[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 2, No. 3 (1992)

$CaTiO_3$에서 양이온 비화학양론

한 영 호
성균관대학교 재료공학과

Cation Nonstoichiometry in $CaTiO_3$

Young Ho Han
Dept. of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University Suwon, Korea

요 약 과잉의 CaO와 TiO_2를 각각 포함한 $CaTiO_3$의 결함구조를 평형상태의 전기전도도를 850℃와 1050℃사이에서 산소분압의 함수로 측정하여 연구하였다. 과잉의 CaO는 A site와 B site에 나누어져서 용해되어 Ca_{Ti}''와 $Vo^{\cdot\cdot}$ 결함을 생성하였으며, 과잉의 TiO_2는 V_{Ca}''과 $Vo^{\cdot\cdot}$을 생성했다. 평형상태의 전기전도도는 CaO 용해도 5000ppm과 TiO_2 용해도 2000ppm을 각각 나타냈다. 과잉의 양이온에 의하여 생성된 산소공공은 이온전도를 하여 넓은 영역의 산소 분압에 무관한 전도도 최소값을 보였으며, 반대로 대전된 음이온 결함과 결함쌍은 관찰되지 않았다.

Abstract *The defect structure of calcium titanates with CaO excess or TiO_2 excess was studied by measuring electrical conductivities as a funcition of oxygen partial pressure at 850℃ to 1050℃. Execess CaO may divide itself equally between A and B sites, resulting in Ca_{Ti}'' and $Vo^{\cdot\cdot}$; while excess TiO_2 form V_{Ca}'' and $Vo^{\cdot\cdot}$: The equilibrium electrical conductivity data indicate that the solubilities of CaO and TiO_2 in $CaTiO_3$ are 5000ppm and 2000ppm, respectively. Oxygen vacancies contributed to the ionic conduction which flatten the conductivity minima and did not make any defect association with oppositely charged defects.*

Ⅰ. 서 론(Introduction)

$BaTiO_3$나 $SrTiO_3$의 결함구조는 그동안 많이 연구되었지만[1-11] $CaTiO_3$에 대해서는 제한된 연구가 수행되었다. George나 Grace는 $CaTiO_3$의 단결정에서 전기전도도, Seebeck coefficient, point defect, 확산등에 대하여 연구하였다[12, 13]. Eror와 Balachandran은 $CaTiO_3$의 평형상태의 전기전도도를 측정하여 양이온 비화학양론에 의한 결함구조, 억셉타 불순물에 의한 결함구조등에 대하여 연구하였다[14-17]. Ca/Ti<1일때는 전기전도도에서 특이한 변이는 발견하지 못하였고, 과잉의 TiO_2에서 Ca와 O의 공공이 생성되어 중성의 공공의 쌍(neutral vacancy pair)을 만든다고 가정하였다[15]. 과잉의 CaO(Ca/Ti>1) 경우에서도 아무런 격자결함을 생성시키지 않으며 ordered CaO layer를 형성한다고 제의했다[16]. Hu등은 $BaTiO_3$에서 과량의 BaO용해도는 제한적이고 전기전도도에서 약간의 산소공공의 증가를 보고하였지만, 억셉타 백그라운드 불순물 농도를 100ppm이다고 가정하면 무시할 정도의 적은 양이다[18]. Sharma등은 $BaTiO_3$에서 100ppm정도의 TiO_2고용한계를 보고하였으며[19], Witek등은 $SrTiO_3$에서 TiO_2첨가가 억셉타 불순물 첨가시와 같은 전기전도도에서 산소공공 증가 효과를 보고하였고, 200ppm정도의 TiO_2용해도가 있었으며 SrO의 용해도는 TiO_2보다 적은양이 용해된다고 하였다[9]. Han등은 $BaTiO_3$에서 A site금속이 과잉일때 (A/Ti>1)상당량의 CaO용해가 다음 식에 의하여 가능하다고 보고하였다[20].

