

V₂O₅계 전자 전도성 유리의 제조 및 전기적 특성

김일구 · 박희찬 · 손명모* · 이현수*

부산대학교 무기재료 공학과

*대구공업전문대학 세라믹 공학과

Preparation and Electrical Properties of Electro-conducting Glasses Containing V₂O₅

I.G. Kim, H.C. Park, M.M. Son* and H.S. Lee*

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735

*Department of Ceramic Technology, Daegu Technical College, Daegu 704-120

초 록 유리 형성제로 B₂O₃를 사용하고 CuO를 첨가한 vanadate계 3성분계 유리의 전기적 특성을 조사하였다. 각 조성별 결정화 온도에서 열처리 시간을 다르게 하여 생성되는 결정상을 조사 하였으며, 결정화 특성에 따른 직류 전기 전도도의 변화를 분석 하였다. 생성 결정물은 XRD분석결과 V₂O₅, α-CuV₂O₆와 β-CuV₂O₆로 판명 되었으며, 열처리 시간에 따라 V₂O₅와 β-CuV₂O₆의 결정화도는 별다른 변화가 없었으나 α-CuV₂O₆의 결정화도는 크게 변화하였고 α-CuV₂O₆의 결정화도 증가에 따라 전기 전도도가 증가 하였다. 전기 전도도는 상온(303K)에서 유리 조성을 변화시켜 10⁻²~10⁻⁴Ω⁻¹cm⁻¹ 범위로 조절될수 있었다. V₂O₅ 함량이 증가할수록, 염기도(CuO/B₂O₃)가 감소할수록 전기 전도도가 증가 하였다. 이 유리의 charge carrier는 전자인 n-type반도체임이 seebeck coefficient 측정결과 판명 되었으며, 전자 전도에 대한 활성화 에너지는 0.098~0.124eV로 계산되어졌다. 측정 온도인 30~200℃에서 small polaron hopping conduction이 발생함이 관찰되었고, variable range hopping은 보이지 않았다.

Abstract Vanadate glasses using B₂O₃ as a network former and with CuO additive were mainly investigated in relation to electrical properties. Crystalline phases formed by heat-treatment in each composition were examined and dc electrical conductivity changes of the glasses were analyzed. Crystalline phases were identified as V₂O₅, α-CuV₂O₆ and β-CuV₂O₆ by XRD analysis. Crystallization degrees of V₂O₅ and β-CuV₂O₆ were little changed with heat-treatment time, but those of α-CuV₂O₆ were changed sharply with heat-treatment time. The more crystallization of α-CuV₂O₆ occurred, the higher electrical conductivity was observed. Electrical conductivities with 10⁻²~10⁻⁴Ω⁻¹cm⁻¹ at room temperature(303K) could be obtained by controlling the glass compositions. The electrical conductivities were increased with increasing of V₂O₅ content and decreasing of alkality(CuO/B₂O₃). In this study, electron was proved to be charge carrier by seebeck coefficient measurement. Accordingly, the glasses are believed to be n-type semiconductor. Calculated activation energies for the conduction were in the range 0.098~0.124 eV. Electrical conduction mechanism was small polaron hopping without showing variable range hopping in the temperature range 30~200℃.

1. 서 론

유리는 원래 절연체이나 최근에 β-Al₂O₃에 필적하는 높은 전기 전도율($\sigma=10^{-3}\sim 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)을 나타내는 전도성 유리들이 많이 연구되고 있으며 고성능 반도체 재료및 연료 전지용 고체 전해질로서의 가능성을 증대시켜 주고 있다^{1~8)}.

유리가 전도성을 나타내는 기구는 크게 super ionic conduction과 small polaron hopping conduction으로 분류된다고 보고되어 있다^{9~12)}.

