

산화란타넘의 이온 및 전자전도도

金奎弘[†] · 姜昌權 · 李宗桓 · 崔在時
연세대학교 이과대학 화학과
(1987. 4. 27 접수)

Mixed Ionic and Electronic Conductivity of Lanthanum Sesquioxide

Keu Hong Kim[†], Chang Kwon Kang, Jong Hwan Lee, and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received April 27, 1987)

요 약. 600~1050 °C 와 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^2$ torr 에서 고순도의 La_2O_3 의 전기전도도가 연구되었다. 결합구조 및 반도체형이 온도 및 산소분압의 함수로 연구되었으며 위의 온도 및 산소압력의 영역에서 La_2O_3 의 전도도값은 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3} (\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ 로 나타났다. 전기전도도의 산소압력의존성은 700 °C 에서 5.7, 1,000 °C 에서 5.3이며 700 °C 이하의 낮은 온도영역에서는 9~14 의 값을 나타내었다. 온도 감소에 따른 n 값의 증가는 $\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도가 단순한 전도메카니즘을 나타내지 않는다는 사실을 보여준다. 낮은 산소압력에서 전기운반체는 금속공위가 아니라 산소이온이다. 또한 낮은 온도영역에서 전기전도는 이온성을 띄며 높은 온도영역에서는 전자전도성을 나타낸다.

ABSTRACT. The electrical conductivity of highly pure polycrystalline sample of La_2O_3 has been measured at temperatures from 600 °C to 1,050 °C and oxygen pressure range of 1×10^{-6} torr to 1×10^2 torr. The defect structure and semiconductor type are investigated by measuring the temperature and oxygen pressure dependences of electrical conductivity. Sintered La_2O_3 exhibits the electrical conductivities in the range of 1×10^{-9} to $1 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ under the above oxygen pressures. The oxygen pressure dependences on electrical conductivity are characterized by 5.3 at 1,000 °C and 5.7 at 700 °C and more higher values of 9~14 below 700 °C. The increase in n value with decreasing temperature indicates that a simple conduction mechanism does not exist in this material. The conduction carriers are not metal vacancy but oxygen ion at lower pressures. The conduction data indicate a significant ionic conduction at lower temperatures and electronic conduction at higher temperatures.

서 론

전기전도성에 관한 가장 중요한 인자는 전기 전도운반체가 전자, 이온 또는 결합구조에 기인 되는 운반체가 있으나 주로 전자인 경우는 전자성 반도체, 이온인 경우는 이온성 반도체로 구분된다. La_2O_3 에서 Rao *et al.*¹ 및 Ramda² 등의 연구보고에 의하면 LaO_x 의 x 값이 1.5~2.0의 조성을 갖는 경우는 p 형 반도체로서 전자성 반

도성을 나타낸다. 이와는 반대로 Borchardt³, Haefling *et al.*⁴ 및 Miller *et al.*⁵ 등의 연구결과에 따르면 x 값이 1.4~1.5인 경우 n 형 반도체의 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 또 다른 중요한 연구결과로서 La_2O_3 는 순수한 전자성 반도체라는 이론적 고찰이 Neumin *et al.*⁶ 및 Samsonov *et al.*⁷ 등에 의하여 밝혀졌으며 순수한 이온성 전도체라는 이론이 Tare and Schmalzried⁸에 의하여 보고되어 있다. 이들의 연구결과에 의

하면 La_2O_3 는 전자성 또는 이온성 반도체중의 어느것에 해당되는 것으로 사료되기 쉬우나 이온성을 가진 전자성 반도체라는 연구결과⁹⁻¹²도 보고되어 있으므로 많은 논란이 야기된다. 따라서 La_2O_3 는 많은 연구자들의 연구대상이 되어 왔으며 아직도 이 물질의 전기전도 메카니즘이 완전한 체계를 이룬 상태가 못되는 형편이다. 이와같은 점에 관점을 두어 본 연구자들은 이 물질의 전기전도성을 여러가지 인자를 도입하여 연구하고자 한다. 본 연구자들이 도입한 인자와 다른 연구자들이 도입한 인자를 비교하기 위하여 몇가지 중요한 연구결과를 명시하고자 한다.

