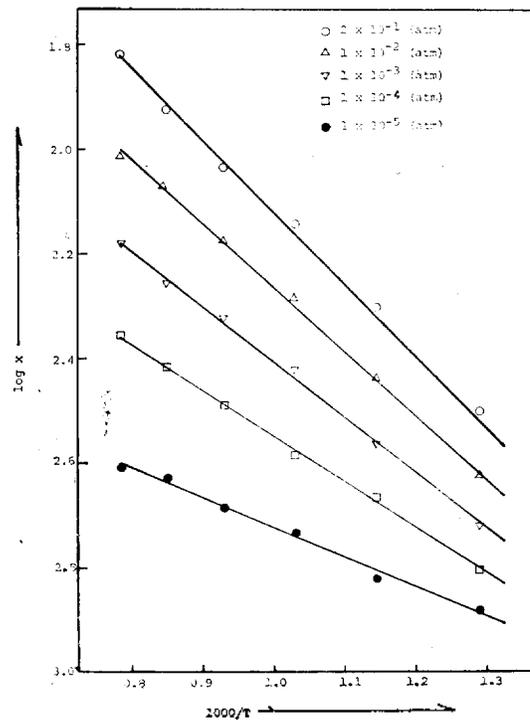


Fig. 2.  $\log x$  vs.  $1000/T$  for  $\text{ZrO}_2$  under various  $\text{O}_2$  pressures.

구간에서 변화했으며 여기서  $x$  값이  $0.00128$  이라면 비화학양론적 조성식은  $\text{ZrO}_{2.00128}$ 로 표시할 수 있다. Fig. 2에서 보여주는  $\log x$  vs.  $1000/T$ 의 도표는 좋은 직선관계를 보여주며 온도가 상승하면  $x$  값이 증가함을 보여주고 있다. 본 실험

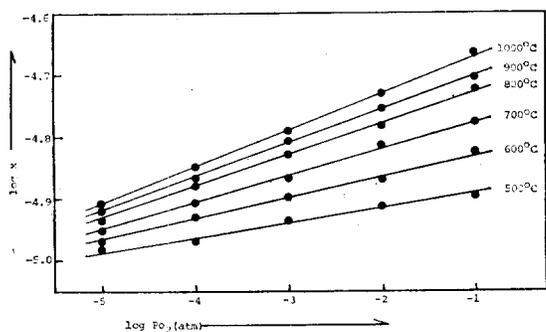


Fig. 3. Log  $x$  vs.  $\log P_{O_2}$  for  $Sm_2O_3$  at various temperatures.

Table 1. Enthalpies of formation of excess oxygen in  $Sm_2O_3$  ( $\Delta H_f$ ) under various oxygen pressures

O <sub>2</sub> pressure (atm)	Enthalpy of formation (kcal/mole)
$2 \times 10^{-1}$	2.01
$1 \times 10^{-2}$	1.65
$1 \times 10^{-3}$	1.37
$1 \times 10^{-4}$	1.01
$1 \times 10^{-5}$	0.73

Table 2. Enthalpies of formation of excess oxygen in  $ZrO_2$  ( $\Delta H_f$ ) under various oxygen pressures

O <sub>2</sub> pressure (atm)	Enthalpy of formation (kcal/mole)
$2 \times 10^{-1}$	6.4
$1 \times 10^{-2}$	5.7
$1 \times 10^{-3}$	4.9
$1 \times 10^{-4}$	3.2
$1 \times 10^{-5}$	2.7

험에서 화학양론적 조성을 가질때의  $x=0$  값은  $\log x$  vs.  $1000/T$ 의 외삽법(extrapolate)에 의하여 구하였으며 이로부터 시료무게의 증가를  $x$  값으로 환산하였다. 이들의 기울기로부터 구한 비화학양론적 조성의 생성엔탈피( $\Delta H_f$ )는 6.4~2.7 kcal/mole 구간의 값을 Table 2에서 보여주고 있으며 산소압력이 커질수록 생성엔탈피가 커짐을 볼 수 있다. 따라서 ZrO<sub>2</sub>의 결함 생성 과정이 흡열반응임을 알 수 있다.  $\log x$  vs.  $\log P_{O_2}$ 를 도시한 Fig.4 또한 직선관계를 보여주며