V₂O₅를 함유하는 바나듐산 유리는 전자전도성 유리로 알려져 있으며, 유리중의 산화-환원 계에 연관된 천이 금속 이온 V⁴⁺와 V⁵⁺의 정량적인 관계가 전도도를 결정한다^{11~14)}. 이러한 계에서의 전기 전도도는 Mott와 Austin¹⁵⁾과 Mott와 Davis¹⁶⁾에 의해 잘 설명되어져 있다. 천이 금속 산화물

과 유리 형성제로 구성된 2성분계 또는 3성분계 유리에 대한 연구가 최근까지 주종을 이루고 있으며, 이들 유리는 초 급냉법에 의해 연구 되었다. 2성분계로는 V₂O₅-Cu¹³⁾, V₂O₅-ZnO¹⁴⁾, V₂O₅-CdO¹⁷⁾, V₂O₅-TeO₂¹⁸⁾계가 있다. 이들 유리의 전도기구는 small polaron hopping(SPH) 기구로 보고 되었다. 3성분계로는 V₂O₅-MoO₃-TeO₂¹⁹⁾, V₂O₅-Bi₂O₃-TeO₂²⁰⁾, Sb₂O₃-SrO-V₂O₅¹¹⁾ 및 Bi₂O₃-SrO-V₂O₅¹²⁾계 유리가 연구 되었는데 이들 유리의 전도는 SPH 또는 variable range hopping(VRH) 기구로 보고되어 있다. 그러나 상기 V₂O₅계 유리는 높은 비용이 요구되는 초급냉법을 이용하였고 B₂O₃를 사용한 V₂O₅계 전도성 유리에 대한 연구는 고려하지 않았다.

본 연구에서는 제조 공정상 저렴한 수중 급냉법(water quenching)을 이용하여 RO-B₂O₃-V₂O₅계 유리를 제조하고 열처리하여 전기 전도도를 향상 시키고자 한다. 또한 이

Table 1. Batch composition of glass

Sample	Composition (mol%)		
	CuO	V ₂ O ₅	B ₂ O ₃
S1	0	60	40
S2	10	54	36
S3	20	48	32
S4	30	42	28
S5	40	36	24
S6	0	70	30
S7	10	63	27
S8	20	56	24
S9	30	49	21
S10	40	42	18

들 유리의 조성변화 및 열처리 조건에 따른 전기적 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

시판 특급시약 V₂O₅, CuO, B₂O₃를 Table 1과 같이 소정 조성으로 칭량, 혼합후 각기 20g을 백금 도가니에 넣어 전기로에서 900°C, 30분간 용융시켰다. 용융물을 증류수로 quenching시켜 유리상을 얻었으며, 유리상 판정은 XRD (Rikaku D/Max-II A) 분석으로 행하여 유리화 범위를 결정하였다. 유리 전이온도, 결정화 온도는 DTA(Seiko SSC/5200) 분석으로 행하였으며, 325mesh를 통과 시킨 분말을 Pt crucible에 50mg 취하여 3°C/min로 승온 시켜 상온에서 600°C까지 측정 하였다. 검출 범위는 ±50μV로 설정하였다.

열처리시 석출되는 결정상의 동정과 이에 따른 전기 전도도 측정을 위하여 각 시료 분말을 400kg/cm²의 압력으로 원판형(φ:13mm, t:2mm)으로 성형 하였다. 이들 성형체를 3°C/min으로 승온하여 각 결정화 온도에서 4, 8, 12, 16 시간 유지시켜 결정상을 석출시키고 XRD분석을 통하여 석출 결정상을 분석하였다. 석출 결정상의 동정을 위하여 Kβ선을 Ni filter로 제거한 CuKα 단색선을 사용하여 40kV, 30mA로 10-80°(2θ)까지 측정하였다. 열처리된 시료의 개략적인 결정화도를 구하기 위하여 아래의 Alexander 식²¹⁾을 이용하였다.

$$\frac{I_i}{I_{i0}} = \frac{x_i \mu_i}{x_i (\mu_i - \mu_m) + \mu_m} \quad (1)$$

여기서 I_i 는 글라스 세라믹내에서 석출된 결정상의 회절 적분 강도(integrated intensity)이고 I_{i0} 는 순수한 결정상에 대하여 측정된 회절 강도이다. 그리고 x_i 는 결정화도이고, μ_i , μ_m 은 각각 결정상과 모유리의 질량 흡수 계

수이다. 이 경우 회절 강도는 각 결정상의 주peak를 중심으로 측정하였다.

