

## 산화니오브의 비화학양론

呂鐵柱<sup>†</sup> · 盧權善 · 李成柱 · 金奎弘 · 吳應珠\*

연세대학교 이과대학 화학과

\*명지대학교 이과대학 화학과

(1991. 2. 7 접수)

## Nonstoichiometry of the Niobium Oxide

Chul Hyun Yo<sup>†</sup>, Kwon Sun Roh, Sung Joo Lee, Keu Hong Kim, and Eung Ju Oh\*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Chemistry, Myongji University, Yong In 449-800, Korea

(Received February 7, 1991)

**요 약.** 비화학양론적 화합물  $NbO_x$ 의  $x$ 값과 전기 전도도를  $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5}$  atm의 산소 압력 범위와,  $700 \sim 1100^\circ C$ 의 온도 범위에서 측정하였다.  $1 \times 10^{-2}$  atm 이상의 산소 압력 범위에서  $NbO_x$ 는 화학양론적인 조성인  $Nb_2O_5$ 를 갖는다.  $x$ 값은  $1 \times 10^{-3}$  atm 이하의 산소 압력 범위와  $700 \sim 1100^\circ C$ 의 온도 범위에서 2.48491 ~ 2.49900 이었다. 그 조건에서  $NbO_{2.50000-x}$ 에서  $x'$ 의 생성 엔탈피( $\Delta H_f$ )는 15.98에서 17.26 kcal/mol로 증가하였으며, 산화물의 전기 전도도는  $10^{-4}$ 에서  $10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$ 까지 변화하였다. 전기 전도도( $\sigma$ )의 활성화 에너지는 약 1.7 eV이고 산소 압력 의존성(또는  $1/n$ 값)은  $-1/4$ 이다.  $x$ 값,  $\sigma$ 값 및 열역학적 data로부터 산화물의 비화학양론적 전도 메커니즘을 논의하였다.

**ABSTRACT.** The  $x$  values and electrical conductivity of the nonstoichiometric compound  $NbO_x$  have been measured in a temperature range  $700^\circ C$  to  $1100^\circ C$  under oxygen partial pressure of  $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5}$  atm. The  $NbO_x$  is a stoichiometrical compound of  $Nb_2O_5$  under oxygen partial pressure higher than  $1.0 \times 10^{-2}$  atm at the above temperature range. The  $x$  values were found to vary between 2.48491 and 2.49900 in a temperature range  $700^\circ C$  to  $1100^\circ C$  under oxygen partial pressure lower than  $1 \times 10^{-3}$  atm. The enthalpy of the formation for  $x'$  in  $NbO_{2.50000-x}$  ( $\Delta H_f$ ) increased of 15.98 to 17.26 kcal/mol under the conditions. The electrical conductivity ( $\sigma$ ) of the oxide varied from  $10^{-4}$  to  $10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  in the above conditions. The activation energy for the conduction was about 1.7 eV. The oxygen pressure dependency of the conductivity (or  $1/n$  value) was about  $-1/4$ . The nonstoichiometric conduction mechanism of the oxide has been discussed with the  $x'$  values, the  $\sigma$  values, and the thermodynamic data.

### 서 론

Nb의 산화물은 높은 온도에서 많은 유용성을 갖기 때문에 연구들이 진행되어 왔다. Nb의 주요 산화물은  $NbO$ ,  $NbO_3$ ,  $Nb_2O_5$ 의 세 가지가 있다. 그 외에 많은 산화물이 있으나  $NbO_2 \sim Nb_2O_5$  사이의 범위에 존재한다<sup>1,2</sup>.  $500^\circ C$  이상에서의 주요 산화물은  $Nb_2O_5$  임이 보고되었다<sup>3,4</sup>. 많은 연구자들의 연구결과에 따르면  $Nb_2O_5$ 의 녹는점은  $1450^\circ C$ 이고, 13가지

