

외성영역에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ 계의 전도띠 모델

金奎弘¹ · 尹錫虎 · 權永植 · 崔在時
연세대학교 이과대학 화학과
(1987. 4. 13 접수)

Conduction Band Model of the System $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ at Extrinsic Region

Keu Hong Kim¹, Seok Ho Yun, Young Sik Kwon and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received April 13, 1987)

요약. 2.5 및 5.0mol% Cd로 도프된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도를 300~900°C의 온도 및 $10^{-7}\sim 10^{-1}$ atm의 산소분압에서 각각 측정하였다. $\log \sigma$ 를 $1/T$ 에 대하여 도시한 결과, 산소분압이 5×10^{-2} atm보다 높은 영역에서 외성전도도가 나타났다. 5.0mol% Cd로 도프된 시료의 경우, 550°C의 온도에서 전이점이 나타났으며 활성화에너지는 본성영역에서 1.34eV, 외성영역에서 0.5eV이다. 외성영역은 산소분압이 5×10^{-2} atm보다 낮은 경우, 본성영역으로 전환되었다. 따라서 산소분압이 5×10^{-2} atm보다 낮은 경우 Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도는 불순물 첨가효과에 관계없이 본성을 나타낸다. 본성에서의 결함구조는 Fe^{2+} 틸새이며 외성영역에서는 산소공위이다. 전기전도도 메커니즘이 두 영역에서 각각 제시되었으며 외성영역에서 전도띠 모델이 제안되었다.

ABSTRACT. The electrical conductivities of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ containing 2.5 and 5.0mol% of cadmium were measured from 300 to 900°C under oxygen pressures of 10^{-7} to 10^{-1} atmosphere. Plots of $\log \sigma$ vs. $10^3/T$ show the extrinsic conductivity at oxygen pressure higher than 5×10^{-2} atm. The transition points appear at about 550°C and the activation energies are 1.34 eV for the intrinsic region and 0.50 eV for the extrinsic region on 5mol% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The extrinsic conductivity disappears at oxygen partial pressures lower than 5×10^{-2} atm, and the intrinsic conductivity predominates. The electrical conductivities decrease with increasing mol% of cadmium doped. The predominant defect of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ doped with Cd is believed to be Fe^{2+} interstitial for the intrinsic, however, oxygen vacancy predominates for the extrinsic region. The electrical conduction mechanisms are proposed and the conduction band model is suggested for the extrinsic region.

서 론

산화철은 NaCl-structure의 FeO (Wüstite), spinel-structure의 Fe_3O_4 (Magnetite) 및 corundum-structure의 Fe_2O_3 (Hematite)가 있다. FeO 와 Fe_3O_4 는 금속이 결핍된 산화물로서 $\text{Fe}_{1-y}\text{O}^{1-7}$

및 $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4^{8,9}$ 로 표시된다. 이와는 대조적으로 Fe_2O_3 의 비화학양론에 관한 획기적인 연구보고는 되어 있지 않다. 1961년 Salmon⁹의 연구보고에 따르면 1000~1500°C 온도에서 Fe_2O_3 는 산소 결핍이며 점결함은 주로 산소공위 또는 틸새형 철이온이라고 제안한 바 있다. Fe_{1-y}O 의 전기전

도도 연구¹⁰⁻¹²에 의하면 Wüstite의 전기전도도 메카니즘은 전자도약이며 전기전도도는 octahedral 위치에 있는 Fe 이가 이온 및 Fe 삼가이온의 농도에 비례한다. 특히 Seltzer and Hed¹¹는 복체결합 모델을 제안하였다. 즉 전하운반체가 octahedral 위치에 trap 되어 있는 경우(Fe''_{Fe})와 trap 되어 있지 않은 경우(Fe_{Fe})에 전자의 이동도는 상당히 다르며 도약에 필요한 활성화 에너지의 기여도는 크게 증가된다. 전자도약에 필요한 활성화 에너지는 실험적으로 결정된 값에 의하면 대략 0.06eV¹³ - 0.2eV¹⁴이다. Fe_{1-y}O는 Cr 또는 Ti와 같은 불순물로 도핑되었을 경우 전기전도도가 감소되는 것으로 보고¹⁵ 되어 있다.

