

산화란탄-산화카드뮴계의 혼합 결합구조 및 Hole 전도도

金奎弘[†] · 金 墩 · 崔在時
연세대학교 이과대학 화학과
(1987. 3. 13 접수)

Mixed Defect Structure and Hole Conductivity of the System Lanthanum Sesquioxide-Cadmium Oxide

Keu Hong Kim[†], Don Kim, and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received March 13, 1987)

요 약. 0.8mol%의 CdO가 도프된 CdO-La₂O₃계의 전기전도도를 500~900°C 및 10⁻⁷~10⁻¹ atm의 산소분압하에서 측정하였다. 일정한 산소분압하에서 log σ vs. 1/T 도시는 직선관계를 보여주었고 직선의 기울기에서 구한 활성화에너지는 0.97eV이다. 500~900°C 영역에서 log σ vs. log P_{O₂}의 도시결과는 직선 관계를 나타내었으며 전기전도도의 산소분압 의존성은 $\sigma \propto P_{O_2}^{1/4}$ 이다. CdO-La₂O₃계의 결합구조는 V_{La}^{'''}와 V_O의 혼합형으로 사료되며, 전기전도도의 온도 의존성과 산소분압 의존성으로부터 혼합형의 결합구조 반응식을 유도하였으며, CdO-La₂O₃계의 전기전도 메커니즘을 결합구조 반응식으로부터 규명하였다.

ABSTRACT. Electrical conductivity of CdO-La₂O₃ system containing 0.8mol% of CdO was measured from 500 to 900°C at oxygen partial pressures of 10⁻⁷ to 10⁻¹ atm. Plots of log σ vs. 1/T at constant P_{O₂} are found to be linear and the activation energy appears to be 0.97eV. The log σ vs. log P_{O₂} is found to be linear at oxygen pressures of 10⁻⁷ to 10⁻¹ atm and 500~900°C. The conductivity dependence on P_{O₂} at the above temperature range is given by $\sigma \propto P_{O_2}^{1/4}$. The defect structure in this system is believed to be complex, i.e., V_{La}^{'''} and V_O. The interpretations of conductivity dependences on temperature and P_{O₂} are presented and conduction mechanism is proposed to explain the data.

서 론

La₂O₃는 란탄산화물 중에서 가장 안정한 조성을 가진 산화물이다. 이 물질의 반도체성에 관한 연구는 세가지로 대별할 수 있다. 첫째는 p형 반도체라는 주장과 둘째는 n형 반도체라는 주장, 셋째로는 이온성 반도체라는 주장이 있다. 이중 p형 및 n형은 그 어느것이든 전자성 반도체의 성질을 뜻하는 것이며 현재까지 연구된 보고에 따르면 산소압력의 범위에 따라서 결정된다. 이온성 반도체라는 주장은 p형에서 n형으로 전이

될때 산소압력에 무관한 전기전도성이 나타난다. 즉 전기전도성이 산소압력이 증가함에 따라 감소하다가 전기전도 값이 최소값을 나타내는 산소압력범위에서 이온성을 나타내고 산소압력의 증가와 더불어 전기전도도는 증가한다. 산소압력이 이온성 전도도를 나타내는 영역에서 감소함에 따라 전기전도도가 증가하는 영역을 n형의 전자성 전도도, 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 영역을 p형의 전자성 전도도라 말할 수 있다. n형 반도체성을 나타내는 영역에서의 결합구조는 산소결합이며 p형 반도체성을 나타내

는 영역에서는 La 결합으로서 그 결합구조를 대별할 수 있으며 산소 결합의 경우는 이 결합생성에 따라 생성되는 전자가 전기전도에 기여하며 La 결합의 경우는 전자구멍이 전기전도에 기여한다. 이온성 전도도에 관한 연구결과는 상당한 의문점을 가지고 있으나 p 형 반도체성을 나타내는 전자구멍과 n 형 반도체성을 나타내는 전자의 농도가 결합작용의 범칙에 따라 다음과 같이 갈아질 경우에 p 형 및 n 형의 특성이 거의 상실되므로 고체내에 녹아있는 양이온 내지는 음이온의 이동에 따라 전도성이 나타난다.