Noddack *et al.*^{10,11} 등은 600~1,300°C의 넓은 온도영역에서 2-probe법을 사용하여 순도 99.95%의 La_2O_3 의 전기전도도를 측정하여 이 물질이 전자성 전도도를 가지는 반도체임을 밝혔다. 그러나 이들은 La_2O_3 가 약간의 이온성을 띠고 있다는 중요한 사실을 밝히지 않았다. 여기서 명시해야할 점은 이들이 전기전도도 측정에 있어서 1 atm의 대기압하에서 행하였으므로 전기전도 메카니즘을 완전히 규명할 수 없었으며 La_2O_3 의 반도체형을 밝히지 못하였다. Ramda *et al.*² 등도 Noddack 등과 비슷한 연구결과를 얻었으나 특이한 것은 전기전도성이 La_2O_3 의 조성에 따라 p 에서 n 형으로, n 에서 p 형으로 전이된다는 사실을 밝혔으며 전자의 hopping 메카니즘을 제시하였다. 본 연구에서는 La_2O_3 의 정확한 결합구조와 결합형을 결정함과 아울러 파잉의 산소나 금속이 격자점에서 빈자리 자리를 형성하는지 또는 틈새형으로 존재하는지를 알아보고 산소압력의 변화에 의한 데이타로부터 전기전도 메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

시료제조 및 분석, American Potash & Chemical Co.의 La_2O_3 분말(순도99.998%)을 600°C에서 6시간 진공 중에서 열처리한 다음 막자사발에서 잘 갈은후 펠렛으로 만들었다. 펠렛을 1,000°C에서 40시간 가열한 다음 상온으로 급냉하였다. 펠렛은 연마지(Nikken 800-Cw)로 닦아서 0.1×0.8×0.5cm³의 크기로 제작하여 그

표면에 일정한 간격으로 4개의 구멍을 만든 다음 백금선으로 4개의 probe를 제작할 수 있게 하였다. Pycrometric 법에 의한 밀도의 측정치(5.89g/cm³)는 대략 10%의 pore space가 있음을 보여주었다. La_2O_3 가루를 X-ray 회절법에 의하여 Peak를 얻은 결과 A형의 구조(hexagonal system)로서 펠렛을 제조하는 과정에서 시료가 오염되지 않았으며 단일상의 순수한 물질임을 확인하였다.

전도도 측정, 전도도 측정시 사용한 산소는 KClO_3 (Merck Co)를 열분해하여 얻은 것을 CaCl_2 및 P_2O_5 에 통과, 수분을 제거한 것으로 압력의 측정은 manometer, McLeod gauge 및 Pirani gauge를 각각 사용하였다. ECGF-20A Oil diffusion pump를 써서 고진공을 얻었으며 고온은 Si 봉을 발열체로 하는 전기로를 사용하여 얻고 Pt 13% Pt-Rh 열전대에 연결된 온도계로 읽었다. 본 실험에서 사용한 전극은 비활성 백금 전극으로서 끝이 뾰족하게 깎여 있어 시료표면의 구멍에 들어가 잘 접촉하게 하였다. 즉 전극과 시료가 잘 접촉되어 일정한 ohmic contact를 유지할 수 있게 하였으며 열팽창에 의한 파열을 막기 위하여 백금선을 spring type으로 고안하였다. 4개의 probe 중에 내부 2개는 전위차계(K-4type)에 연결하고 외부의 2개는 전류계(610B type)에 연결하여 독립적으로 전위차와 전류를 측정하였다. 가변저항기를 사용하여 시료에 흐르는 전류를 10⁻⁷~10⁻⁴ 암페어로 유지하였다. 전위차 측정시 전위차계의 데이타는 Leed & Northrup type E galvanometer (Sensitivity=5×10⁻³μA/mm)를 사용하였으며 전기로부터 야기되는 전장 또는 자장의 변화에 따른 noise는 stainless pipe로 접지시켰다. 전도도 값의 계산은 전주 사이의 거리 S와 first probe edge에서 edge까지의 거리 L의 비, L/S가 2이상이 되게 하여 $\sigma = \frac{1}{2\pi S} \cdot \frac{I}{V}$ ¹³에 전위차와 전류값을 대입하여 계산하였다.