$$2CaO \rightarrow Ca_{Ba} + Ca_{Ti}'' + 2O_O + Vo^{\cdot\cdot} \qquad (1)$$

식(1)은 CaO가 $BaTiO_3$(Ba/Ti>1)에서 용해되는 과정을 Kroger-Vink notation으로 표기한 것이다[21]. $BaTiO_3$에서 1%까지 식(1)에

의하여 용해가 가능하였으며 전기 전도도는 억셉타 불순물을 포함한 재료에서 처럼 산소 공공을 포함한다. Chan등도 $BaTiO_3$에서 ALCHEMI technique을 이용하여 A site 이온이 과잉일때(A/Ti>1)는 Ca이온은 Ti자리에도 존재할 수 있다고 확인하였다[22]. 이러한 결과는 Eror등이 보고한 과잉의 CaO가 $CaTiO_3$에서 격자 결함을 생성시키지 않는다는 결과와 상반된 현상이다[16]. 과잉의 CaO가 $CaTiO_3$에 용해될때도 식(1)에 의한 결함 모델이 가능하다고 본다. 본 논문에서는 $CaTiO_3$에서 Ca/Ti비에 의하여 평형상태의 전기 전도도를 산소분압에 따라 측정하여 과잉의 CaO와 TiO_2용해가 A site나 B site격자 결함에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

Ⅱ. 실험방법(Experimental Procedure)

$CaTiO_3$분말은 Pechini가 개발한 액체 혼합법에 의하여 합성하였다[23]. 비화학양론적 조성을 준비하기 위하여 organometallic을 이용하여 TiO_2모용액(stock solution)을 만들어 $CaCO_3$를 cirtic acid에 용해하여 혼합하였다. 완전히 혼합된 용액은 polymerization과정을 거쳐 하소하였다. 하소한 고운 분말은 350MPa을 가하여 직육면체의 bar로 성형하였으며, 소결전 시편에 작은 구멍을 뚫어 백금선을 넣은 후 소결하였다. 시편은 백금 용기에 넣어 1450℃에서 5시간 동안 공기중에 소결하였으며, 서서히 노냉하였다. Current소스에 연결하기 위하여 시편 양끝은 백금 페인트를 바른 후 900℃까지 가열한후 사용하였다. 시편크기는 약 $1.3\times0.55\times0.15cm^3$였다.

전기전도도는 4 point방식을 사용하였으며 양끝에서 직류 전원으로 50μA에서 10mA의 전류를 통한후 내부 두 Pt wire에서 전압강하가 약 0.5V 일어나도록 하였다. 모든 전도도는 900℃와 1050℃사이에서 50℃ 간격으로 측정하였다. 산소분압은 10^{-4}atm. 까지는 Ar과 산소개스의 혼합을 이용하였고 10^{-4}atm. 이하에서는 CO와 CO_2혼합기체를 사용하였다. 특히 10^{-4}atm.이하에서 산소분압은 10^{-10}atm. 이하로 내린 후 CO/CO_2의 비를 조정하면서 산소분압을 올리면서 구했다. 시편 주위에 열전대와 지르코니아 산소 센서를 위치하여 시편조건에 가장 가까운 온도와 산소분압을 측정했다. 산소센서 내부는 표준상태를 유지하기 위하여 항상 1기압의 산소분압을 유지하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰(Result and Discussion)

전형적인 평형상태의 전기전도도가 900℃와 1050℃사이의 온도에서 산소분압의 함수로 Fig. 1에 표시되어 있다. 이러한 결과는 $BaTiO_3$와 $SrTiO_3$에 나타난 결과와 잘 일치함을 보인다[4, 8]. Eror등이 관찰한 $CaTiO_3$의 결과와도 비슷하게 나타나 있다[14]. 전기전도도는 산소결핍(oxygen deficient)의 n-type 영역과 산소과잉(oxygen excess)의 p-type영역으로 전기전도도 최소값에 의해서 두 부분으로 나뉜다. N-type영역에서는 산소분압이 증가함에 따라 전도도의 감소를, p-type영역에서는 전도도의 증가를 나타낸다. 전기전도도 최소값에서는 모든 금속원소는 화학양론적으로 등가인 산소를 갖게된다. 이러한 화학양론적 조성과 평형상태를 유지한, 전기전도도 최소값이 나타나는 산소분압을 Po_2^*라 표시한다. 전자와 정공의 mobility차이를 제외하면, 전기전도도의 최소값에서는 화학양론적으로 완벽하게 전기적 중성를 이루기 때문에 charge carrier는 에너지갭을 통한 전이에 의한 전자와 정공에 의하여 이루어진다.