$$K = p \cdot n$$

이론적인 관점에서 보면 p 와 n 가 완전히 같을 경우 이온성 전도도의 성질을 가질 것으로 기대되나 La_2O_3 의 경우는 상당한 범위의 산소압력 영역에서 이온성을 포함한 n 형 및 p 형 특성이 있다.^{1~4}

순수한 이온성 반도체라는 이론은⁵ 이온성을 띠고 있는 전자성 반도체라고 주장하는 연구결과와는 매우 대조적이며 계속적인 논란을 일으키고 있다. La_2O_3 에서 비화학양론적 조성이 다음과 같을 경우 p - n 전이⁶가 일어나는 것으로 생각된다. 즉 La_2O_x 에서 $2 > x > 1.5$ 인 경우에 p 형^{6,7} 반도체의 특성을 나타내며 $1.5 > x > 1.4$ 인 경우에 n 형^{8~10} 반도체의 특성을 나타낸다.

La_2O_3 에 불순물을 첨가했을 경우에 p 또는 n 형 반도체성이 어떻게 변화하는가를 연구하는 것은 매우 바람직하다. 왜냐하면 La_2O_3 의 반도체성이 p 형 또는 n 형의 어느것도 가능하며 더욱이 이온성 반도체의 성질도 가지고 있기 때문에 결합생성을 용이하게 할 수 있는 불순물의 첨가는 이 물질의 반도체 특성을 조사하는 매우 좋은 방법이 된다.

현재까지 연구된 불순물- La_2O_3 계의 반도체 연구는 괄목할만한 것이 없으며 CaO - La_2O_3 계⁴의 연구에서 산소이온 전도도가 관찰됨을 보고한 바 있다. Etsell 등⁴은 CaO 1 mol%가 La_2O_3 에 dope 되었을 경우 이온성 전도도의 활성화에너지는 17.1 kcal/mol, 16 mol% CaO 가 첨가되었을 경우는 20.3 kcal/mol로 증가된다고 보고한 바

있다. 이들의 연구보고에 따르면 CaO 의 첨가량이 증가함에 따라 활성화에너지는 증가되었으며 CaO 의 도핑이 활성화에너지의 변화로 부터 알 수 있는 바와 같이 La_2O_3 의 점결합 생성에 큰 역할을 한다고 생각된다. 즉 CaO 의 첨가는 조절 원자¹¹로 작용하고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 CdO 가 상당한 온도 및 산소분압 영역에서 Cd 틸새 내지는 산소공위 형성에 기인되는 자유전자의 기여에 의한 반도체성을 가진 산화물로서 금속전도¹¹가 있기 때문에 이 물질을 La_2O_3 에 도핑하여 비교적 열 안정도가 있다고 보고된 온도 및 산소분압 영역에서 CdO - La_2O_3 계의 전기전도도를 측정하여 La_2O_3 의 반도체성을 규명하고자 하였다.

실 험

시료제조 및 분석. 고순도의 Cd 봉(Johnson-Matthey Co.)을 300°C 에서 640h 산화하여 CdO 로 만든 다음 X-선 회절법($\text{Cu } K_\alpha$ radiation)으로 분석하였다. 이와같이 제조한 CdO 분말을 고순도의 La_2O_3 분말(American Potash & Chemical Co., 99.998%)에 0.8 mol% 비율로 혼합한 다음 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 용액에서 ball-milling 하고 200°C 에서 건조하였다. 0.8 mol% CdO - La_2O_3 혼합분말은 2 tons/cm²의 압력하에서 펠렛팅한 다음 900°C 에서 72시간 소결하여 상온으로 냉각하였다. 소결된 펠렛들은 $\text{Cu } K_\alpha$ radiation으로 저속주사하여 미세구조선을 얻었다. X-선 피크들은 CdO - La_2O_3 펠렛이 균일하다는 것을 보였으며 pycnometric 법에 의한 밀도는 5~7%의 동공부피를 나타내었다.