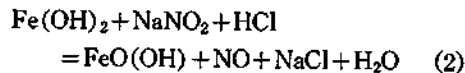
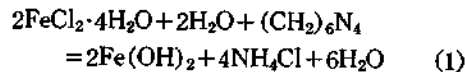
Wagner and Koch¹⁶ 및 Samokhyalov and Rustamov¹⁷의 연구에 따르면 magnetite는 상온에서 125(ohm-cm)⁻¹ 정도의 매우 높은 전기전도도를 나타낸다. 전기전도도는 온도증가와 더불어 증가되며 활성화에너지는 0.1-0.2eV이다. 활성화에너지에 의하면 이 물질의 전기전도 메카니즘은 각기 다른 전하를 가지고 있는 Fe 원자 사이로 전자가 도약하므로서 전기를 운반하는 것으로 알려져 있다. Fe₃O₄의 반도체성의 특징은 고온영역에서 비화합양분의 증가(Fe_{3-y}O₄)와 더불어 전기전도도가 감소되는 것인데 이와같은 성질은 Fe²⁺와 Fe³⁺의 상대적 변화에 기인되는 것으로 풀이되고 있다. 결론적으로 Wüstite나 magnetite의 전기전도 메카니즘은 small polaron hopping model이며 결합구조는 전형적인 Fe 이온이다. 그러나 hematite의 경우는 현재까지 결정적인 전기전도 메카니즘이 보고되어 있지 않으며 많은 논란이 있다. 이와같은 논란은 Fe₂O₃가 시료 처리과정에 따라 p-n type의 전이가 가능하고 산소압력^{13,16}의 영향을 크게 받지 않는 산화물이기 때문이다.

현재까지 보고되어 있는 연구결과^{13,16}에 따르면 intrinsic electronic equilibrium이 비화합양론적 조정이나 불순물 조절, 즉 extrinsic electronic equilibrium 보다 더욱 중요한 것으로 받아들여지고 있다. 본 연구에서는 α -Fe₂O₃가 불순물도핑에 의하여 그 반도체성이 조절될 수 있는가를 검토하고 이 자성반도체의 전기전도 메카

니즘을 근본적으로 규명하여 자성반도체의 개발에 기여하고자 한다.

실 험

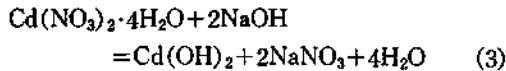
Pure α -Fe₂O₃ 다결정. FeCl₂·4H₂O(extra pure reagent) 20g 을 300ml 증류수에 용해한 다음 걸러내었다. hexamethylene tetraamine((CH₂)₆N₄, extra pure reagent) 28g 을 증류수 160ml 에 용해한 다음 걸러내었다. 위에서 얻은 FeCl₂·4H₂O 를 (CH₂)₆N₄ 용액에 가하여 Fe(OH)₂를 침전시켰다. NaNO₂(extra pure reagent) 79g 을 증류수에 용해하여 NaNO₂ 용액을 만든 다음 위에서 얻은 Fe(OH)₂와 60°C에서 3시간정도 저어주면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 침전물을 거른후 따뜻한 물로 6~7회 세척하고 전기오븐에서 건조하였다. 이와같은 방법으로 γ -FeO(OH)를 얻을 수 있었다. 반응식은 다음과 같다.



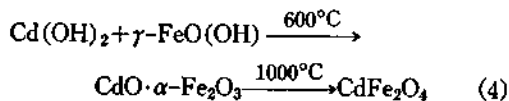
식(2)에서 FeO(OH)가 γ 형임을 다음과 같은 방법으로 확인하였다. 침전물인 FeO(OH) 일정량을 취한 다음 X-ray diffraction technique에 의하여 상을 확인한 결과 ASTM 카드에서 FeO(OH)가 γ 형임을 알 수 있었다. γ -FeO(OH)를 350°C에서 6시간동안 가열한 후 실온으로 냉각하여 γ -Fe₂O₃를 제조하였다. γ -Fe₂O₃는 쉽게 X-ray diffraction pattern으로 확인할 수 있었다. γ 형 Fe₂O₃를 660°C에서 15시간 소결하여 상온으로 냉각함으로써 적갈색의 가루를 생성할 수 있었다. 적갈색의 가루를 X-ray 법으로 분석하여 α -Fe₂O₃를 확인하였다.