의 다른 결정형<sup>5</sup>이 존재하며, 고온에서는 5개의 변형체<sup>6-8</sup>를 갖는다고 하였다.  $830^\circ C$ 에서 열역학적으로 가장 안정한  $\alpha-Nb_2O_5$ 의 고온 변형체로 비가역적 전이<sup>9,10</sup>가 일어난다. Brauer<sup>6</sup>에 의하면  $\alpha-Nb_2O_5$ 는  $Nb_2O_{4.8}$ 까지 단결정으로 존재할 수 있다고 보고되었다. Hoitzberg와 그의 공동 연구자들<sup>7</sup>은  $\alpha-Nb_2O_5$ 의 X-선 회절 분석을 통하여 결정구조가 단사정계라고<sup>11,12</sup> 보고하였다.

Kofstad와 Anderson<sup>13</sup>은  $1 \times 10^{-18} \sim 1 \times 10^{-7}$  atm의 산소 압력 범위와, 900~1100°C의 온도 범위에서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 무게 변화를 관찰하여 비화학량의 산소 압력 의존성이  $-1/6$ 이고 *n*형 반도체이며 주요 결함구조를 2개로 하전된 산소공위라 보고하였다. Kofstad<sup>14</sup>는 CO와 CO<sub>2</sub>의 분위기에서 전기 전도도를 측정하여 산소 압력 의존성이  $-1/6$ 이라 보고하였다. Shafer와 그의 공동 연구자들<sup>15</sup>은  $1 \times 10^{-15}$  atm, 1300°C에서 비화학량  $x=0.011$  이고 전기 전도도의 산소 압력 의존성이  $-1/4$ 이며 주요 결함구조를 4개로 하전된 Niobium interstitial 이라고 했다. Balanchandran과 그의 공동 연구자들<sup>16</sup>은  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 관한 연구에서 900°C,  $1 \times 10^{-2}$  atm의 산소 압력에서 *p-n* 전이를 관찰하였다고 하였다. Kling<sup>17</sup>은  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 전기 전도도에 관한 연구에서  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 *n*형 반도체이며 주요 결함은 1개로 하전된 산소공위라 하였다. Greener와 그의 공동 연구자들<sup>18,19</sup>은  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 *n*형 반도체이며 주요 결함구조가 1개로 하전된 산소공위라 하였다. Chen 등<sup>20</sup>은  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 transport number를 0.05 이하라 하였고, Yahia<sup>21</sup>은 900°C에서 thermogravimetric data와 전기 전도도로부터 전자 이동도를 계산하여  $7 \times 10^2$  cm<sup>2</sup>/V·sec라고 발표하였다.

이상에서 논한 바와 같이  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결함구조에 대하여 서로 다른 결론을 내리고 있고, Nb<sup>5+</sup>의 열역학적 안정성 때문에 비화학량을 생성하기 어려움에도 불구하고 매우 큰 값의 비화학량을 가지고 있음이 보고되어져 있다. 따라서 본 연구는 비화학량을 측정하여 비화학량론적 조성식을 결정하고, 산소 압력과 온도 변화에 따른 전기 전도도의 변화를 관찰하여 비화학량과 전기 전도도의 정량적인 상호관계를 통하여  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결함구조를 결정하고 고온에서의 반도체 메커니즘을 규명하고자 한다.

## 실 험

본 연구에서 사용된 시료는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Aldrich Chemical Company, Inc. 99.999%) 분말이다. 이 분말을 800°C에서 4시간 진공 열처리하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O 등을 탈기시키고 마노막자에 넣어 분쇄한 미세 분말을 2.5 t/cm<sup>2</sup>으로 진공 압축하여 전기 전도도용(지름 13

mm, 두께 3.8 mm) 펠렛(pellet)과 비화학량론 실험용(지름 13 mm, 두께 0.2 mm) 펠렛을 만들어 1200°C, 대기압에서 24시간 동안 소결시킨 후 상온으로 급냉시켰다. 이 시료를 X-선 회절 분석하여 단사정계(monoclinic)의 구조를 갖는  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>임을 확인하였다.