전기 전도도의 측정을 위하여 열처리된 시료의 양쪽면에 상온용 silver paste를 screen printing 한다음 150°C (1hr)에서 건조하여 전극을 만든후 0.1mm(φ) silver wire를 리드선으로 사용하여 측정용 시료를 만들었다.

제작된 시료로 High Voltage Source-Measurement Unit(Keithley-237)를 사용하여 상온(25°C)에서 200°C까지 1°C/min의 속도로 승온시키며 매 10°C 간격으로 직류 전기 전도도를 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

시차 열분석

본 실험에서 조합된 총 10개의 시료중 수증 급냉법으로 충분히 안정한 유리상을 형성한 4개의 시료를 중심으로 시차 열분석을 행하여 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 각 시료는 100°C 이후에서 탈수에 의한 흡열 peak를 나타내었고, 이후 결정화에 의한 2~3개의 발열 peak를 나타내었다. 측정된 발열 peak를 기준으로 열처리 온도를 설정하였다.

특히 최종 발열 peak의 경우 CuO의 함유량이 높을수록, 또는 V₂O₅의 함유량이 낮을수록 보다 고온역으로 이동하였

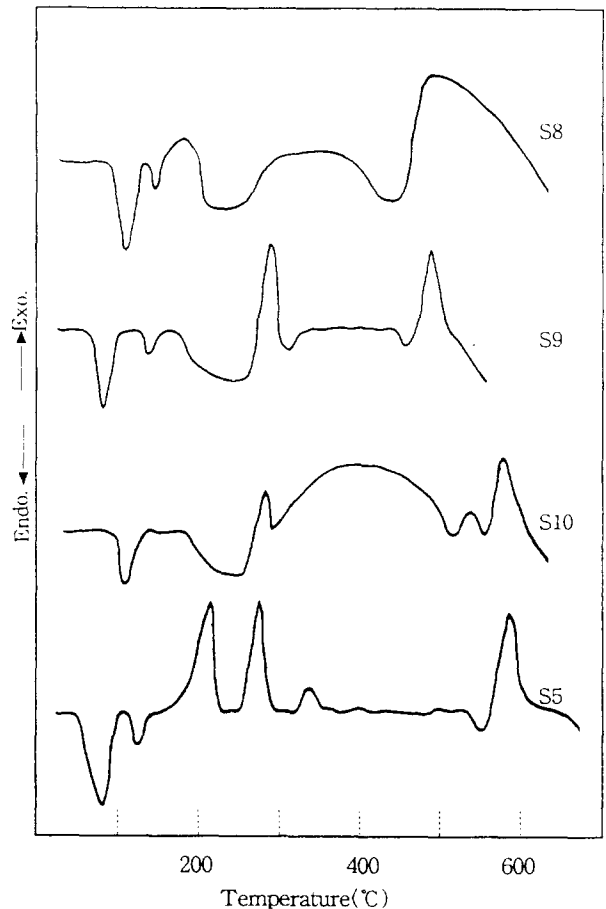


Fig. 1. DTA curves of samples

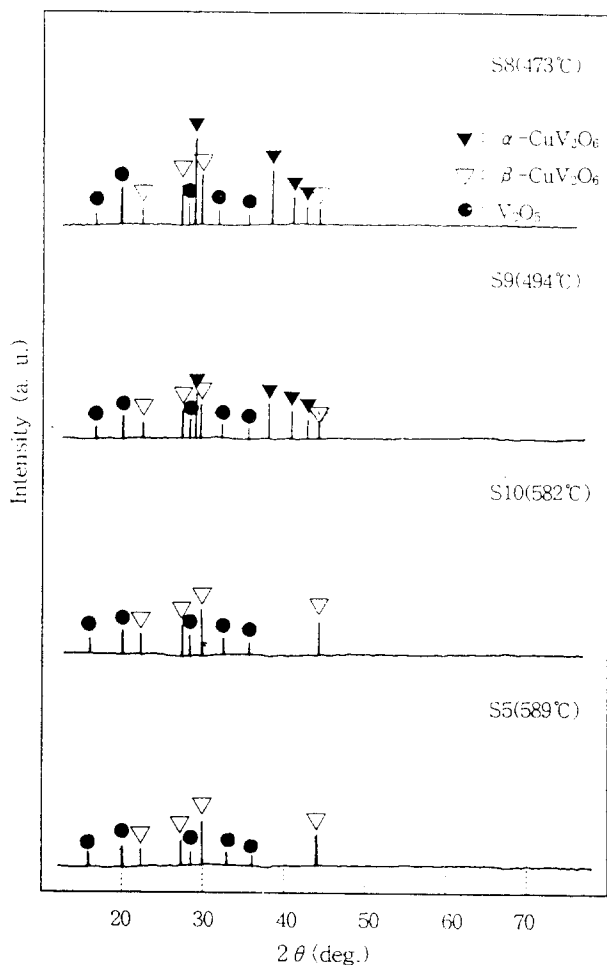


Fig. 2. XRD patterns of different samples with 4 hour-heat treatments