$$nil = e' + h^{\bullet} \quad (2)$$

$$np = K_i = K_i' e^{-Eg/kT} \quad (3)$$

여기에서 nil은 완벽한 결정의 표준상태를 나타낸다. e'과 $h^{\bullet}$는 전자와 정공을 나타내며 n과 p는 각각의 농도이다. 전기전도도가 일정한 온도에서 charge carrier의 농도에 비례하는 한, 전도기구(conduction mechanism)는 결함구조를 설명하는데 무관하기 때문에 전기전도도에 의해서만 결함구조가 설명될 수 있다. Fig. 1에서 n-type영역에서 전기전도도는 $Po_2^{-1/4}$에 따라 변하며 산소분압이 10^{-10}atm.이하에서 굴절이 시작되어 $Po_2^{-1/6}$ 기울에 접근한다. $BaTiO_3$나 $SrTiO_3$에서 나타나는 n-type 특성과 일치하지만 보다 낮은 산소분압에서 기울기의 굴절이 일어남은 매우 흥미로운 현상이다. P-type 영역에서는 제한된 영역이지만 산소분압이 Po_2^*에서 멀어짐에 따라 $Po_2^{1/4}$기울기에 접근함이 관찰된다.

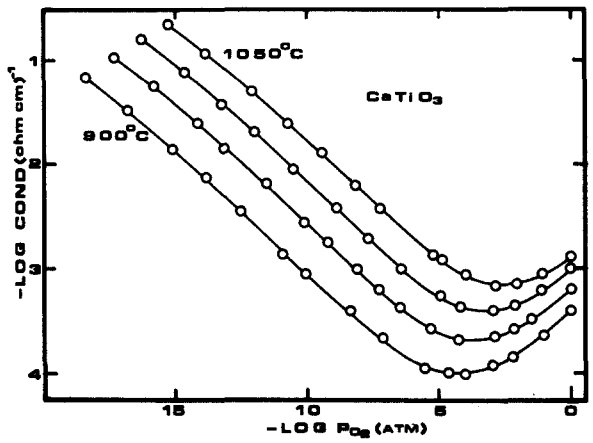

Fig. 1. Equilibrium electrical conductivity of stoichiometric $CaTiO_3$ at 900,950, 1000 and 1050℃.

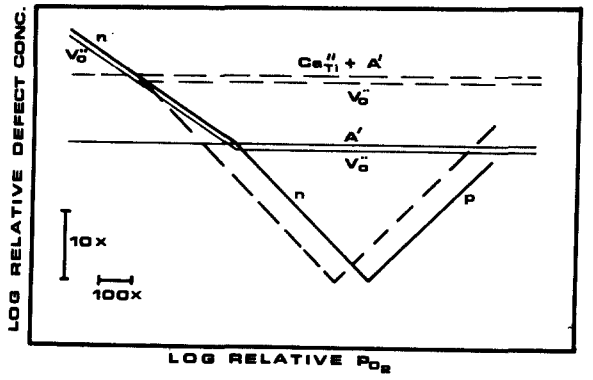

Fig. 2. Schematic effect of cation nonstoichiometry on defect concentrations. The dashed lines correspond to the samples with ten times the net oxygen vacancies due to the acceptor-like calcium defects, Ca_{Ti}''.