비화학량 측정장치는 온도 조절을 위한 전기로 장치, 산소 압력 조절을 위한 진공장치, 시료용기 및 석영 마이크로 천칭으로 되어 있다. 석영 마이크로 천칭은 일종의 지렛대 저울로서 석영봉을 텅스텐 줄 지지선에 용접하여 탄력성을 유지하게 하였다. 이 텅스텐 줄에 수직하게 저울 빔을 올려 놓여 있으며, 저울 빔의 양단에는 V형으로 만들어 한 끝에는 시료용기, 다른 끝에는 추를 걸 수 있게 하였다. 시료용기를 빔의 한쪽 끝에 걸고 다른 쪽에는 추를 걸어 평형을 맞춘다. 표준 무게의 추를 100~500  $\mu$ g, 5개를 만들어 이 추를 시료용기를 걸은 쪽에 걸고 이 때 저울의 높이 변화를 유동 현미경으로 읽는다.

본 연구에서 이용한 마이크로 저울의 눈금 메기기 곡선(calibration curve)은  $\Delta W = 0.00016h + 1.2 \times 10^{-6}$  이다.  $\Delta W$ 는 무게 변화(g), *h*는 저울의 높이 변화(mm)이며, 0.01 mm까지 읽을 수 있다. 무게 변화의 측정에서 실험 정밀도는  $\pm 2 \mu$ g 이다. 부력과 열분자 흐름에 기인하는 저울의 높이 변화는 이미 발표된 문헌<sup>22,23</sup>과 같은 방법으로 보정하였다. 눈금 메기기(calibration)를 한 후 소결된 시료를 시료 용기에 넣고 700~1100°C,  $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5}$  atm의 범위에서 50°C 간격으로 온도를 변화시키면서 눈금을 읽고 눈금 메기기 곡선(calibration curve)에 의해 시료의 무게 변화로 환산하여 비화학량론 조성식을 결정하였다. 그러나 700~1100°C의 온도 범위와 산소분압이  $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$  atm의 범위에서 천칭의 눈금 변화가 없었다.

전기 전도도 측정은 표준사단자 직류법(standard four probe d.c. technique)을 사용하였고, Laplume 식<sup>24</sup>을 이용하여 계산하였다. 끝이 뾰족한 4개의 백금선을 시료 표면 4개의 구멍에 접촉시켰고, 특수하게 고안된 백금 스프링을<sup>25</sup> 이용하여 접촉시켜 온도 변화에 따라 발생할 수 있는 접촉저항의 변화를 최소화 하였다. 4개의 전극 중 외부 2전극은 전류

계에 연결하여 전류를 흘려주면서 전류의 세기를 측정하고 내부 두 전극은 전위차계에 연결하여 부상 전압을 측정하였다. 전류의 세기는 Keithley 610 B 전류계, 전압의 세기는 Leed & Northrup Co., 7555 type K-5 전위차계와 9828 D.C. Null Detector로 각각 측정하였다. 측정된 전도도 값이 시료의 축전지 역할에 의해 영향을 받을 가능성을 배제하기 위하여 전도도 측정시에만 전류를 흘려주었다.

### 결과 및 고찰

본 연구의 비화학양론 측정은 700~1100°C의 온도 범위와,  $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5}$  atm의 산소 압력 범위에서 실험하였다. 산소 압력을 고정시킨 후 온도를 변화시키면서 완전한 열평형을 이루었을 때 높이 변화를 구하고 부력과 열분자 흐름에 의한 효과를 보정하여 휴프 천칭의 높이 변화를 구하고 눈금 메기기 곡선(calibration curve)에 의해 높이 변화를 무게 변화로 환산하여 비화학양론  $x'$  값을 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$x' = \frac{\Delta W \times MW(\text{Nb}_2\text{O}_5)}{W_s \times 2M(\text{O})}$$

여기서  $\Delta W$ 는 화학양론적 시료의 무게증가,  $MW$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 분자량,  $W_s$ 는 화학양론적 시료의 무게,  $M(\text{O})$ 는 산소의 원자량 및  $x'$ 는 비화학양론 ( $\text{NbO}_{2.5000-x}$ )을 각각 나타낸다.