다.

XRD분석

각각의 열처리 온도에서 4시간 동안 열처리한 시료의 XRD결과를 Fig. 2에 나타내었다. S8(473°C)과 S9(494°C)시료에서는 V₂O₅, α-CuV₂O₆ 및 β-CuV₂O₆ 결정상의 peak를 검출 할 수 있고, S10(582°C)과 S5(589°C)에서는 V₂O₅와 β-CuV₂O₆상의 peak를 검출 할 수 있다.

CuV₂O₆의 동질이상 형태인 α-CuV₂O₆는 상온에서 triclinic구조를 가지며 625°C에서 monoclinic β-CuV₂O₆로 전이 한다고 알려져 있다.

따라서 열처리 온도가 각각 473, 494°C인 S8과 S9조성의 경우에는 α→β상으로의 전이온도인 625°C보다 저온역에서 열처리 되어 α상이 검출되고 있으나, S5와 S10의 경우에는 열처리 온도가 582, 589°C로서 전이온도에 거의 근접하므로, 열처리시 α→β 상전이에 의하여 α상은 검출되지 않은 것으로 생각된다.

열처리 시간을 8시간으로 증가시킨 시료의 XRD분석 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 열처리 시간의 증가에 따른 새로운 결정상의 peak는 검출되지 않았고, 석출량의 증가에 기인한 각 결정상의 회절 강도 증가만이 관찰되었다. 특히

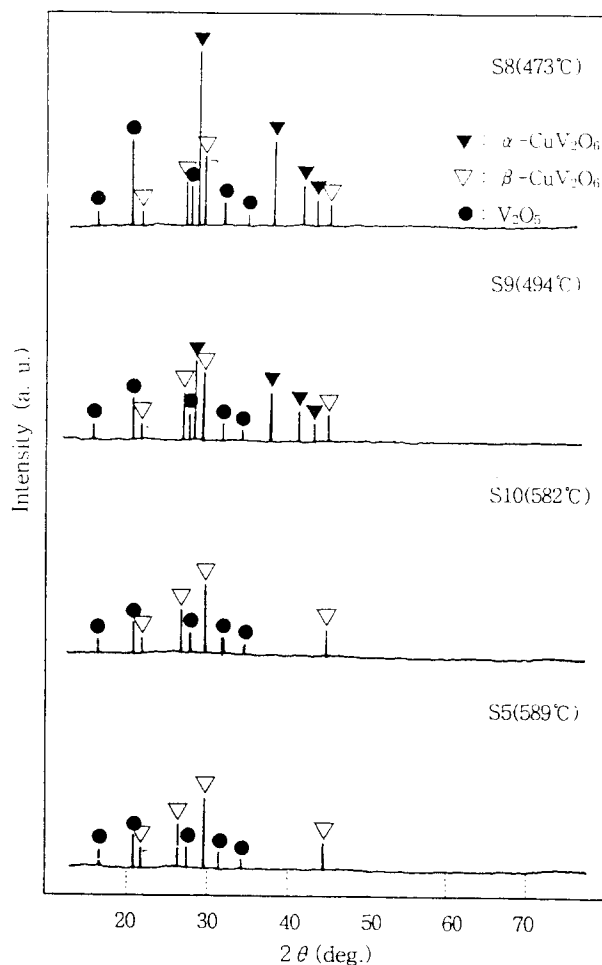


Fig. 3. XRD patterns of different samples with 8 hour-heat treatments

S8시료의 경우 α-CuV₂O₆상의 회절 강도가 가장 큰 폭으로 증가하였다.