이로부터 구한 1/n 값은 Table 4에서 보듯이 1/5~1/9.5로 변화했다. 이 값은 온도가 상승함에 따라 증가하며 이는 높은 온도일수록 산소압력의존성이 커짐을 보여준다. 여기서 700°C 이상에서는 약 1/5의 값을 가지고 있으며 그 이하의 온도에서는 감소하였다.

이상에서와 같이 본 연구조건 범위에서는 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>는 p형의 반도체성을 나타내고 있다. 본 연구실에서 발표한<sup>26</sup> Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 log conductivity vs.  $\log P_{O_2}^{1/n}$ 의 1/n 값은 본 실험 구간에서 1/5.3~1/5.2이었다. 이것은 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결함구조는 3개로 이온화된 금속공위모델(fully ionized metal vacancy)로 설명되는데 본 연구에서  $x$  값이 거의 변하지 않은 것은 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 거의 외성(extrinsic behavior)을 나타내지 않음을 알 수 있다. ZrO<sub>2</sub>의 경우는 vest<sup>19</sup> 등이 산소압력의 함수로서 log conductivity의 plot으로부터 구한 1/n 값 1/5과 잘 일치함을 보여주고 있다. 이는 ZrO<sub>2</sub>의 결함구조가 4개로 이온화된 지르코늄공위에 의한 것이라는 것을 잘 나타낸 것이다. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Sm<sup>3+</sup> 공위에 의한 산소 과잉의

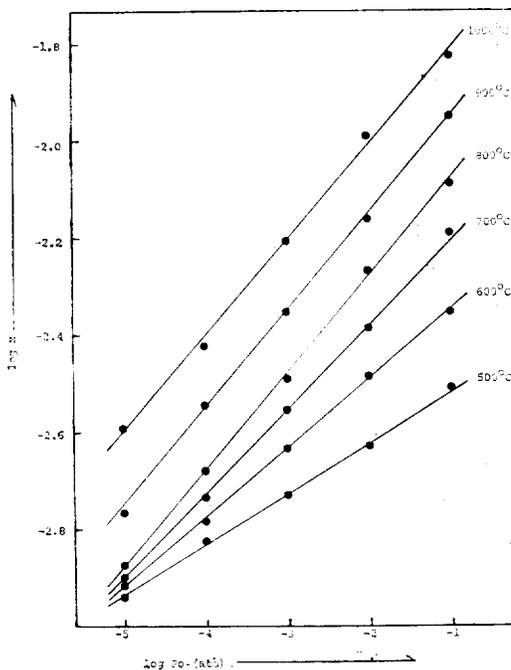


Fig. 4. Log  $x$  vs.  $\log P_{O_2}$  for  $ZrO_2$  at various temperatures.

Table 3.  $1/n$  values of the plots of  $\log x$  vs.  $\log P_{O_2}$  in  $Sm_2O_3$  at various temperatures

Temperature(°C)	$1/n$
500	1/40
600	1/30.1
700	1/23.5
800	1/19
900	1/18.1
1000	1/16.6

Table 4.  $1/n$  values of the plots of  $\log x$  vs.  $\log P_{O_2}$  in  $ZrO_2$  at various temperatures

Temperature(°C)	$1/n$
500	1/5.1
600	1/5.1
700	1/4.9
800	1/5.8
900	1/6.6
1000	1/9.5

비화학양론적 조성을 갖는다.  $ZrO_2$ 는  $Zr^{4+}$  공위에 의한 산소 과잉의 비화학양론적 조성을 가지면서 아울러 산소이온의 이온성 전도성도 일부 포함하는 혼합전도성 메커니즘을 갖는다. 그러나 중성상태의 산화물계에서 이들 결함을 형성할때 전자가 트랩(trap)되며 전자가 빼앗긴 상태의 positive hole을 형성하는 전자성  $p$ -형 반도체(electronic  $p$ -type semiconduction)을 나타낸다.