CdO - La_2O_3 계의 크기는 대략 $0.5 \times 0.8 \times 0.2$ cm³이며 표면의 틸새를 제거하기 위하여 연마지로 표면을 다듬질 한 다음 식각하였다. 식각된 시료는 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 용액에서 씻은 다음 건조하였다.

본 실험에서 사용한 전극은 Pt probe이며 일방향 시료에 4개의 구멍을 만든 다음 Pt probe를 시료의 구멍에 접촉시켜 일정한 ohmic contact를 가지도록 보정하였다. 4개의 probe 중 내부 2개는 전위차계(K-4 type, Leeds & Nor-

throp Co.)에 연결하고 외부 2개는 전류계 (Keithley, 610B)에 연결하여 독립적으로 전위차와 전류를 측정하였다. 가변저항기를 사용하여 시료에 흐르는 전류를 $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{A}$ 로 유지하였으며 Leeds & Northrup type E galvanometer ($5 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{mm}$: sensitivity)에 현미경을 설치하여 영점을 읽도록 하였다. 전도도 계산 및 산소 압력조절, 온도조절, 실험장치, 기구들은 전보¹²⁻¹⁴한 바와 같다.

결 과

Fig. 1은 0.8mol% CdO-La₂O₃계의 전기전도도를 $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1} \text{atm}$ 산소분압하에서 온도의 함수로 측정한 값을 plot한 것이다. Fig. 1에서 전기전도도는 온도의 상승과 더불어 증가하였으며 산소분압이 감소함에 따라 감소하였다. 500~1000°C의 온도 영역에서 전기전도도의 온도의존성은 산소분압에 무관하며 같은

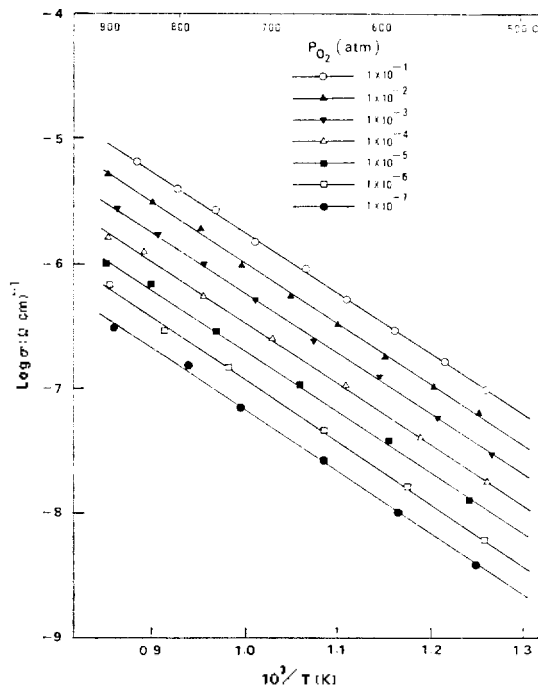


Fig. 1. Electrical conductivity of 0.8mol% CdO-La₂O₃ system as a function of reciprocal absolute temperature at oxygen partial pressure of 1×10^{-7} to $1 \times 10^{-1} \text{atm}$.

직선관계를 보여주고 있다. Fig. 1에서 $\log \sigma$ vs. $1/T$ plot의 기울기 ($\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT}$)에서 구한 활성화에너지, $E_a = 0.97 \text{eV}$ 이다.

Fig. 2는 전기전도도를 500~900°C 범위에서 산소분압의 함수로 도시한 결과이며 전기전도도의 산소분압 의존성은 $\log \sigma$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ 의 slope ($\sigma = K(T)P_{\text{O}_2}^{1/x}$)로부터 $x=4$ 를 얻을 수 있다.

Fig. 3은 700°C 및 900°C에서 La₂O₃ 및 0.8 mol% CdO-La₂O₃계의 전기전도도를 $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1} \text{atm}$ 영역에서 산소분압의 함수로 plot한 것이다. Fig. 3에서 중요한 것은 La₂O₃의 $\log \sigma$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ 의 기울기는 CdO 도핑된 La₂O₃계의 $\log \sigma$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ 의 기울기에 비하여 완만하다. 즉 La₂O₃에서 x 값은 700°C인 경우 $x=5.7$ 이며 900°C에서 $x=5.4$ 이다.