열처리 시간을 12시간으로 증가시킨 시료의 XRD분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 경우 앞서와 유사한 경향을 나타내었으나 S8, S9시료의 α-CuV₂O₆상은 열처리 시간이 증가하였음에도 불구하고 회절 강도는 오히려 감소하였다.

이것은 저온상인 α-CuV₂O₆가 열처리 온도에서 장시간 유지될 때 초기에는 석출량의 증가로 회절 강도가 증가하나, 이후 고온상인 β-CuV₂O₆로 전이되는 과정에서 α-CuV₂O₆상의 회절 강도가 약해진 것으로 추정된다.

16시간 열처리한 시료의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 12시간 열처리된 시료의 회절 강도와 별다른 차이점이 관찰되지 않아 결정상의 석출 반응이 어느정도 평형에 도달했음을 알 수 있다.

Fig. 6은 S8시료를 473°C에서 각각 4시간, 8시간, 12시간, 16시간 열처리 하고, 이에 따른 XRD회절선을 나타낸 것이다. 열처리 시간에 따른 α-CuV₂O₆상의 XRD회절 강도 변화를 뚜렷히 관찰 할 수 있다.

이것을 보다 정량적으로 관찰하기 위하여 회절선의 적분

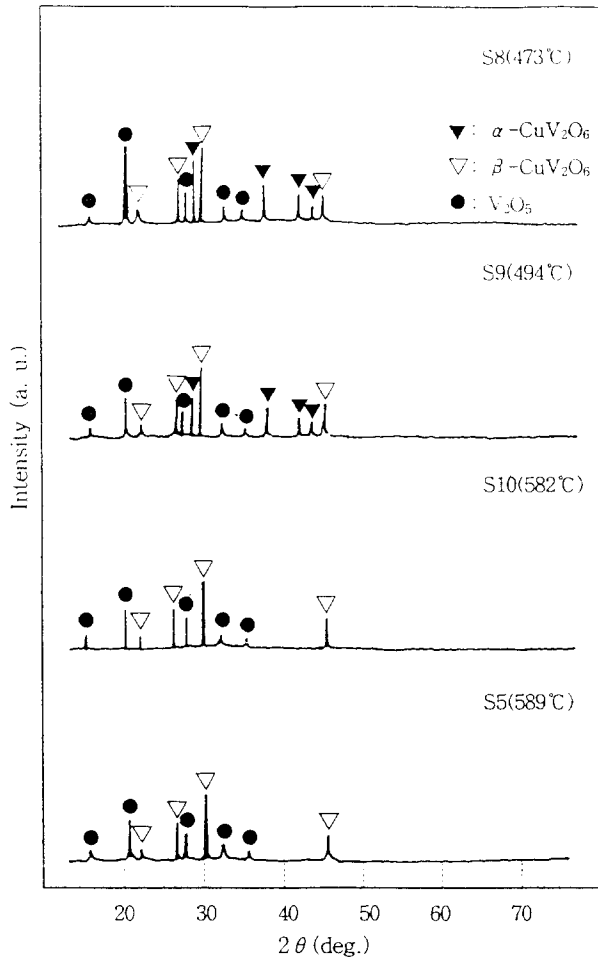


Fig. 4. XRD patterns of different samples with 12 hour-heat treatments

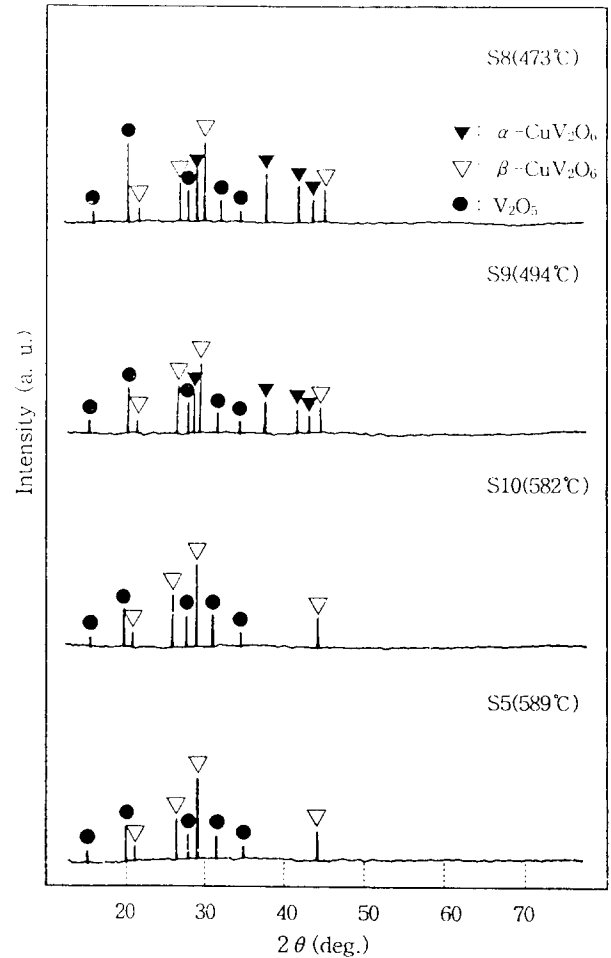


Fig. 5. XRD patterns of different samples with 16 hour-heat treatments

Table 2. Relative ratios of intergrated intensities for α and β - CuV_2O_6 phases of different samples