Fig. 2는 두가지의 다른 산소공공 농도를 갖는 $CaTiO_3$에서 이상적인 결함농도를 산소분압으로 표시한 그림이다. 실선은 화학양론적(stoichiometric)조성(Ca/Ti=1.000)에서 나타나는 결함농도이며, 점선은 비화학양론적 조성(Ca/Ti>1.000 혹은 <1.000)에서 과잉의 CaO나 TiO_2에 의해서 산소공공 농도가 증가했을때 나타나는 결함을 표시한다. $BaTiO_3$나 $SrTiO_3$에서 가정했던 억셉타형의 배경불순물(background accepter impurity)이 $CaTiO_3$에서도 100ppm정도 포함되어 있다면, 산소공공을 동반한 CaO나 TiO_2용해는 억셉타 불순물을 첨가했을때 나타나는 현상과 등가인 전기전도도 최소값 이동을 보이게 될 것이다. 전기전도도 최소값의 상대적 이동은 산소공공을 동반하는 비화학양론의 정도를 나타내며 화학양론적 조성에 포함되어 있는 배경 억셉타 불순물에 의한 산소공공에 의하여 영향을 받는다. Extrinsic영역, 즉 전기전도도가 $Po_2^{1/4}$과 $Po_2^{-1/4}$에 의존하는 영역에서는 산소공공 농도에 따라 같은 산소분압에서 산화환원 정도가 달라진다. 산화반응은 다음식에 의하여 $Po_2>Po_2^\circ$에서

$$Vo^{\cdot\cdot}+1/2O_2=Oo+2h^{\cdot} \quad (4)$$

$$p^2=K_p[Vo^{\cdot\cdot}]Po_2^{1/2} \quad (5)$$

여기에서 p는 정공의 농도를 나타낸다. 식(5)에 의하면 산소공공은 산화반응을 용이하게 하며 정공 농도를 증가시킨다. $Po_2<Po_2^\circ$에서 환원반응은 다음식으로 표시된다.

$$Oo=1/2O_2+Vo^{\cdot\cdot}+2e' \quad (6)$$

$$n^2=K_nPo_2^{-1/2}[Vo^{\cdot\cdot}]^{-1} \quad (7)$$

여기에서 n은 전자의 농도를 나타낸다. 산소공공은 전자의 농도를 감소시키며 환원반응은 억제된다. 따라서 전기전도도 최소값이 나타나는 $Po_2^\circ(\min)$의 위치는 산소공공의 농도에 의존한다. 전기전도도 최소값이 나타나는 화학양론적 조성에서는 전자와 정공에 의한 전도도는 같기 때문에 $ne\mu_n=pe\mu_p$가 된다. 식(5)와 (7)을 이용하여 다음식이 유도되는데

$$Po_2^\circ(\min)=(\mu_n/\mu_p)^2[Vo^{\cdot\cdot}]^{-2}(Kn/Kp) \quad (8)$$

μ_n과 μ_p는 전자와 정공의 이동도(mobility)를 나타낸다. 전기전도도 최소값에서는 화학양론적 조성이기 때문에 $[Vo^{\cdot\cdot}]$는 억셉타 불순물 또는 비화학양론에 의해 생성되는 산소공공 농도이며, Kp와 Kn은 산화와 환원을 나타내는 질량반응상수(mass action constant)이다. 산소공공에 의한 Po_2°의 이동은 다음식으로 정량화 할 수 있다. 식(8)을 편미분하면

$$\frac{\delta \log Po_2^\circ}{\delta \log [Vo^{\cdot\cdot}]}=-2 \quad (9)$$

이 된다. 산소공공 농도가 10배 증가함에 따라 Po_2°의 위치는 100배 낮은 산소분압쪽으로 이동함을 의미한다.

Fig. 3은 과잉의 CaO를 포함한 $Ca_{1.001}TiO_{3.001}$,

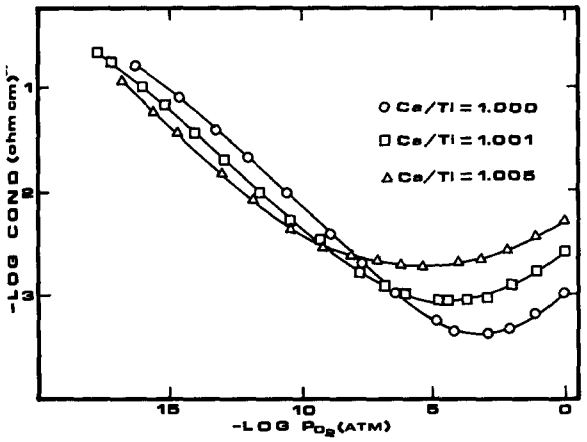

Fig. 3. Equilibrium electrical conductivity at 1000 ℃ of $CaTiO_3$, and $Ca_{1.001}TiO_{3.001}$ and $Ca_{1.005}TiO_{3.005}$.