고 찰

전기전도도의 온도 및 산소압력 의존성. Fig. 1에서 0.8mol% CdO-La₂O₃계의 전기전도도는 온도상승에 따라 증가하였으며 산소분압의 증가와 더불어 증가하였다. 이와같은 실험결과는 CdO-La₂O₃계가 전형적인 p-type 반도체를 가지고 있음을 보여준다. CdO-La₂O₃계의 활성화에너지는 $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1} \text{atm}$ 및 500~900°C 영역에서 $E_a = 0.97 \text{eV}$ 이다. 활성화에너지는 Etsell and Flengas⁴가 1mol% CaO-La₂O₃ 고용체에서 얻은 17.1kcal/mol보다 크며 La₂O₃에서 Rudolph¹⁵가 $P_{\text{O}_2} = 10^{-5} \sim 1 \text{atm}$, 1000°C 근처에서 얻은 값, 25~30kcal/mol보다 적다. 활성화에너지로 보면 La₂O₃의 경우에 비하여 CdO-La₂O₃계의 경우 결합생성이 용이한 것으로 판단된다.

Fig. 3에서 CdO-La₂O₃계의 전기전도도는 700~900°C 및 $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1} \text{atm}$ 영역에서 CdO의 도핑에 의하여 감소하였다. 이와같은 결과는 CdO의 결합으로 말미암아 전기전도 운반체의 농도를 감소시킨 결과이다. 즉 Fig. 2에서 P_{O_2} 증가와 더불어 전기전도도가 증가했으므로 CdO-La₂O₃계에서의 산소확산에 기인되는 결합생성이 있을 것으로 예상된다. 산소 확산이 있을 경우 격자에 La 결합이 존재하고

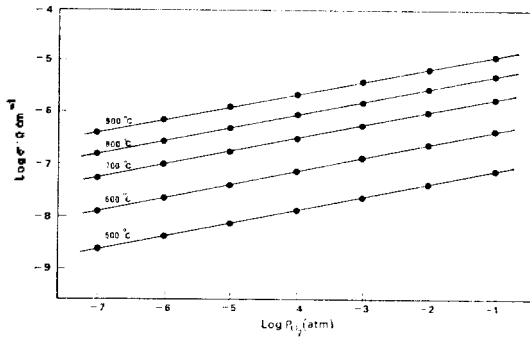
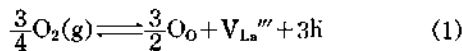


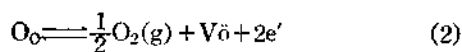
Fig. 2. Conductivity isotherms of 0.8mol% CdO-La₂O₃ system as a function of oxygen partial pressure. The slopes represent the $1/x$ values in the expression for $\sigma = K(T)P_{O_2}^{1/x}$.

La 결함에 의해 전자구멍이 생성될 것으로 예상된다. CdO의 결함은 조절원자법에 의하여 산소공위를 형성할 것이며 산소공위형성에 따라 전자가 생성될 것으로 예상된다. CdO의 결함은 결과적으로 전자 주개 역할을 하므로 본성영역에서 생성되는 La 결함에 의한 전자구멍의 농도를 감소시키므로서 전기전도도는 감소된다고 사료된다. 전자구멍의 생성이나 CdO결함에 기인되는 전자의 생성과정은 다음과 같은 평형으로 나타낼 수 있다.



식 (1)에서 O_O 는 정상자리에 확산된 산소이고, V_{La}''' 는 유효 음전하의 La 공위이며 h 는 전자구멍이다. Fig. 1~3의 데이터는 식 (1)을 만족한다. 즉 Fig. 1~3에서 전기전도도는 P_{O_2} 증가와 더불어 증가되었으므로 식 (1)에서 P_{O_2} 의 증가는 평형을 우측으로 이동시키며 그 결과 전자구멍의 농도가 증가하여 전기전도도는 증가된다. 따라서 La₂O₃-CdO에서 전자구멍이 전기음반체로 사료되며 산소의 확산은 La 공위 (V_{La}''')의 농도를 증가시키므로서 반도체성을 크게 한다.