위의 식을 이용하여 시료의 무게 변화로부터 구한 비화학양론을 Table 1에 수록하였다. -로 표시된 남은 시료의 무게 변화가 없는 즉  $x'=0.00000$ 인 조건에 해당된다. 온도 변화에 따른 비화학양론의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 산소분압이  $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$  atm

의 범위에서는 무게 변화가 거의 없었기 때문에 도시하지 않았다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 온도 변화에 따른 비화학양론의 변화는 좋은 직선관계를 보이고 있다. 일정한 산소 압력에서 온도가 증가함에 따라 비화학양론은 증가함을 볼 수 있다.

이들의 기울기로부터 비화학양론적 조성의 생성 엔탈피를 구할 수 있으며, Table 2에 수록한 바와 같다. 그 생성 엔탈피의 값이 모두 양의 값을 나타낸 것으로 보아 산소공위를 생성하는 과정이 흡열과정임을 알 수 있다. 결정에서 격자결합의 생성이 높은 흡열(highly endothermic)<sup>25</sup>이라는 일반론은 비화학양론을 생성하는 과정이 높은 흡열이라는 말과 같으며 이는 본 실험의  $\Delta H_f$  값이 양의 큰 값을 갖는다는 사실과 일치한다. 또한 산소 압력이 작아짐에 따라 생성 엔탈피의 값이 커진다는 것은 산소 압력이 작아질수록 온도 의존성이 커짐을 나타낸다.

일정한 온도에서 산소 압력의 변화에 따른 비화학양론의 변화는 Fig. 2에서 보는 바와 같다.  $\text{NbO}_{2.5-x}$ 에서  $x'$  값이 0보다 크면 금속공위에 의한  $p$ 형 반도체이고  $x'$  값이 0보다 작으면 산소공위에 의한  $n$ 형 반도체이다. 따라서  $p$ - $n$  전이가 일어나는  $x=0$ 인

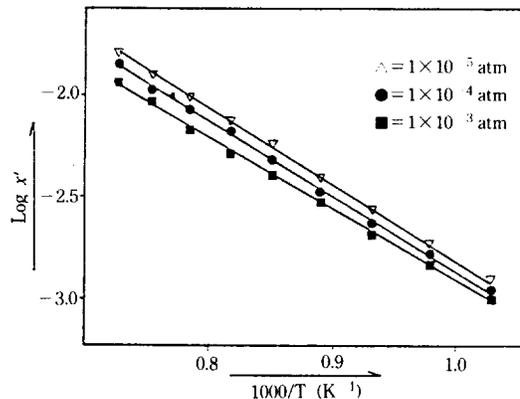


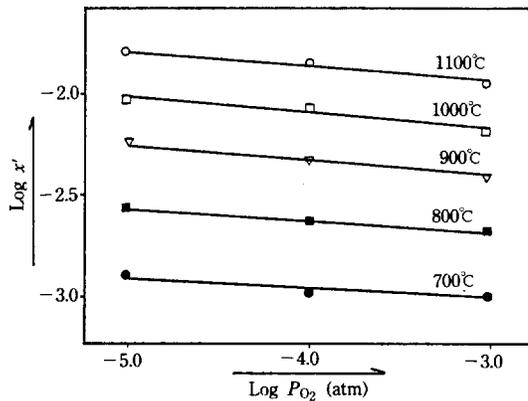
Fig. 1. Log  $x'$  vs.  $1000/T$  at various oxygen pressures.