$Ca_{1.005}$ $TiO_{3.005}$와 $CaTiO_3$의 전기전도도를 산소분압으로 나타낸 그림이다. CaO양이 증가함에 따라 전도도의 최소값은 보다 낮은 산소분압으로 이동하였다. 최소값의 절대값도 CaO양에 따라 증가하였으며, 산소분압에 무관한 넓은 영역의 전도도 최소값 거동을 보인다. 이러한 거동은 Takahashi가 보여준 많은 양의 억셉타 불순물을 포함한 페롭스카이트 세라믹에서 보인 전기전도도 거동과 잘 일치한다[24]. Eror등도 억셉타 도핑한 $CaTiO_3$에서 유사한 현상을 보고하였다[17]. 이러한 계통적인 전기전도도 거동은 Ca/Ti>1에서 CaO는 과량일때 억셉타 불순물 역할을 함을 알 수 있다. CaO가 과량일때 고려될 수 있는 결함모델은 다음과 같다.

$$CaO \rightarrow Ca_i^{\cdot} + O_i'' \quad (10)$$

$$CaO \rightarrow Ca_{Ca} + O_o + V_{Ti}'''' + Vo^{\cdot\cdot} \quad (11)$$

$$2CaO \rightarrow Ca_{Ca} + Ca_{Ti}'' + 2Oo + Vo^{\cdot\cdot} \quad (12)$$

식(10)에 의한 침입형 결함은 높은 원자충전 밀도를 고려해 볼때 페롭스카이트구조에서는 매우 불합리한 결함구조이며, 식(11)에서는 높은 전하결함을 갖는 V_{Ti}''''를 포함하기 때문에 $BaTiO_3$나 $SrTiO_3$에서와 같이 제외시켜야 할 결함모델이다[25, 26]. 결함모델 식(12)는 Ca이 A site는 물론 B site인 Ti자리를 점유하여 억셉타 불순물 역할을 보여주는데, 이것은 식(1)에 의한 결함모델과 같은 관점에서 이해되어야 한다. $BaTiO_3$에서 A site원자가 충분할때(A/Ti>1) Ca은 Ti자리를 차지할 수 있음이 Han 등에 의하여 보고되었다[20]. 그러나 Balachandran등은 과량의 CaO를 포함한 $CaTiO_3$(1.000<Ca/Ti<1.008)에서 화학양론적(stoichiometric)조성과 차이를 발견하지 못했으며 모든 조성에서 전기전도도가 중첩됨을 보고하였다[16]. 그리고 과잉의 CaO는 ordered fashion으로 lattice안에 수용된다고 가정했으나 본 연구에서는 분명한 $Vo^{\cdot\cdot}$ 농도증가가 관찰되었다. 이것은 A자리의 양이온이 과잉일때 Ca이온이 Ca_{Ti}''와 $Vo^{\cdot\cdot}$의 결함구조로 격자내에 용해할 수 있음을 의미한다.

Fig. 4는 과잉의 TiO_2를 포함한 $Ca_{0.998}TiO_{2.998}$, $Ca_{0.995}TiO_{2.995}$, $CaTiO_3$의 평형상태의 전기전도도를 산소분압으로 나타낸 그림이다. 과잉의 CaO를 포함한 조성에서 나타나는 현상과 유사한 전기전도도 거동을 보인다. $Ca_{0.998}$