Cd-doped α -Fe₂O₃ Pellet. Cd(NO₃)₂·4H₂O(extra pure reagent) 25.3g 을 증류수 200ml 에 용해하였다. NaOH(extra pure reagent) 6.56g 을 증류수 200ml 에 용해하여 0.082M 용액을 만든다음 이 용액을 125°C에서 Cd(NO₃)₂ 용액에 넣어 약 30분동안 반응시킨후 침전을 걸러내었다. 거른 침전을 따뜻한 물로 6~7회 세척한 후

60°C에서 건조하였다. 반응식은 다음과 같다.



식(3)에서 얻은 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 는 X-ray diffraction pattern으로 확인하였다. 균일성을 확인하기 위하여 250°C에서 3시간동안 가열한 후 갈색의 CdO 를 상온에서 얻었다. CdO 를 X-ray diffraction으로 분석하여 상을 확인하였다. 위에서 제조한 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 와 $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ 를 다음 반응에서 생성물이 각각 2.5mole% 및 5.0mole% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 되도록 칭량하여 증류수에 혼합한 후 48시간동안 교반하면서 두 가루를 균일하게 분산시킨 후 걸러낸 혼합물을 건조하여 600°C에서 1시간 가열한 후 다시 1000°C에서 1시간동안 소결하였다. 반응식은 다음과 같다.



식(4)에 따라 얻은 CdFe_2O_4 를 펠렛으로 각각 만든 다음 700°C에서 6시간동안 소결하였다. CdFe_2O_4 제조과정에서 Cd의 증기압이 대단히 크기 때문에 Cd의 도핑상태를 정확히 확인하기 위하여 AAS법으로 분석한 결과 Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 Cd의 도핑상태는 각각 2.5mol% 및 5.0mol%이었다.

전기전도도 측정. 전기전도도 측정에 알맞은 시료의 크기, 시료의 표면처리 및 접촉법 등은 문헌¹⁸⁻²⁰에 보고된 것과 동일하다. 본 연구에서 사용한 전기전도도 측정기기 및 측정방법은 이미 발표된 문헌¹⁸⁻²⁰에서 기술한 바와 같다.

실험 결과

Fig. 1은 300~900°C 온도범위와 10^{-7} ~ 10^{-1} atm의 산소분압에서 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2.5mol% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 5.0mol% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 시료에 대하여 각각 측정된 전기전도도 값을 5×10^{-2} atm의 산소분압에서 온도의 함수로 도시한 것이다. Fig. 1에서 2.5mol% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 5.0mol% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 시료는 $\text{P}_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-2}$ atm에서 외성영역이 뚜렷이 나타

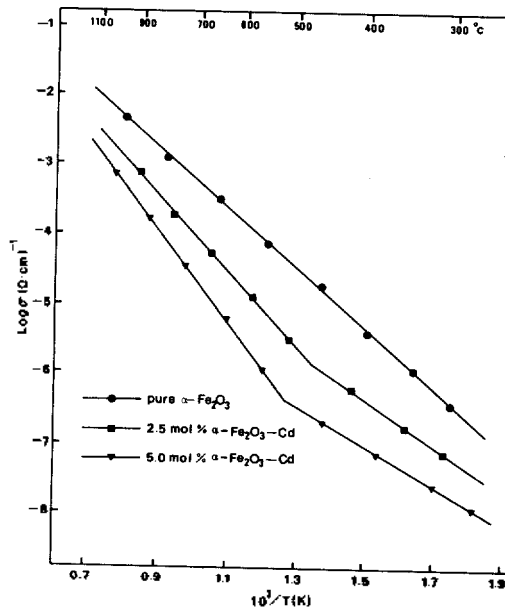


Fig. 1. Electrical conductivities of pure and Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a function of reciprocal absolute temperature at constant oxygen partial pressure of 5×10^{-2} atm.