La₂O₃에 CdO를 dope했을 경우 조절원자법에 따라 격자산소의 농도는 감소될 것이며 격자산소의 변형은 산소공위를 형성하고 산소공위에 전자가 트랩될 수 있다.



식 (2)에서 V_O^\bullet 는 유효양전하의 산소공위이며 e' 는 유효음전하의 전자이다. La₂O₃에 Cd가 결합했을 경우, 평형 (2)에 따라 생성된 e' 은 평형 (1)에 따라 생성된 전자구멍의 농도를 감소시킬 것이다. Fig. 3의 데이터는 평형 (2)를 만족한다. 즉 Fig. 3에서 CdO의 첨가는 전기전도도를 감소하였다. 즉, CdO의 도핑에 따라 평형 (2)는 우측으로 이동하게 되어 e' 농도를 증가시키고 e' 농도의 증가는 평형 (1)에 따라 생성된 h 의 농도를 감소시키므로서 전기전도도는 CdO의 첨가와 더불어 감소한다.

Fig. 2는 0.8mol% CdO-La₂O₃계의 전기전도도를 P_{O_2} 의 함수로 plot한 것이다. Fig. 2에서 전기전도도의 산소분압 의존성은 500~900°C 영역에서 $\frac{1}{4}$ 이다. 전기전도도의 산소분압 의존성이 $\frac{1}{4}$ 이라는 것은 이 온도 영역에서 외성영역이 존재하지 않는다는 사실을 말해준다. 활성화에너지로 보아도 0.97 eV는 외성영역에서의 활성화에너지값¹⁶, $E_a = 0.5eV$ 에 비하여 크며 본성영역에서의 값¹⁶, $E_a = 1.12eV$ 에 비하여 적다. 500~900°C 영역에서 외성영역이 존재할 경우에 평형 (2)는 평형 (1)을 능가하여 전기전도도의 산소분압 의존성은 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$ 과 같고 CdO-La₂O₃계는 n-type 반도체성을 가져야 한다. 즉 평형 (2)에서 평형상수(K_{V_O})는 다음과 같다.

$$K_{V_O} = (V_O^\bullet)n^2P_{O_2}^{1/2}$$

평형 (2)에서 $(V_O^\bullet) = \frac{1}{2}n$ 이므로 K_{V_O} 는 다음과 같다.

$$K_{V_O} = \frac{1}{2}n^3 P_{O_2}^{1/2}$$

이식을 n 에 대하여 풀면 n 는 다음과 같다.

$$n = 2K_{V_O}P_{O_2}^{-1/6}$$

$\sigma = n\mu(t)q$ 에서 $\mu(t)$ 및 q 는 500~900°C 영역에서 일정하므로, 전기전도도의 산소분압 의존성은 다음과 같다.

$$\sigma = 2K_{V_O}\mu(t)P_{O_2}^{1/6} \quad \text{또는} \quad \sigma = K'P_{O_2}^{-1/6}$$

따라서 500~900°C 영역에서 CdO-La₂O₃의

disorder reaction 은 평형(2)가 될 수 없다.

500~900°C 영역에서 CdO-La₂O₃ 계의 disorder reaction 이 평형(1)이라고 가정했을 경우 전기 전도도의 산소분압 의존성은 $\sigma \propto P_{O_2}^{3/16}$ 이어야 한다. 왜냐하면 평형식(1)에서 평형상수 ($K_{V_L''}$) 는 다음과 같다.

$$K_{V_L''} = (V_L''') p^3 P_{O_2}^{-3/4}$$

평형식(1)에서 $(V_L''') = \frac{1}{3} p$ 와 같다. p 는 전자 구멍의 농도를 나타내며 윗식에 대입할 경우 $K_{V_L''}$ 는 다음과 같다.