실 험 결 과

전기전도도의 온도의존성, 본 연구에서 설정한 산소압력은 10⁻⁶~10² torr로서 15~25°C 간격

으로 650 °C에서 1,050 °C까지 온도를 변화하면서 전기전도도를 측정하였다. 전기전도도(σ)의 온도의존성은 다음과 같은 관계식으로 주어진다.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/KT} \quad (1)$$

식 (1)에 대수를 취하여 정리하면 식 (2)와 같다.

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - E_a/2.303KT \quad (2)$$

식 (2)에서 $\log \sigma$ 를 $1/T$ 에 대하여 도시하면 전기전도도의 온도의존성을 알 수 있는바 그 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 전기전도도는 산소압력이 증가함에 따라 증가하였으며 일정한 산소압력하에서 온도의 증가에 따라 증가하였으나 온도의존성이 큰 영역과 작은 영역으로 나타난 것이 특징이다.

두 영역에서 계산한 활성화에너지는 Table 1과 같은 바, 두 영역에서의 전도도 메카니즘이 다르다는 것을 보여준다.

전기전도도의 산소압력 의존성, 전기전도도의 산소압력의존성에 관한 관계식은 다음과 같다.

$$\sigma = K(T) PO_2^{1/n} \quad (3)$$

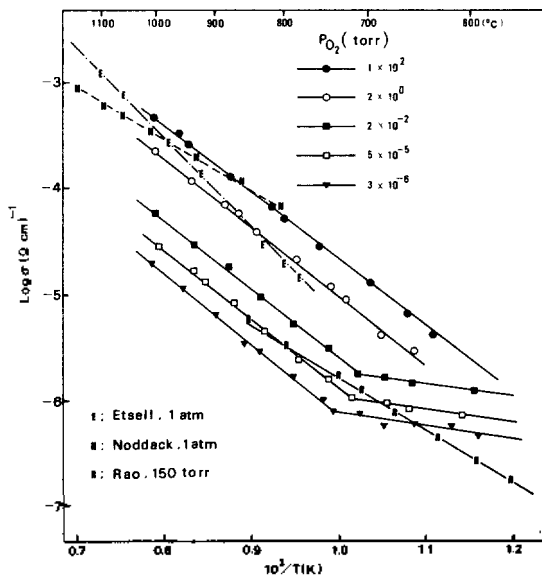


Fig. 1. Log conductivity vs. $10^3/T$ K for La_2O_3 under various oxygen pressures.

Table 1. Activation Energies for Conductivity of La_2O_3 at Various Oxygen Pressures

| Lanthanon | PO_2 (torr) | Activation Energy (Kcal/mole) | |
|-----------|-----------------|-------------------------------|-------------------|
| | | Low Temp. Region | High Temp. Region |
| La_2O_3 | 1.0×10 | | 27.8 |
| | 2.0×10 | 10.0 | 28.0 |
| | 2.0×10 | 10.3 | 28.5 |
| | 5.0×10 | 11.5 | 29.1 |
| | 3.0×10 | 12.2 | 29.9 |

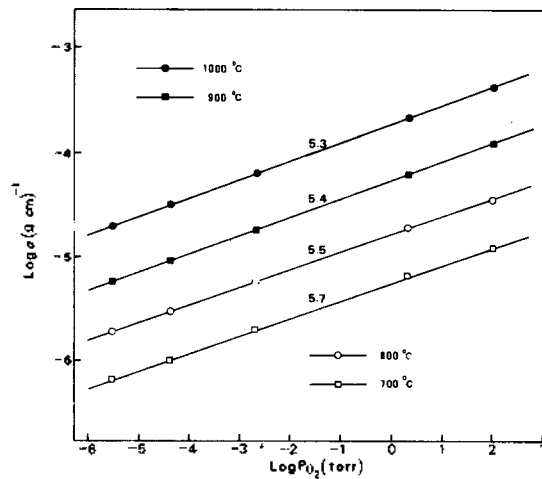


Fig. 2. Log conductivity vs. $\log PO_2$ for La_2O_3 at various temperatures.

식 (3)의 양변에 대수를 취하면 식 (4)와 같다.

$$\log \sigma = \log K(T) + \frac{1}{n} \log PO_2 \quad (4)$$

식 (4)에서 $\log \sigma$ 를 $\log PO_2$ 에 대하여 도시하여 그 기울기로 부터 n 값을 찾을 수 있다. Fig. 2는 고온영역에서 전기전도도의 산소압력의존성을 나타내며 그 기울기는 $\frac{1}{5.3} \sim \frac{1}{5.7}$ 의 값을 보여준다. 즉 고온에서 저온으로 갈수록 산소압력 의존성이 떨어짐을 보여준다.