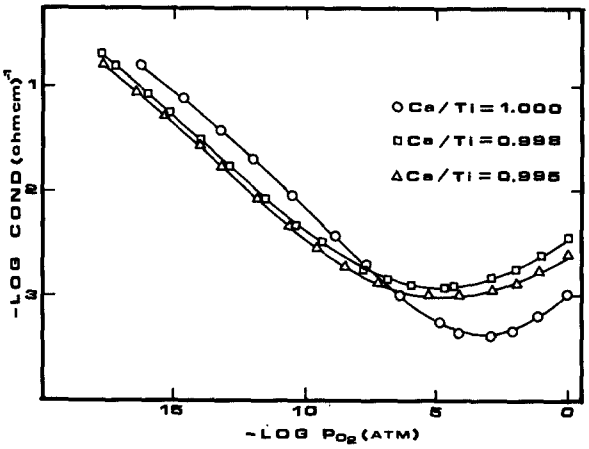

Fig. 4. Equilibrium electrical conductivity at 1000 ℃ of $CaTiO_3$, and $Ca_{0.998}TiO_{2.998}$ and $Ca_{0.995}TiO_{2.995}$.

$TiO_{2.998}$에서 전기전도도 최소값은 전형적으로 억셉타를 도핑한 거동을 보이며 산소분압에 무관한 넓은 영역으로 확장된다. 이러한 현상은 산소공공이 이온전도를 함으로서 전기전도도에 기여함을 의미한다. Fig. 2에서 나타난 것처럼 과잉의 TiO_2는 상소공공 농도와 상관관계가 있음을 암시한다. 다음 식들에 의하여 과잉의 TiO_2용해와 함께 생성되는 격자결함에 대하여 알아본다.

$$TiO_2 \rightarrow Ti_I^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2O_I'' \quad (13)$$

$$2TiO_2 \rightarrow Ti_{Ca}^{\cdot\cdot} + Ti_{Ti} + 3O_O + 1/2O_2 + 2e' \quad (14)$$

$$TiO_2 \rightarrow V_{Ca}'' + Ti_{Ti} + 2O_O + V_O^{\cdot\cdot} \quad (15)$$

식(13)은 화학양론적 조성으로 부터 격자 증가는 없으며 사잇(interstitial)자리에 Ti과 O이 존재하는 결함인데 고충전 밀도 때문에 제외되어야 하는 결함구조이다[25, 26]. 식(14)은 Ti이 Ca자리를 차지하기에는 너무 이온반경이 작으며 용해도에 따라 전자농도가 증가되어야 한다. 전형적 도너 도핑 경우인데 background 억셉타 불순물에 의한 산소공공이 과잉의 TiO_2도핑에서 생성된 산소에 의하여 채워진다면 식(9)에 나타난 산소공공의 양은 감소하게 되어 전기전도도 최소값은 높은 산소분압 방향으로 이동해야 한다. 그러나 이러한 도너도핑 효과는 Fig. 4에서는 관찰되지 않으며, 억셉타 도핑효과, 즉 산소공공 농도의 증가효과가 관찰된다. 식(15)에 의하면 과잉의 TiO_2첨가는 한조의 $CaTiO_3$격자를 생성하며, V_{Ca}''와 $V_O^{\cdot}$를 생성하여 산소공공을 증가시킨다. Witek등은 $SrTiO_3$에서 과잉의 TiO_2가 V_{Sr}''과 $V_O^{\cdot}$의 격자결함을 생성하며 용해도는 약 300ppm이다고 보고하였다[9]. 그러나 Eror등의 연구에서는 같은 조성에서 산소공공의 증가현상은 관찰되지 않았으며, 중성의 vacancy pair($V_{Ca}''V_O^{\cdot}$)형성에 의하여 실제적인 산소공공 농도 증가는 없다고 설명하였다[15]. 중성의 vacancy pair도 고려해 볼 수 있지만, 1000℃에서 모든 산소공공이 vacancy pair로 결합되어 있다고 보기에는 적절치 않은 설명이다. $BaTiO_3$에서 수백 ppm정도의 TiO_2용해도를 고려해 볼때 $CaTiO_3$에서의 용해도는 현저한 차이를 보인다.