Sample No.	Heat-treatment		Relative ratio	
	Temperature (°C)	Holding time (hr)	α - CuV_2O_6	β - CuV_2O_6
S5	589	4	1	91
S8	473		70	64
S9	494		32	73
S10	582		1	97
S5	589	8	2	95
S8	473		100	70
S9	494		37	79
S10	582		2	100

강도 값을 구하여 Table 2~3에 나타내었다. 회절선의 적분 강도는 결정화시 석출되는 결정상의 양에 비례한다고 알려져 있다²¹⁾. 따라서 표준 시료를 통한 결정화도의 정량이 힘든 경우 회절 강도를 이용하여 대략적인 석출 결정상의 상대량을 파악 할 수 있다.

Table 2는 α - CuV_2O_6 상과 β - CuV_2O_6 상의 회절 적분 강도 값중 가장 높은 수치를 100으로 하고 그 상대값을 비교한 것이다. Fig. 2에서도 볼 수 있듯이, S8과 S5시료에서는 α - CuV_2O_6 상의 적분 강도가 비교적 높게 나오고 있으나 S5, S10시료에서는 α - CuV_2O_6 상의 적분 강도 값이 낮다.

Table 3. Relative ratios of intergrated intensity for α and β -CuV₂O₆ phases of sample S8 with different heat-treatments

Sample No.	Heat-treatment		Relative ratio	
	Temperature (°C)	Holding time(hr)	α -CuV ₂ O ₆	β -CuV ₂ O ₆
S8	473	4	70	64
		8	100	70
		12	49	71
		16	42	72