## 사 사

본 연구는 1984년 기초과학육성 대학연구소 특성화 계획에 따른 연구비의 지원으로 이루어졌으므로 문교부에 대하여 깊은 감사를 드립니다.

## 인 용 문 헌

- U. E. Kuntz and L. Eyring, "Kinetics of high Temperature Process", (W. D. Kingery, ed), p. 50, Wiley, New York, U. S. A., 1959.
- C. D. Wirkus, M. F. Berard, and D. R. Wilder, *J. Am. Cer. Soc.*, **50**, 113 (1967).
- M. F. Berard, D. C. Wirkus, and D. R. Wilder, *J. Am. Cer. Soc.*, **50**, 643 (1968).
- G. V. Subba Rao, S. Ramoda, P. N. Mebrotra, and C. N. amachandra Rao, *J. Sol. State. Chem.*, **2**, 377 (1970).
- H. Breuil, N. Dherbomez, and Y. Wilbert, *C. R. Akad. Sic., Ser. C.*, **274**, 1282 (1972).
- O. A. Mordovin, N. I. Tinofeeva, and L. N. Wrozdova, *IXV. Akad. Nauk USSR, Neorg. Mater.* **3**(1), 187 (1967).
- C. Boulesteix, B. Pardo, P. F. Caro, and M. Gasgnier, *Acta. Crystallogr., Sect. B*, 216 (1971).
- Marc Foex, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **337**, 313 (1965).
- C. Boulesteix, B. Pardo, P. F. Caro, and M. Gasgnier, *Acta. Crystallogr., Sect. B*, 216 (1971).
- V. M. Gold Schmidt, F. Ulrich, and T. Brth, *Skrf. Utg. Norsk. Viedenskapsa Kad. Clso, Mat-Natury HL.* **1**, 117 (1927).
- W. Noddck and H. Walch, *Z. Electrochem.*, **63**, 269 (1959).
- Y. Wilbert, H. Breuil, and N. Dherbomez, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C290* (6), 373 (1975).
- V. B. Tare and H. Schmalzried, *Z. Physic. Chem., N. F.*, **43**, 30 (1964).
- A. D. Neumin, V. B. Balakireva, and S. F. Palguer, *Dokl. Akad. Nauk USSR, Neorg. Mater.*, **10**, 1642 (1974).
- G. V. Samsonov, I. Y. Gilman, and A. F. Andreeva, *IZV. Akad. Nauk USSR. Neorg. Mater.*, **10**, 1645 (1974).
- G. D. Stone, G. R. Weber, and L. Eyring, *Mat. Bur. Stand. Publ.*, **269**, 179 (1969).
- P. Kafstad and D. J. Ruzicka, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 181 (1963).
- G. W. Wolten, *J. Am. Cer. Soc.*, **46**, 418 (1963).
- R. E. Vest, N. M. Tallan, and W. C. Tripp, *J. Am. Cer. Soc.*, **47** (12), 635 (1964).

20. D. L. Douglass and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (7), 671 (1966).
21. F. A. Kröger, *J. Am. Cer. Soc.*, **49** (4), 215 (1966).
22. A. Kumar, D. Rajdav, and D. L. Douglass, *J. Am. Cer. Soc.*, **55** (9), 439 (1972).
23. L. A. McClaine and C. P. Co5pel, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1), 80 (1966).
24. D. K. Smith and C. F. Cline, *J. Am. Cer. Soc.*, **45**, 249 (1962).
25. J. S. Choi and C. H. Yo, *J. Inorg. Chem.*, **13**, 1720 (1974).
26. K. H. Kim, H. J. Won, and J. S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids.*, **43**, 1259 (1984).