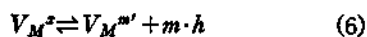
고 찰

금속산화물의 전기전도 메카니즘. 금속산화물의 전도도 과정은 전하를 띠고 있는 원자결합의

이동에 의하여 기인되는 경우가 있다. 이온성 결합을 하고 있는 화합물과 d band 를 갖고 있는 반도체가 이에 속한다. 이온성 반도체의 전도과정은 이웃하는 격자점들의 교환, 결정내에 생성된 공위의 이동 및 틱새형 원자나 이온들의 이동에 기인된다. 이웃하는 원자들의 교환에 의한 전도과정은 서로 다른 전하를 갖는 이온들의 교환이 일어나므로 반발력이 존재하여 어렵다¹⁵. 그러나 결정성 고체에서는 여러 종류의 원자결합이나 전자결합이 존재하여 이들이 결정내에 생성된 공위를 통하여 확산되는 경우가 많다. 또한 결정의 틱새로 이온이나 원자가 hopping 하여 확산될 수도 있다. 또다른 메카니즘으로 틱새에 존재하는 원자가 격자점으로 이동하여 격자점에 존재하는 원자를 틱새형 위치로 밀어내는 경우도 있다. 이상에서 언급한 확산은 크게 volume diffusion 또는 bulk diffusion 이라 하고 결정내에 존재하는 결함의 농도에 비례하게 된다. 이와같이 확산은 결합농도에 직접 비례하기 때문에 온도, 조성 등의 조건에 따라 그 메카니즘의 우열이 결정된다. 금속산화물에서의 비화학량론은 산소압력에 크게 좌우되며, 비화학량론적 결합은 산소분자와의 상호작용에 의하여 생성된다고 볼 수 있다. 금속이 결핍된 산화물에서는 금속공위가 주된 결함이 되며 La_2O_3 와 같은 형에 대하여 disorder defect reaction 은 다음과 같다.



Disorder reaction (5)에 따라 새로운 양이온과 음이온자리(anion site)의 쌍이 결정내에 생성된다. 식 (5)에서 V_M^{\bullet} 는 금속공위로서 그 이웃에 양의 전하 또는 전자구멍(h)에 직접 영향을 주어 이들을 여기(excite)시키게 되고 결정내에서 이동하게 되며, 식 (6)에 따라 음의 유효전하를 띠게 된다.

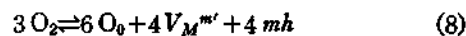


한편, 결정의 틱새에 있는 산소원자나 이온때문에 금속결합이 나타날 때는 산소와 산화물간에 반응을 통하여 중성의 틱새형 산소가 생성되

는 수도 있다. 즉



식 (7)에서 O_i^{\bullet} 는 중성의 틱새형산소를 나타내며 식 (7)과 같은 disorder reaction 이 일어날 때 결정에서 새로운 격자가 생성되지 않고 중성의 틱새형 산소원자가 이온화를 통하여 전자구멍과 음의 유효 전하를 가진 이온으로 된다. 따라서 결합의 농도변화는 온도와 산소압력에 좌우되며 산소압력이 증가함에 따라 과잉의 산소를 흡착하는 경우는 그 산화물이 p형으로 되고 산소분자의 방출이나 해리 등이 일어날 경우는 n형 반도체성을 갖게 된다. Kröger¹⁶ 방법을 쓰면 결합농도를 산소압력의 함수로 나타낼 수 있고 주된 결합의 가능한 결합이 산소압력에 어떠한 방법으로 의존되는가를 예측할 수 있다. 즉 thermal disorder가 주요 결합이 될때는 화학양론적인 조성에 따르고 열에너지에 의하여 산화 환원이 일어나고 이로 인하여 생성되는 결합은 화학양론적인 조성에서 많이 벗어나므로 산소압력의 존성에 따라야 한다. 산소압력 의존도는 주로 근사적 방법으로 얻을 수 있는데 첫째로 전자구멍은 중성의 금속공위의 이온화를 생성하며 식 (5)에 식 (6)의 관계를 대입하면 식 (8)을 얻을 수 있다.