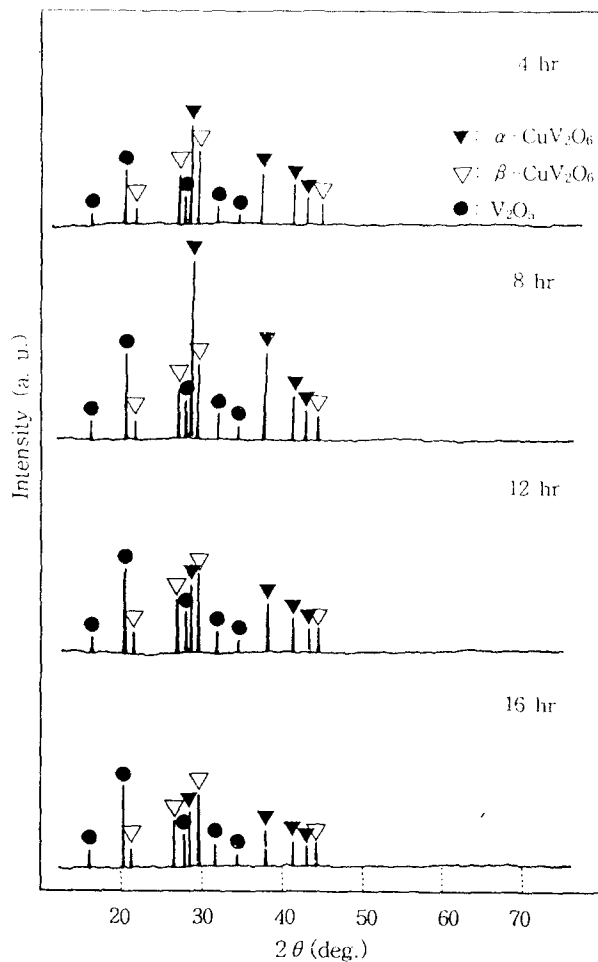


Fig. 6. XRD patterns of S8(0.2CuO-0.56V₂O₅-0.24B₂O₃) with different heat treatments at 473°C

그리고 8시간으로 열처리 시간을 증가시키면 각 상의 적분 강도값이 증가한다. α -CuV₂O₆상은 S8시료를 473°C에서 8시간 열처리 하였을 때, β -CuV₂O₆상은 S10시료를 582°C에서 8시간 열처리 하였을 때 가장 높은 값을 나타내고 있다.

Table 3은 S8시료의 α -CuV₂O₆상과 β -CuV₂O₆상의 회절 적분 강도 값을 나타 낸 것이다. α -CuV₂O₆상은 8시간 열처리시 최고 값을 나타내었고, 이후 열처리 시간의 증가에 따라 감소하고 있다. β -CuV₂O₆상의 회절 적분 강도 값

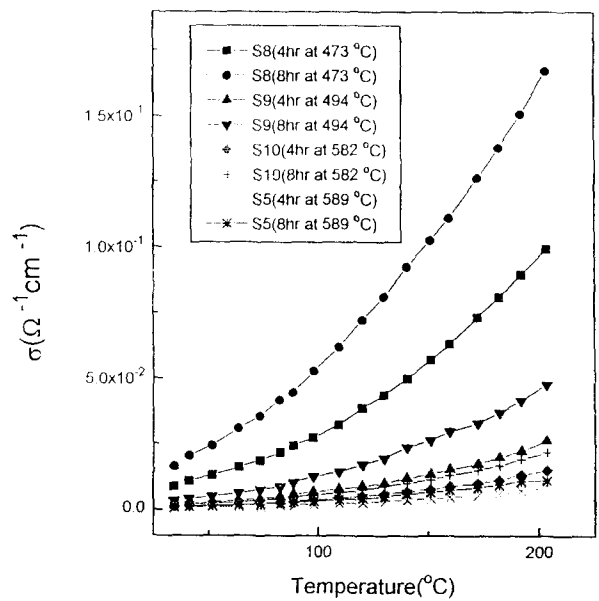


Fig. 7. Temperature vs. electrical conductivities for different samples

은 열처리 시간의 증가에 따라 미소하게 증가하고 있다.

Alexander식²¹⁾에 의하여 V₂O₅의 결정화도를 계산하였는데, 전 조성과 열처리 온도에서 15~20%로서 큰 변화가 없었다.

전기 전도도

열처리된 시료의 온도에 따른 전기 전도도를 Fig. 7에 도시하였다. 각 시료는 상온(303K)에서 10⁻⁴~10⁻²Ω⁻¹cm⁻¹ 정도의 전기 전도도를 나타내었다. 이 수치는 일반적인 phosphate 또는 borate glass의 직류 전기 전도도 10⁻⁵~10⁻⁷Ω⁻¹cm⁻¹보다 10³ order 높은 수치이며, network former를 함유하지 않고 초급냉법으로 제조한 CuO-V₂O₅ glass¹³⁾보다 10¹ order 높다. 특히 S8 시료의 경우 2.7×10⁻²Ω⁻¹cm⁻¹로 SrO-Sb₂O₃-V₂O₅ 조성계 유리¹¹⁾를 열처리하여 얻은 전기 전도도(1.8×10⁻²Ω⁻¹cm⁻¹) 보다도 높은 값을 보이고 있다.