Table 1.  $x'$ -values of  $\text{NbO}_{2.5000-x}$  at several temperatures under various oxygen pressures

Temperature (°C)	Oxygen pressure (atm)				
	$2 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$
700	-	-	0.00100	0.00106	0.00124
800	-	-	0.02043	0.00234	0.00267
900	-	-	0.00399	0.00468	0.00554
1000	-	-	0.00679	0.00834	0.00961
1100	-	-	0.01120	0.01408	0.01509

Table 2. Enthalpies of formation of nonstoichiometric composition under various oxygen pressures

Oxygen pressure (atm)	Enthalpies of formation (kcal/mol)
$1 \times 10^{-3}$	15.98
$1 \times 10^{-4}$	17.00
$1 \times 10^{-5}$	17.26

Fig. 2. Log  $x'$  vs. Log  $P_{O_2}$  at various temperatures.Table 3.  $1/n$  values of the plots of log  $x'$  vs. log  $P_{O_2}$  at various temperatures

Temperature(°C)	$1/n$ values
700	-1/25
800	-1/19
900	-1/15
1000	-1/14
1100	-1/12

부분은 화학양론적인 조성을 나타낸다. Balanchandran 등<sup>16</sup>은 산소 분압이  $1 \times 10^{-2}$  atm, 900°C 이상에서  $p$ - $n$  전이가 일어난다 하였고, Table 1에 나타낸 바와 같이 산소 분압이  $1 \times 10^{-2}$  atm 이상의 범위에서는  $Nb_2O_5$ 의 무게 변화가 없는 것으로 미루어 이 범위에서 화학양론적인 조성을 나타냄을 알 수 있다. 산소 분압이  $1 \times 10^{-2}$  atm 이하의 압력 범위에서는 일정 온도에서 산소 압력이 감소함에 따라 비화학량이 증가하는 경향을 보이고 있다. 비화학량의 산소 압력 의존성(또는  $1/n$ 값)을 Table 3에 수록하였다. 온도가 700~1100°C까지 증가함에 따라 산소 압력 의존성은 -1/25에서 -1/12까지 증가한다.

온도 변화에 따른 전기 전도도의 아레니우스 도시는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 온도 상승에 따라 전기 전도도는 증가하였다. 이 직선들의 기울기로부터 구한 전기 전도도의 활성화 에너지는 Table 4에서 보는 바와 같이 약 1.7 eV로 Balanchandran 등<sup>16</sup>의 1.68 eV와 Greener 등<sup>18</sup>의 1.65 eV와 잘 일치함을 알 수 있다.

일정 온도에서 산소 압력에 대한 전기 전도도의

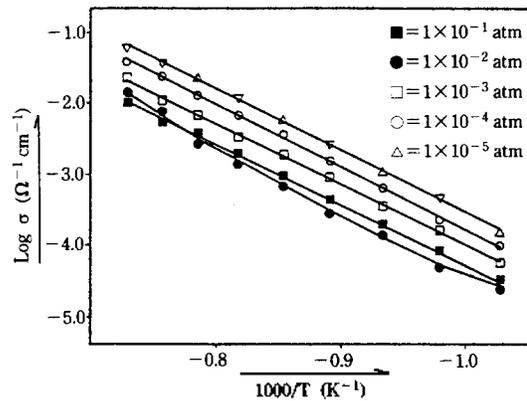
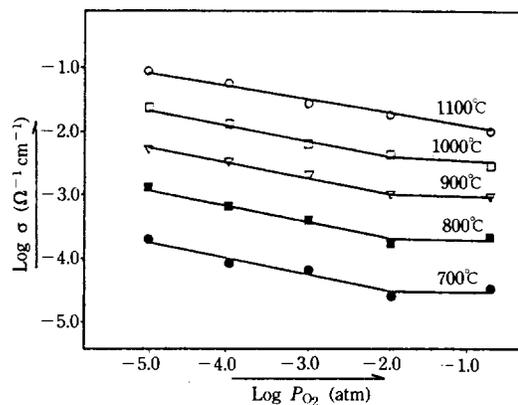
Fig. 3. Log  $\sigma$  vs.  $1000/T$  at various pressures.