$$K_{V_L''} = \frac{1}{3} p^4 P_{O_2}^{-3/4}$$

이 식을 p 에 대하여 풀면 다음과 같다.

$$p = 3K_{V_L''}^{1/4} \cdot P_{O_2}^{3/16}$$

$\sigma \propto p$ 이므로 전기전도도의 산소분압 의존성은 다음과 같다.

$$\sigma \propto P_{O_2}^{3/16}$$

Fig. 2에서 전기전도도의 산소분압 의존성은 $\sigma \propto P_{O_2}^{1/4}$ 이므로 평형(1)이 CdO-La₂O₃ 계의 disorder reaction 이 될 수 없다.

Fig. 3은 La₂O₃¹⁶와 0.8mol% CdO-La₂O₃ 계의 전기전도도를 700°C 및 900°C에서 비교한 것으로 La₂O₃의 경우 전기전도도의 산소분압 의존성은 700°C 및 900°C에서 각각 $\frac{1}{5.7}$ 및 $\frac{1}{5.4}$ 과 같다. $\frac{1}{5.7}$ or $\frac{1}{5.4}$ 은 CdO-La₂O₃ 계에서의 $\frac{1}{4}$ 과 다르며 CdO-La₂O₃ 계의 전기전도도가 근본적으로 본성에 의한 것이 아니라는 것을 의미한다. 즉 La₂O₃의 본성영역이 평형(1)에 따라 결정된다면 $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6 \cdot 7-1/5.4}$ 은 이론적인 값, $\sigma \propto P_{O_2}^{3/16}$ 에 매우 근사하다.

서론에서 언급한 바와같이 La₂O₃가 이온성 반도체성을 지닐 경우 전기 전도도는 산소분압에 거의 무관하다. 따라서 700°C 이상의 온도에서 La₂O₃의 전기전도도의 산소분압 의존성이 $\frac{1}{5.33}$ 보다 적은 $\frac{1}{5.7} \sim \frac{1}{5.4}$ 로 나타난 것은 이 온도 영역에서 La₂O₃가 어느정도 이온성을 띠고 있는

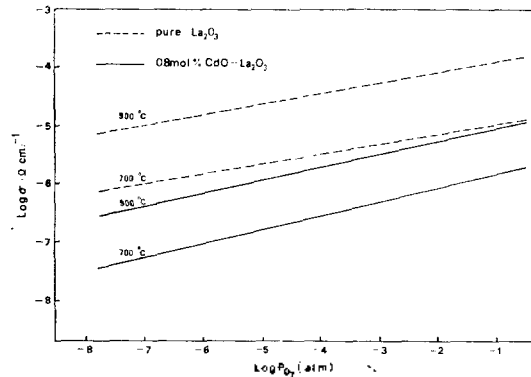
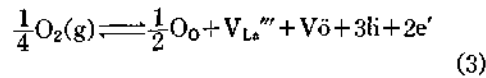


Fig. 3. Comparison of $\frac{1}{x}$ values in the conductivity isotherms of pure and CdO-doped La₂O₃ as a function of P_{O₂}. The slopes yield $\frac{1}{5.7}$ at 700°C and $\frac{1}{5.4}$ at 900°C for pure La₂O₃.

전자구멍 반도체임을 예측케 한다. 그러나 CdO-La₂O₃의 반도체성은 전형적인 불순물조절 반도체로서 평형(1) 및 (2)가 동시에 존재하는 p -형 반도체이다.

결합구조 및 전기전도 메카니즘

평형(1) 및 (2)가 CdO-La₂O₃ 계에서 동시에 존재 할 경우 평형(1) 및 (2)의 합은 다음과 같다.