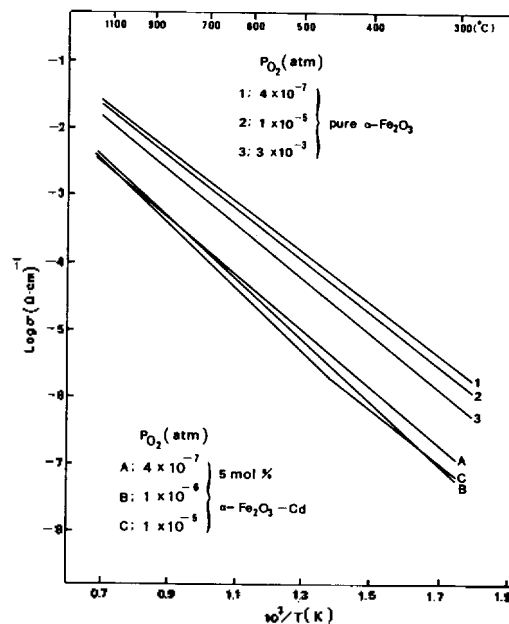


Fig. 2. Intrinsic behavior of electrical conductivities of 5mol% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at oxygen partial pressure of 10^{-7} to 10^{-5} atm.

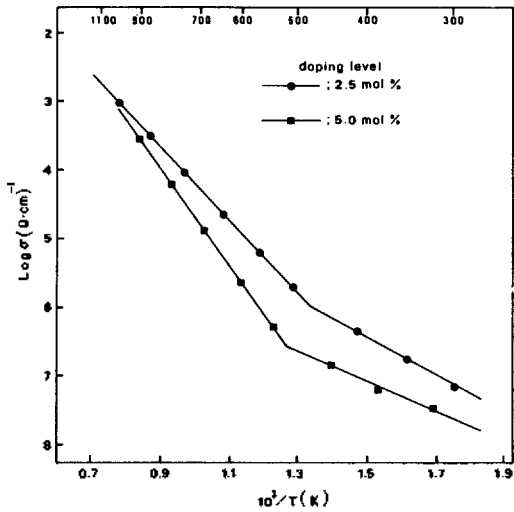


Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity of Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at constant oxygen partial pressure of 2×10^{-1} atm.

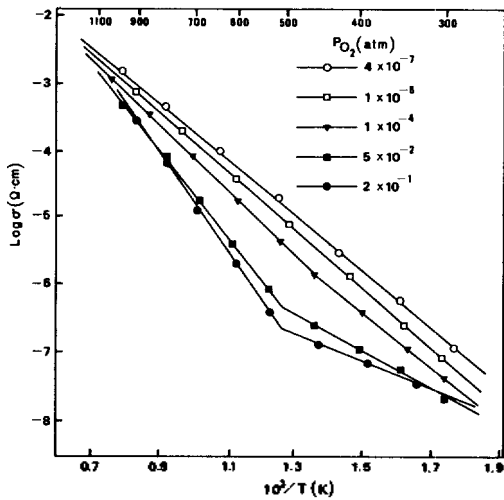


Fig. 4. Conductivity isobars of 5mol% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a function of reciprocal absolute temperature.

다. 그러나 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 시료는 같은 산소분압에서 외성영역이 없다. $P_{O_2} = 5 \times 10^{-2}$ atm 에서 $\log \sigma$ vs. $10^3/T$ 의 기울기로 부터 얻은 활성화에너지는 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 1.06 eV, 5.0mol% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 본성영역에서 1.34eV, 외

성에서 0.50eV 이다. 2.5mol% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ 는 본성에서 1.16eV, 외성에서 0.70eV 이다. 활성화에너지 (E_a) 값의 크기에서 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 $E_a = 1.06$ eV 는 Tanhauser¹³ 및 Morin²¹의 1.07eV 및 1.17eV 와 잘 일치된다.

Fig. 2 는 $P_{O_2} = 3 \times 10^{-3}$, $P_{O_2} = 1 \times 10^{-5}$ 및 $P_{O_2} = 4 \times 10^{-7}$ atm 에서 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 시료에 대한 $\log \sigma$ vs. $1/T$ 및 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-5}$, $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$ 및 $P_{O_2} = 4 \times 10^{-7}$ atm 에서 5.0mol% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ 시료에 대한 $\log \sigma$ vs. $1/T$ plot 이다.