Table 4. Activation energies of electrical conductivity of the nonstoichiometric compound under various oxygen pressures

Oxygen pressure (atm)	Activation energy (eV)
$2 \times 10^{-1}$	1.70
$1 \times 10^{-3}$	1.70
$1 \times 10^{-4}$	1.73
$1 \times 10^{-5}$	1.73

Fig. 4. Log  $\sigma$  vs. Log  $P_{O_2}$  at various temperatures.

변화를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 전기 전도도의 산소 압력 의존성은 서로 다른 두 구간이 존재한다.  $1 \times 10^{-2}$  atm 이상의 산소 압력 범위에서 전기 전도도는 산소 압력에 무관하므로 화학양론적 화합물의 이온성 전도도를 나타내는 것으로 볼 수 있다.  $1 \times 10^{-2}$  atm 이하의 산소 압력 범위에서는 산소 압력이 감소함에 따라 전기 전도

Table 5.  $1/n$  values of the plots of  $\log \sigma$  vs.  $\log P_{O_2}$  at various temperatures

Temperature(°C)	$1/n$ values
700	-1/3.9
800	-1/4.0
900	-1/4.0
1000	-1/3.9
1100	-1/4.1

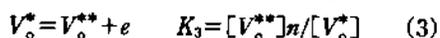
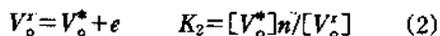
도가 증가하는  $n$ 형 전기 전도성을 나타낸다. Fig. 4의 산소 압력  $1 \times 10^{-2}$  atm 이하의 범위에서 구한 전기 전도도의 산소 압력 의존성(또는  $1/n$ )은 Table 5에 수록하였다. 이 영역에서 전기 전도도의 평균 산소 압력 의존성은  $-1/4$  이었다.

$n$ 형 반도체에는 금속과잉(metal excess)과 산소 공위(oxygen vacancy)의 두 종류의 주요 결함이 존재한다. 비화학량에 대한 연구로부터 산소 압력이  $1 \times 10^{-2}$  atm 이하에서 온도가 증가함에 따라 시료의 무게가 감소하였으므로 이 영역에서  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 주요 결함은 산소 공위임을 알 수 있다.

산소공위의 생성 방정식은 다음과 같다.



(1)식은 Kröger 표시법<sup>26</sup>에 따른 결함구조식으로  $V_o^*$ 는 중성의 산소공위를 나타낸다. 중성의 산소공위에 trap된 2개 전자가 donor로 활성화되는 방정식은 다음과 같다.



여기서  $n$ 은 전자의 농도,  $[V_o^*]$ 은 하전을 갖지 않은 산소공위의 농도,  $[V_o^{*+}]$ 은 1가로 하전된 산소공위의 농도,  $[V_o^{**}]$ 은 2가로 하전된 산소공위의 농도이다. 중성화 조건에 의해 다음 식이 성립된다.

$$n = [V_o^{*+}] + 2[V_o^{**}] \quad (4)$$

(1)~(3)을 (4)에 대입하면 다음 식이 성립된다.

$$n^3 = K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} (2K_3 + n) \quad (5)$$

1가로 하전된 산소공위가 지배적이면 ( $n > 2K_3$ )<sup>18</sup> 다음 식이 성립된다.

$$n = (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (6)$$

전기 전도도를 전자의 농도로 나타내면

$$\sigma = ne\mu \quad (7)$$

여기서  $\sigma$ 은 전기 전도도,  $n$ 은 전자의 농도,  $e$ 은 전자의 전하량,  $\mu$ 은 전도성 전자의 이동도(mobility)이다.