Fig. 4에서 과잉의 TiO_2가 5000ppm일때와 2000ppm을 비교해보면 전기전도도 최소값의 이동은 관찰되지 않으며 모든 산소분압에서 일정한 비로 전도도의 평행이동을 보인다. 이것은 TiO_2용해도가 2000ppm정도임을 의미하며, 용해도 이상의 TiO_2는 입계면에 존재함으로써 전기전도도를 감소시키는 효과를 나타내는 것으로 추측된다. 이러한 평행한 전기전도도 이동현상은 Eror등이 보고한 전기전도도 중첩 결과와 일치한다[15]. 만일 기준이 되는 stoichiometric $CaTiO_3$조성이 TiO_2과잉인 조성으로 잘못 만들어진다면 Eror가 보고한 결과도 가능하다고 본다. 실제로 시편을 준비할때 TiO_2 모액(stock solution)의 산화물 함량이나 $CaCO_3$의 CaO함량이 정확히 정량되지 않으면 이러한 현상이 나타날 수 있다. A site양이온과 B site양이온의 비를 1000ppm 수준까지 정확히 결정해서 시편을 만들때는 세심한 주의가 요구된다.

Fig. 5는 $CaTiO_3$, $Ca_{0.998}TiO_{2.998}$, $Ca_{1.005}TiO_{3.005}$에 대한 1000℃에서 평형상태의 전기전도도를 비교한 그림이다. CaO execss인 샘플은 식(12)에 의해서 2CaO가 하나의 산소공공을 만들며, TiO_2 excess인 샘플은 TiO_2가 식(15)에 의하여 하나의 공공을 만들기 때문에, $Ca_{1.004}TiO_{3.004}$와 $Ca_{0.998}TiO_{2.998}$이 같은농도의 산소공공을 만들게 되며 $Ca_{1.005}TiO_{3.005}$는 $Ca_{0.998}TiO_{2.998}$보다 많은 산소공공이 포함되어 있다고 할 수 있다. Fig. 5에 나타난 실험결과는 이러한 결함모델을 적절히 설명할 수 있으며, 따라서 CaO의 용해도는 5000ppm이상이 되리라 생각된다. 이러한 높은 CaO의 용해도는 식(12)에 의하여 Ca이 A site와 B site를 같은 양으로 분배해서 점유하기 때문에 가능하다고 본다. $BaTiO_3$에서도 A site양이온이 과잉일때 CaO 용해도가 식(1)에 의하여 1%이상이었다[20]. 그러나 $BaTiO_3$나 $SrTiO_3$에서 과잉의 BaO나 SrO의 용해는 매우 제한적이었다[9, 18, 19].

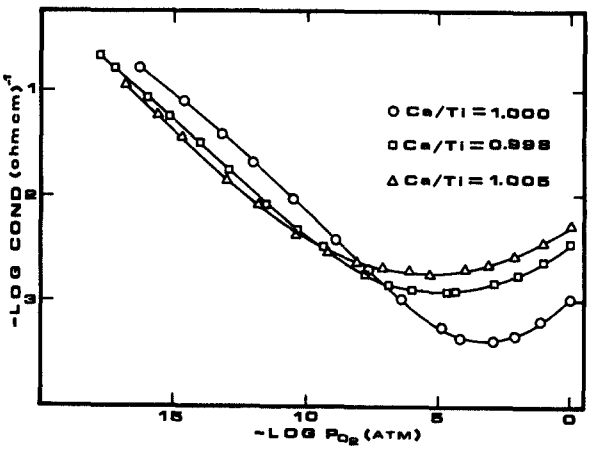

Fig. 5. Equilibrium electrical conductivity at 1000 ℃ of $CaTiO_3$ $Ca_{0.998}TiO_{2.998}$ and $Ca_{1.005}TiO_{3.005}$.

이러한 CaO의 높은 B site용해도는 Ca이온이 Ba나 Sr이온에 비해 이온반경이 작고 Ti보다 약간 크기 때문에 가능하다고 본다.