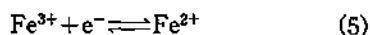
Fig. 2 에서 보는 바와같이 전기전도도의 온도 의존성은, $P_{O_2} = 10^{-5} \sim 10^{-7}$ atm 에서, Cd 도핑에 관계없이 두 시료가 같다. 다시 말해서 낮은 산소압력에서 외성영역이 소멸되어 Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 전형적인 본성전도도를 나타낸다. 본성전도도는 Fig. 2 에서 보는 바와같이 300~900°C 온도범위에서 두 시료가 공히 전기전도도의 산소압력의존성이 없다. Fig. 3 은 2×10^{-1} atm 의 산소분압에서 2.5mol% 및 5.0mol% Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도를 온도의 함수로 도시한 것이다. $\log \sigma$ vs. $1/T$ plot 에서 전기전도도는 외성영역에서 도핑량이 증가함에 따라 감소하며 본성영역에서 온도가 증가함에 따라 같은 전기전도도 값을 나타낸다. Fig. 4 는 5.0mol% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ 의 전기전도도 값을 $P_{O_2} = 10^{-1} \sim 10^{-7}$ atm 의 영역에서 온도함수로 도시한 것인데 $\log \sigma$ vs. $1/T$ plot 에서 $P_{O_2} \geq 10^{-2}$ atm 영역에서 외성영역이 뚜렷하며 $P_{O_2} < 10^{-2}$ atm 영역에서 본성영역이 뚜렷하다. 즉 낮은 산소압력에서 외성영역은 소멸되어 전형적인 본성전도도를 나타낸다. Fig. 1 및 2 에서 보는바와 같이 일정한 산소분압하에서 전기전도도는 Cd의 첨가량이 증가함에 따라 감소된다.

고 찰

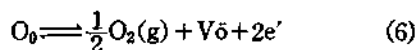
Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전기전도 메카니즘

순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도는 Fig. 2 에서 보는 바와같이 산소분압에 무관하고 전형적인 본성전도도이다. 활성화에너지 1.06eV 는 Tanhauser¹³ 및 Morin²¹의 1.07 및 1.17eV 와 일치한다. 본성에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 CO 로 처리한 시료

의 전기전도도^{22, 23}가 Pco의 증가와 더불어 증가된다는 사실은 산소공위의 형성에 따른 운반체의 농도증가를 나타낸다. 즉 Pco의 증가에 따라 Fe³⁺의 격자환원이 일어날 경우 식(5)에 따라 운반체의 농도는 감소되어야 한다. 그러나 본성에서 식(5)에 따라 Fe³⁺의 환산^{24~26}이 일어날 경우 격자산소의 환산²⁷이 동시에 일어난다.



격자산소의 환산에 기인되는 빈격자 자리생성은 다음과 같은 disorder에 의하여 운반체 농도가 증가할 것이다.



식(6)에서 e'는 운반체이며 유효음전하전자이고, V₀는 유효양전하산소 빈격자자리이다. 식(6)은 전자주계 준위를 형성하는 disorder이며 빈격자자리에 trap되어 있는 전자의 이동에 필요한 활성화에너지는 0.1~0.2eV^{28, 29}로 알려져 있다. 본성영역에서 1.06eV는 Fe 이온의 환산과 산소빈격자자리 생성에 기여되는 활성화 에너지와 주계준위에서 운반체가 이동하는데 소요되는 에너지의 합으로 간주된다. 만일 Fe³⁺ 이온의 환산이 순수한 α-Fe₂O₃의 전기전도 메카니즘일 경우 Fe³⁺의 환산은 근본적으로 주계전자의 재결합에 기여하므로 식(5)에 따라 전기전도도는 온도상승과 더불어 감소되어야 한다. 그러나 Fig. 1~4에 의하면 전기전도도는 온도상승과 더불어 모든 산소분압 영역에서 증가하였다. 따라서 Fe³⁺ion의 환원과정이 순수한 α-Fe₂O₃의 전도 메카니즘이라고 말할 수 없고 Fe³⁺ 틸새가 주된 결함일 수 없다. 따라서 식(5)에 따라 산소빈격자자리가 형성될 때 격자 Fe 이온의 환산^{24~26}은 용이하다. 이같은 사실을 뒷받침해주는 연구결과로서는 Kingery²⁷의 산소 환산속도로서 알 수 있다. Kingery²⁷의 보고에 따르면 산소 자체환산속도는 Fe ion의 자체환산속도와 거의같은 값을 나타낸다. 따라서 격자산소의 빈격자자리형성은 전자주계이며 격자 Fe 이온의 환산이 전자 받게 될 때 Fe³⁺ ion의 환원과정의 증가는 산소 빈격자자리생성을 용이하게 하여 식(5)와 식(6)에