식 (8)에서 m 은 이온화의 정도를 나타내며 정수의 값을 갖는다. 전자구멍은 다음과 같이 틱새형 산소의 이온화로서도 생성 가능하다.



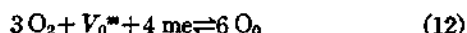
식 (9)로부터 화학양론적인 조성에 가까운 농도를 가질 경우 전자구멍의 농도(p)는 다음과 같다.

$$p \propto P_{\text{O}_2}^{1/2m} \quad (10)$$

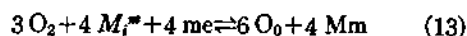
그러나 화학양론적인 조성에서 많이 벗어나는 경우는

$$p \propto P_{\text{O}_2}^{1/2(m+1)} \quad (11)$$

와 같고 산소가 틸새형으로 존재하면 산소압력의존도는 1/2, 1/4, 1/6 등이 된다. 전자의 유리과정은 다음과 같은 결합반응에 의하여 생성되는 산소공위와 산소공위의 이온화과정에서 이루어질 수 있다.



식 (12)에서는 산소공위의 이온화 정도를 나타내며 정수의 값을 가진다. 전자는 결합구조상 틸새형 금속의 생성과정에서도 유리될 수 있으며 다음과 같은 결합반응으로 나타낼 수 있다.



식 (13)에서는 틸새형 금속의 이온화 정도를 나타내며 금속원자의 특성에 따라 결정된다. 전자구멍의 생성과 전자의 유리과정은 산소압력의존성에 대하여 이론적으로 고찰하면 다음과 같다. 첫째로 중성의 금속공위의 이온화에 의한 전자구멍의 생성시 전자구멍의 농도 p 는 산소압력에 대하여

$$p \propto PO_2^{3/4m}$$

또는

$$p \propto PO_2^{3/4(m+1)}$$

과 같다.

둘째로 틸새형 산소의 이온화에 의하여 생성되는 경우는

$$p \propto PO_2^{1/m}$$

또는

$$p \propto PO_2^{1/2(m+1)}$$

과 같다.

셋째로 산소공위의 이온화 과정에서 전자가 유리되는 경우 전자의 농도를 n 이라하면 산소압력의존성은

$$n \propto PO_2^{-3/4m}$$

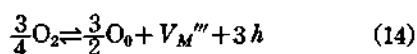
또는

$$n \propto PO_2^{-3/4(m+1)}$$

과 같고 틸새형 금속의 생성에 따라 유리되는 경우도 산소압력 의존도는 산소공위의 경우와 같다. 즉 전자가 유리되는 경우 산소압력 의존도는 $-3/4, -3/8, -3/12, \dots$ 등이다.

전기전도도의 온도의존성 및 산소압력의존성.

Fig. 1에 따르면 전기전도도의 온도의존성은 고온영역과 저온영역으로 나타난다. 즉 700°C를 전후하여 온도의존성이 큰 고온영역과 온도의존성이 적은 저온영역이 나타나는데 두 영역에서 전기전도 메카니즘이 다른 것으로 사료된다. 그림 2에서 전기전도도의 산소압력 의존성은 고온영역에서 1/5.3~1/5.7이다. 고온영역에서의 전기전도성은 산소압력이 증가함에 따라 전기전도도가 증가했으며 산소압력 의존성이 온도가 증가함에 따라 약간씩 증가한 것으로 보아 순수한 전자성 전도를 가지지 않는다는 것을 알 수 있다. 고온영역에서의 활성화에너지는 결합(defect) 생성에 필요한 에너지와 이온성을 함유하는 전도체의 이동에 필요한 에너지를 포함하고 있기 때문인 것으로 사료된다. 산소압력 의존성으로 볼때 고온으로 갈수록 그 의존성이 커지는 것은 고온으로 갈수록 전자성반도체의 특성을 가지며 저온영역에서는 이온성 반도체의 특성이 존재함을 예측할 수 있다. 본 연구에서 얻은 활성화 에너지 값들은 Noddack^{26,27} 및 Rao^{1,2} 등이 얻은 활성화 에너지 값보다 큰데 이것은 이들이 사용한 시료의 순도(99.95%)에 비하여 본 연구에서 사용한 La₂O₃의 순도(99.998%)가 높기 때문이며 시료의 열처리과정에서 압력과 온도의 차로 인한 것으로 사료된다. 이와같은 주장을 뒷받침해주는 실험적 증거는 Sazonov¹⁷의 연구결과를 들 수 있다. 300~400°C의 온도에서 Sazonov는 산소화산 실험으로 촉매활성에 큰 영향을 주는 것으로 보고하고 있다. 전기전도도의 산소압력 의존성으로부터 합리적인 전기전도 메카니즘을 규명하고자 한다. 산소분자가 p 형의 La₂O₃ 결정내에 확산되어 금속이온공위를 생성하고 전자구멍이 이들의 이온화로 생성된다고 가정하면 다음과 같은 disorder reaction을 얻을 수 있다.