Ⅳ. 결 론(Conclusion)

과잉의 CaO는 Ca이온이 A site와 B site를 나누어 들어가며 B site에 들어간 Ca이온은 Ca_{Ti}''과 같은 격자 결함을 형성하고, 억셉타 도핑 효과를 나타낸다. 평형상태의 전기전도도는 0.5mole%의 CaO용해도를 보이며 Ca_{Ti}''은 산소공공 결함에 의하여 전기적으로 보상된다. 과잉의 TiO_2는 Ca공공과 산소공공을 동시에 생성시키며 0.2mole% 용해도를 갖는다. 전기전도도는 전형적인 억셉타도핑효과를 보이며 과잉의 CaO에서 처럼 산소공공에 의해서 전도도 최소값이 이동한다. 0.2mole%이상의 TiO_2에서는 모든 산소분압에서 균일하게 전기전도도가 감소되며 산소공공 농도의 증가가 관찰되지 않는다. 과잉의 CaO나 TiO_2에 의해서 생성된 산소공공은 이온전도를 하여 넓은영역의 산소분압에 무관한 전기전도도 최소값을 보인다. 이것은 산소공공이 음전하 결함과 결합(defect assocation)된 상태로 존재하지 않음을 의미한다.

참고문헌

1. S. A. Long and R. N. Blumenthal, J. Am. Ceram Soc., 54[10] 515-19(1971)
2. S. A. Long and R. N. Blumenthal, J. Am. Ceram. Soc., 54[10] 577-83(1971)
3. A. M. J. H. Seuter, Phillips Res. Rept. Suppl., 3(1974)
4. N. H. Chan, D. M. Smyth, J. Electrochem Soc., 123[10] 1584-85(1976)
5. N. G. Eror and D. M. Smyth, J. Solid State chem. Soc., 24[3-4] 235-44(1981)
6. N. H. Chan, R. K. Sharma and D. M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc., 64[9] 556-562(1981)
7. H. Yamada and G. R. Miller, J. Solid State Chem., 6[1] 169-77(1973)
8. N. H. Chan, R. M. Smyth, J. Electrochem. Soc., 128[8] 1962-69(1981)
9. S. Witek, D. M. Smyth and H. Pickup, J. Am. Ceram. Soc., 67[5] 372-375(1984)
10. G. M. Choi and H. L. Tuller, J. Am. Ceram. Soc., 71[4] 201-205(1988)
11. T. Inoue, N. Seki, J. Kamimae, K. Eguchi and H. Arai, Solid State Ionics 48, 283-288(1991)
12. W. L. George and R. E. Grace, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 30, 881-887(1969)
13. W. L. George and R. E. Grace, J. Phys. chem. Solids, Vol. 30, 889-892(1968)
14. U. Balachandran, B. Odekirk and N. G. Eror, J. Solid State Chem. 41, 185-194 (1982)
15. N. G. Eror and U. Balachandran, J. Solid State Chem. 43, 196-203(1982)
16. U. Balachandran and N. G. Eror, Material Science and Engineering, 54, 221-228 (1982)
17. U. Balachandran, B. Odekirk and N. G. Eror, J. Mat. Sci., 17, 1656-1662(1982)
18. Y. H. Hu, M. P. Harmer and D. M. Smyjth, J. Am. ceram. Soc., 68[7] 372-76(1985)
19. R. H. Sharma, N. H. Chan and D. M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc., 64[8] 448-51 (1981)
20. Y. H. Han, J. B. Appleby and D. M. Smyth, J. Am Ceram. Soc., 70[2] 96-100(1987)
21. F. A. Kroger and H. J. Vink, p307 in solid State Physics, vol. 3, Ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956
22. N. H. Chan, M. P. Harmer, M. Lal and D. M. Smyth, Mater. Research Soc. Symp. Proceedings, 31, 345-50(1984)
23. M. Pechini, U. S. Pat. 3,330,697(1967)
24. T. Takahashi, "Solid Statd Fuel Cells", Chap. 24 in Physics of Electrolytes vol. 2, Ed. by Hladik, Academic Press, New York (1972)
25. G. V. Lewis and C. R. W. Catlow, Radiat. Eff., 73[1-4] 307-14(1983)
26. G. V. Lewis and C. R. W. Catlow, J. Phys. Chem. Solids, 47[1] 88-97(1986)