서 운반체의 농도는 증가하게 된다. 결론적으로 순수한 α-Fe₂O₃의 전기전도 메카니즘은 식(6)과 같은 disorder에 따라 전자 주계준위에 형성되고 식(5)와 같은 disorder에 따라 전자 받계 준위가 형성되며 주계-받계의 재결합에 의하여 전기전도가 이루어진다고 사료된다.

이상과 같은 실험결과와 분석을 기초로 하여 Cd-doped α-Fe₂O₃의 전도메카니즘을 분석하면 다음과 같다. Fig. 1에서 보는 바와같이 Cd-doped α-Fe₂O₃에서 비화학량론적 조성이 형성될 수 있는 불순물의 도핑준위는 2.5mol% 이상이다. 왜냐하면 2.5mol%와 5.0mol%의 경우 외성영역이 나타나며 외성영역이 소멸되는 온도와 산소압력은 대략 T=550°C와 P_{O₂}=5×10⁻² atm이다. 외성에서 활성화에너지 0.50eV는 불순물 도핑에 의한 α-Fe₂O₃: Cd의 생성과정에서 α-Fe₂O₃의 격자산소 빈격자자리가 형성되고 빈격자자리에 trap되어 있는 운반체의 이동에너지가 대단히 작기 때문이다. 55°C 이상의 온도에서 외성영역이 소멸되는 것은 Fe 이온의 환산에 따라 산소빈격자자리의 형성이 시작되기 때문이다. 따라서 본성영역에서 활성화에너지는 1.06eV로서 대단히 크다. 따라서 외성영역에서의 전기전도도 메카니즘은 근본적으로 Cd-doping에 기인되는 전자주계의 생성과 주계준위에서 전자의 이동으로 사료된다.

α-Fe₂O₃: Cd의 본성영역에서의 전기전도도 메카니즘은 Fig. 1 및 2에서 보는바와 같이 Fe 이온의 환산에 따라 새로운 주계준위의 생성이 이루어진다. 즉 식(5)와 식(6)의 평형이 동시에 우측으로 진행된다. Fig. 1~3에서 Cd-doping 준위가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하였다. 전기전도도의 감소현상은 원자가조절원리에 의하여 Cd-doping에 따라 주계준위에 생성된 전자의 농도를 감소시킨다. 다시말해서 Cd은 Cd²⁺로 안정하고 Fe³⁺에 치환되어 격자 Fe³⁺ 이온의 환원과정을 감소시킨다. 즉, 식(5)와 같은 과정이 일어날 때 식(6)이 일어남으로써 전자주계가 형성되는데 1mol의 Fe³⁺ 이온이 환원될 때 2mol의 전도전자가 생성된다. Fe³⁺ 이온자리에 도핑된 Cd²⁺의 농도가 증가됨에 따라 Fe³⁺ 이온의 환

산이 감소되어 식(6)에 따라 생성되는 전도전자의 농도가 감소된다.

결론적으로 자성반도체인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 낮은 원자가 및 높은 원자가의 양이온의 도핑에 의하여 반도체성을 조절할 수 있다고 사료된다.