식 (14)의 평형상수는 다음과 같다.

$$K = (V_M^{m+}) P^{3/4} PO_2^{-3/4} \quad (15)$$

식 (15)에서 산소격자의 농도가 일정하게 유지되고 단위활동도를 가질 경우 질량 작용법칙

에 따라 전자구멍 농도의 산소압력 의존성은 다음과 같다.

$$p \propto P_{O_2}^{3/16} \quad (16)$$

식 (16)에 따르면 전기전도도의 산소압력의존성은 이론적으로 $n = \frac{1}{5.33}$ 을 얻게 되는데 이 값은 실험치와 잘 일치된다. 따라서 La_2O_3 는 중성의 금속공위 (V_M^*)가 700°C 이상의 온도에서 안정한 3가의 이온화된 공위로 작용하여 이 공위가 이온화하는 과정에서 전자를 생성하여 전기전도에 기여한다고 사료된다. 이와 같은 결과분석은 이온성 반도체의 주장을 고집한 Tare⁸의 결과와 상반되며 Noddack^{2,27} 및 Rao^{1,2}가 주장하는 전자성 반도체와 잘 일치된다. 그러나 Etsell¹² 등이 La_2O_3 의 전기전도성이 순수한 전자성이며 산소압력의존도가 $n=1/4$ 이라는 주장과는 상이하다. 즉 본 연구결과에 따르면 $n = \frac{1}{5.3} \sim \frac{1}{5.7}$ 으로서 이론적인 값, $n = \frac{1}{5.33}$ 과 완전히 일치하지 않는 것은 저온영역에서 Etsell¹²이 주장한 순수한 전자성반도성을 가지지 않으며 이온성 반도체성을 가지기 때문이다. 따라서 700°C~1,000°C 영역에서 La_2O_3 는 이온성을 가진 전자성 반도체임을 확신한다. Eyring¹⁸의 보고에 따르면 La_2O_3 에서 산소의 이동은 400°C에서도 매우 큰 것으로 나타나 있다. 즉 탄탄축 산화물은 저온에서 다른 금속산화물과 달리 산소의 이동도가 크고 금속원자의 이동도는 매우 적은 것으로 알려져 있다.^{19~24}

본 연구결과에서 고온영역보다 저온영역에서 산소압력 의존성이 크게 떨어지는 것은 열적으로 생성된 이온들의 이동에 의하여 전기전도성을 가지며 산소압력이 증가하더라도 높은 온도가 되어야 충분히 금속공위가 이온화를 통하여 전기전도성에 기여할 수 있기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 사용한 La_2O_3 는 비화학양론으로 볼 때 금속결핍, 즉 산소과잉인 반도체로서 일그러진 형석형 구조를 가진 것으로 사료된다. 형석형구조를 MO_6 coordination cube를 갖는 산화물이라 간주할 때 C-type 구조를 갖는 경우는 금속이온에 대하여 산소가 6-fold coordination 되어 있다. 즉 MO_6V_2 로서 V는 빈

Table 2. $1/n$ Values Obtained from the Eq. $\log \sigma = 1/n \log P_{O_2} + \text{const}$ for Sesquioxides of Lanthanides

| Lanthanone | Temperature(°C) | $1/n$ |
|------------|-----------------|-------|
| La_2O_3 | 700 | 1/5.7 |
| | 800 | 1/5.5 |
| | 900 | 1/5.4 |
| | 1000 | 1/5.3 |