(6)을 (7)에 대입하면

$$\sigma = (K_1 K_2)^{1/2} e\mu P_{O_2}^{1/4} \quad (8)$$

따라서 전기 전도도의 산소 압력 의존성은 (9)식과 같이 나타난다.

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4} \quad (9)$$

만약 (5)식에서 2가로 하전된 산소공위( $2K_3 > n$ )가 지배적이라면 (9)식은 다음과 같다.

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad (10)$$

(9)식과 (10)식에서 보는 바와 같이 1가로 하전된 산소공위가 지배적이면 전기 전도도의 산소 압력 의존성(또는  $1/n$ 값)은  $-1/4$ 이고, 2가로 하전된 산소공위가 지배적이면 산소 압력 의존성은  $-1/6$ 이 된다.

Table 5에 나타내었듯이 본 연구에서 전기 전도도의 산소 압력 의존성은  $-1/3.9 \sim -1/4.1$ 로 위에서 구한 이론치  $-1/4$ 과 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 주 결함구조는 1가로 하전된 산소공위라고 제안할 수 있다. 또한  $n$ -형 반도체성을 홀 효과(Hall effect) 측정으로 확인하였다.

본 연구는 1989년도 문교부 기초과학 특성화 연구소 육성연구비 지원에 의한 것이므로 문교부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. H. Schafer, D. Bergner, and R. Gruehn, *Z. anorg. U. allgem. Chem.*, **31**, 361(1965).
2. R. Gruehn and H. Shafer, *Naturwissenschaften*, **50**, 642(1963).
3. P. Kofstad and H. Kjollesdal, *Trans. Amer. Inst. Min. Metal. Engrs* **21**, 285(1961).

4. J. L. Waring, R. S. Roth, and H. S. Parker, *J. Res. Nat. Bur. Stand. sec A* **77A**(6), 705(1973).
5. H. Shafer, R. Gruehn, and F. Schulle, *Z. Angew. Chem.*, **78**, 28(1966).
6. G. Bauer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **248**, 1(1941).
7. F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry, and M. Berkenblit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2039(1959).
8. H. J. Goldscmidt, *J. Inst. Met.*, **87**, 235(1959).
9. M. W. Schafer and R. Roy, *Z. Krist.*, **110**, 241 (1958).
10. R. A. Z. Vinchuk, *J. Cryst. Acad. Sci. USSR*, **3**, 750(1960).
11. L. K. Frevel and H. N'Rinn, *Anal. Chem.*, **27**, 1326 (1955).
12. B. M. Gatehouse and A. D. Wadsely, *Acta Cryst.*, **17**, 1545(1964).
13. P. Kofstad and P. B. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 280(1961).
14. P. Kofstad, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1571(1962).
15. H. Schafer, D. Bergner, and R. Gruehn, *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, **31**, 365(1969).
16. U. Balachandran and N. G. Eror, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1286 (1982).
17. H. Kling, "The Technology of Columbium", (John Wiley & Sons, Inc.), New York, p. 87(1958).
18. E. H. Greener, D. H. Whitmore, and M. E. Fine, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1017(1961).
19. E. H. Greener, G. A. Fehr, and W. M. Hirthe, *J. Chem. Phys.*, **38**, 133(1963).
20. R. Elo, R. A. Swalin, and W. K. Chen, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1625(1967).
21. J. Yahia *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 881(1964).
22. C. H. Yo, S. K. Kos, H. J. Won, and J. S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 899(1984).
23. Chul Hyun Yo, Sung Ho Park, Jae Shi Choi, and Moo Sil Pyon, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**(8), 733 (1987).
24. J. Laplume, *L'onde Elcetricque*, **35**, 133(1955).
25. R. F. Gould, "Nonstoichiometric Compounds", Amer. Ceram. Soc., Washington 6, D.C., pp. 1~21.
26. F. A. Kröger and H. J. Vink, "Solid State Physics-Advance in Research and Applications", Vol. 3, Academic press, New York, p. 588(1956).