외성영역에서 Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전도띠 모델

외성영역에서의 활성화에너지는 0.50eV 로서 주계준위와 전도띠간의 에너지차 0.1~0.2eV^{28,29}에 비하여 크다. 따라서 외성영역에서의 전하운반체는 자유전자가 아니다. 즉 0.50eV 는 주계준위와 전도띠간의 에너지차, 0.1~0.2eV 와 편재전자의 이동에 필요한 에너지(0.4~0.3eV)의 합으로 사료된다. Wustite 와 magnetite 의 경우 0.06~0.22eV^{11~13} 및 0.1~0.2eV^{13,16,17}의 활성화에너지로서 이 두 반도체의 전도모형을 도약과정^{11~13,16,17}으로 제한한 것은 Pecker²⁸ 및 Dunlap²⁹의 자유전자모델과 상치한다. 본 연구에서 0.5eV 의 활성화에너지는 주계준위에 생성된 자유전자가 Fe 이온에 편재화 됨으로써 편재화된 전자가 이동에 기여하는 에너지가 있기 때문이다. 따라서 외성영역에서의 띠모델은 polaron hopping 이다. polaron hopping 모델은 다음과 같이 형성된다. Cation 에 편재화된 전자가 polaron 상태로 부터 여기되어 전도띠로 이동될 수도 있다. 전자는 열활성에 의하여 도약할수 있고 한 polaron 상태로 부터 이웃 상태로 도약한다. 이때 다른 에너지 상태들이 겹쳐서 polaron 띠를 형성한다고 본다. 전자는 열활성에 의하여 편재화로 부터 벗어나서 자유전자로서 polaron 띠를 통하여 운동한다. 결론적으로 Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전도도는 외성영역에서 polaron 띠를 형성한다고 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 산학협동 재단의 연구바 지원에 의하여 연구된 연구결과 중의 일부로서 본 연구진은 산학협동 재단에 심심한 감사말 드리는 바이다.

인용문헌

1. G. B. Barbi, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 2912 (1964).
2. Vallet and P. Raccach, *Mem. Sci. Rev. Met.*, **62**, 1 (1965).
3. P. Vallet, *C. r. hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris*, **261**, 4396 (1966).
4. B. Swaroop and J. B. Wagner, *Trans AIME*, **239**, 215 (1967).
5. I. Bransky and A. Z. Hed, *J. Am. Cer. Soc.*, **57**, 231 (1968).
6. H. G. Sockel and H. Schmalzried, *Bed. Bunsengesellschaft*, **72**, 747 (1968).
7. B. E. F. Ferder and F. D. Riley, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 793 (1969).
8. J. Smiltens, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4877 (1957).
9. O. N. Salmon, *J. Phys. Chem.*, **65**, 550 (1961).
10. I. Bransky and D. S. Tannhauser, *Trans. AIME*, **239**, 75 (1967).
11. M. S. Seltzer and A. Z. Hed, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 815 (1970).
12. D. Neuschütz and N. Towhidi, *Archiv. Eisenhittenwesen*, **41**, 303 (1970).
13. D. S. Tannhauser, *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 25 (1962).
14. I. Bransky and D. S. Tannhauser, *Physica*, **37**, 547 (1967).
15. H. Flood and D. G. Hill, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **61**, 18 (1957).
16. C. Wagner and E. Koch, *Z. Phys. Chem.*, 1332, 439 (1936).
17. A. A. Samokhvalov and A. G. Rustamov, *Sov. Phys. Solidstate*, **7**, 961 (1965).
18. J. S. Choi, H. Y. Lee and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2430 (1973).
19. J. S. Choi and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **80**, 666 (1976).
20. J. S. Choi, Y. H. Kang and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2208 (1977).
21. F. J. Morin, *Phys. Rev.*, **93**, 1195 (1954).
22. K. H. Kim and J. S. Choi, "Electrical Conductivity of Pure and Ni-doped α -Ferric Oxide", *J. Phys. Chem. Solids*, in press (1987).
23. K. H. Kim, H. S. Han and J. S. Choi, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1286 (1979).
24. R. Lindner, *Arkiv Kemi*, **4**, 381 (1952).
25. V. I. Izvekov, N. S. Gorbunov, and A. A. Babad-Zakhrapin, *Fix. Metal Metalloved*, **14**, 195 (1962).
26. R. L. Coble *J. Am. Cer. Soc.*, **41**, 55 (1958).
27. W. D. Kingery, D. C. Hill, and R. P. Nelson,

- J. Am. Cer. Soc.*, 43, 473(1960).
28. J.H. Becker and W.R. Hosler, *Phys. Rev.*, 137, 1872 (1965).
29. W.C. Dunlap, Jr., "An Introduction to Semi-conductors", Wiley, New York, N.Y., 1957.