격자자리에 해당된다. 이와같은 구조가 합리적일 경우 일부의 격자점에서는 산소가 비어 있는 공위로 존재할 가능성이 크다. 따라서 격자점에 있는 산화이온이 이들 산소공위를 통하여 확산될 수 있으며 이에 따라 전기전도성을 갖게 된다고 본다. 이와같이 산소공위를 통하여 이온이 확산되는 경우 활성화에너지는 본 연구에서 얻은 것보다 큰 것으로 나타나야 하는데 적은 값을 가지는 것은 Fröhlich²⁵가 주장하는 polaron 모델로 잘 설명된다. 즉 최트류산화물은 전도대 폭이 적고 금속공위근처에 결합되어 있는 산소이온들이 편극화되어 있으며 결정내에 존재하는 소수의 산소결함으로 인하여 산화된 이온이 이동하기 쉽고 이들이 이동하는데 필요한 에너지를 감소시키게 되므로 산소이온이 쉽게 공위를 따라 hopping 하므로써 전기전도성을 갖는 것으로 알려져 있다. 고온영역에서는 저온영역보다 전자성 전도도의 성질이 크며 고온영역에서 이온성을 띤 전자전도도, 저온영역에서는 이온성 전도도를 나타낸다.

사 사

본 연구는 대학연구소 특성화 계획에 따른 문교부 연구비의 지원에 의하여 이루어 졌으며 문교부에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. C. N. R. Rao and G. B. Subba Rao, *Proc. Symp. Matter. Sci. Res. 1st*, 1325 (1970).
2. G. V. Subba Rao, S. Ramda, P. N. Methrotra, and C. N. Ramachandra Rao, *J. Solid State Chem.*, 2, 377 (1970).
3. H. J. Borchardt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 711 (1964).

4. J. A. Haefling, F. A. Schmidt and O. N. Carlson, *J. Less-Common Metals*, 7433 (1964).
5. A. E. Miller and A. H. Daane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1955 (1965).
6. A. D. Neuimin, V. B. Balakireva, and S. F. Palguez, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 19, 1645 (1974).
7. G. V. Samsonov, I. Y. Gilman and A. F. Andreeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 10, 1645 (1974).
8. V. B. Tare and H. Schmalzried, *Z. Physik. Chem. N. F.*, 43, 30 (1964).
9. G. V. Antoshin, Kh. M. Minachev, and R. V. Dmitriev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 8, 1864 (1967).
10. W. Noddack and H. Walch, *Z. Electrochem.*, 63, 269 (1959).
11. W. Noddack, H. Walch, and W. Dobner, *Z. Physik. Chem.*, 211, 180 (1959).
12. T. H. Etsell and S. N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 771 (1969).
13. L. B. Valdes, *Proc. IRE*, 42, 420 (1954).
14. F. S. Brugner and R. N. Blumenthal, *J. Am. Cer. Soc.*, 54, 57 (1971).
15. P. G. Schewmon, "Diffusion in Solids" McGraw-Hill, New York, N. Y. 1963, p. 43.
16. F. A. Kröger and H. J. Vink, "Solid State Physics-Advances in Research and Applications" Vol. 3, Academic Press, New York, 1956, p. 588.
17. L. A. Sazonov and G. N. Mitrofanova (Inst. Katal Novosibirsk, USSR). *Kinet. Katal.*, 13, 789 (1972).
18. L. Eyring and B. Holmberg, "Nonstoichiometric Compounds," (R. Ward, ed.) Am. Chem. Soc. Washington, D. C. 1963, p. 46.
19. U. E. Kuntz and L. Eyring, "Kinetics of high Temperature Processes", (W. D. Kingery, ed), Wiley, New York. 1959, p. 50.
20. C. P., Wirkus, M. F. Berard, and D. R. Wilder, *J. Am. Cer. Soc.* 50, 113 (1967).
21. M. F. Berard, D. C. Wirkus, and D. R. Wilder, *J. Am. Cer. Soc.* 51, 643 (1968).
22. K. M. Minachev and G. V. Antoshin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 161, 122 (1965).
23. K. M. Minachev and G. V. Antoshin, *Probl. Kinet. Katal. Akad. Nauk, SSSR*, 12, 159 (1968).
24. G. D. Stone, G. R. Weber, and L. Eyring, *Nat. Bur. Stand. (US) Spec. Publ.* No. 296, 179 (1967).
25. H. Faohlich, "Polarons and Excitons", (C. G. Kuper and G. C. Whitfield, eds.), Plenum Press, New York, 1962, p. 12.