평형(3)에서 평형상수는 다음과 같다.

$$K' = (V_L''') (V_0) p^3 n^2 P_{O_2}^{-1/4} \quad (4)$$

평형(1) 및 (2)에서 $(V_0) = \frac{1}{2} n$, $(V_L''') = \frac{1}{3} p$ 이므로 식(4)에서 평형상수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} K' &= \frac{1}{3} p \frac{1}{2} n \cdot p^3 \cdot n^2 P_{O_2}^{1/4} \\ &= \frac{1}{6} p^4 \cdot n^3 P_{O_2}^{-1/4} \end{aligned} \quad (5)$$

질량작용법칙에 따라 $n = \frac{K}{p}$ 이므로 식(5)의 평형상수 K' 는 다음과 같다.

$$K' = \frac{1}{6} p^4 \left(\frac{K}{p} \right)^3 P_{O_2}^{-1/4}$$

$$= \frac{1}{6} K^3 \cdot p \text{Po}_2^{-1/4} \quad (6)$$

식(6)에서 p 는 다음과 같다.

$$p = 6K'' \text{Po}_2^{1/4} \quad (7)$$

$\sigma \propto p$ 이므로 전기전도도의 산소분압 의존성은 다음과 같다.

$$\sigma \propto \text{Po}_2^{1/4} \quad (8)$$

식(8)은 Fig. 2의 결과를 만족한다. 따라서 CdO-La₂O₃계의 결합구조는 유효음전하의 La 공위(V_{La}^{'''}), 유효음전하의 전자(e[']), 유효양전하의 전자구멍(h[']) 및 유효양전하의 산소공위(V_O['])의 복합체이다. Disorder reaction은 평형(3)과 같고 근본적으로 La₂O₃는 비교적 산소확산이 용이하게 일어나는 p-type 반도체임이 분명하다.

전기전도 메카니즘은 낮은원자가의 Cd이 높은 원자가의 격자에 결합하므로써 조절원자가 일어나고 조절원자에 의하여 La에 결합하고 있는 격자산소가 변형하므로써 산소공위를 형성하고 산소공위에 전자가 트랩되어 있다.

500~900°C의 온도영역에서 산소가 확산되면 격자 La의 결합생성이 일어나고 그 결과 La 공위는 전자받개로 작용하여 전자구멍이 생성된다. 산소공위에 트랩되어 있는 전자는 500~900°C에서 활성화되어 자유전자로서 전자구멍과 상호 작용할때 전자구멍의 이동에 의하여 전기전도가 이루어 진다고 사료된다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사한다. 본 연구결과의 분석을 위하여 협조해 주신 한국에너지연구소의 강영환 박사께 감사한다.

인 용 문 헌

1. W. Noddack, H. Walch, and W. Dobner, *Z. Physik. Chem.*, **211**, 180 (1959).
2. W. Noddack and H. Walch, *Z. Electrochem.*, **63**, 269 (1959).
3. G. V. Antoshin, Kh. M. Minachev, and R. V. Dmitriev, *Izv. Acad. Nauk. SSSR., Ser. Khim.*, **8**, 1864 (1967).
4. T. H. Etsell and S. N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 771 (1969).
5. V. B. Trae and H. Schmalzried, *Z. Physik. Chem. N.F.*, **43**, 30 (1964).
6. C. N. R. Rao and G. B. Subba Rao, *Proc. Symp. Matter. Sci. Res. Int.* 1325 (1970).
7. G. V. Subba Rao, S. Ramda, P. N. Mehrota and C. N. Ramachandra Rao, *J. Solid State Chem.*, **2**, 377 (1970).
8. H. J. Borchardt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 711 (1964).
9. J. A. Haefling, F. A. Schmidt, and O. N. Carlson, *J. Less-Common Metals*, **7**, 433 (1964).
10. A. E. Miller and A. H. Daane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1955 (1965).
11. J. S. Choi, Y. H. Kang, and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2208 (1977).
12. J. S. Choi, H. Y. Lee, and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2430 (1973).
13. J. S. Choi and K. H. Kim, *ibid.*, **80**, 666 (1976).
14. K. H. Kim, H. S. Han, and J. S. Choi, *ibid.*, **83**, 1286 (1979); **85**, 2447 (1981).
15. J. Rudolph, *Z. Naturforsch.*, **14a**, 727 (1959).
16. J. S. Choi, K. H. Kim, and C. Y. Choi, *J. Nat. Sci. Res. Inst.*, **5**, 47 (1980).