Seebeck coefficient 측정결과 음(-)의 값이 관찰되었다. 따라서 전자가 charge carrier인 n-type 반도체임이 확인되었다.

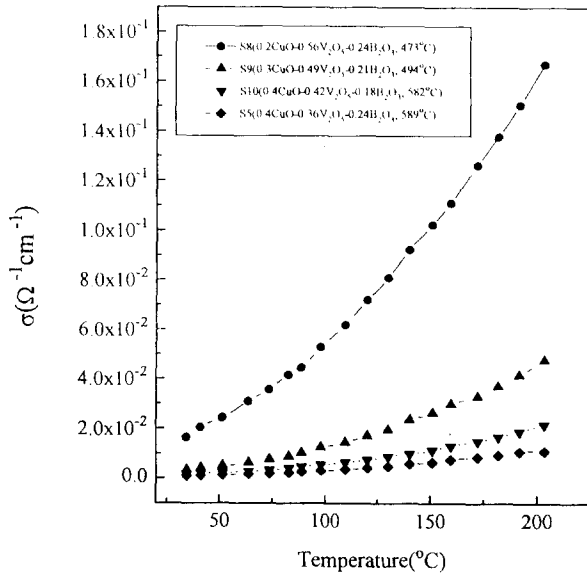


Fig. 8. σ vs. T for 8hr heat treatment samples

조성변화에 따른 전기 전도도 변화

각 조성의 시료를 8시간 열처리 하여 측정된 전기 전도도를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 열처리 시간이 같을 경우 출발 조성에서 V_2O_5 의 함유량이 많을수록 전기 전도도는 높게 관측되었다. 이런 V_2O_5 함유량의 증가에 따른 전기 전도도 상승 효과는 시료의 염기도와도 중요한 연관성을 가진다. 시료의 염기도는 함유한 CuO와 B_2O_3 와 관계가 깊으며 V_2O_5 함유량의 증가는 상대적으로 CuO와 B_2O_3 의 비에 영향을 끼친다.

SrO-Sb₂O₃-V₂O₅⁽¹¹⁾와 Bi₂O₃-SrO-V₂O₅⁽¹²⁾계 유리에서 보고된 바와는, 조성에서 염기도의 감소가 있을시 전기 전도도가 상승한다고 하였다. 따라서 전자를 주는 염기로 볼수 있는 CuO와 전자를 받는 산으로 볼수 있는 B₂O₃의 비 CuO/B₂O₃의 값이 커질수록 염기도가 커진다. 염기도가 커질수록 전기 전도에 관여하는 V⁴⁺ ion이 감소하여 전기 전도도가 감소한 것으로 생각된다.

열처리 조건에 따른 전기 전도도의 변화

S8시료를 473°C에서 열처리 시간을 달리하여, 이에 따른 직류 전기 전도도의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 측정 온도는 25°C~200°C로 설정하였다. Fig. 9에서 전기 전도도는 온도에 따라 지수 함수적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이 경우 8시간 열처리시 가장 높은 전기 전도도 값을 보이고 있다.

앞서의 XRD 분석 결과에서 α -CuV₂O₆상의 경우 8시간에서 최대 적분 강도를 나타내었고 이후 적분 강도값이 감소하였는데, 시료의 직류 전기 전도도의 변화도 이 양상과 일치하였다. 이러한 경향은 본 실험에서 측정된 모든 시료에서 동일하였고 α -CuV₂O₆ 상이 검출되지 않은 S5, S10의 경우 전기 전도도가 평균 10⁻⁴ Ω⁻¹cm⁻¹ 정도로 낮은 값을 나타내었다. 따라서 α -CuV₂O₆상이 전도 기구에 중요

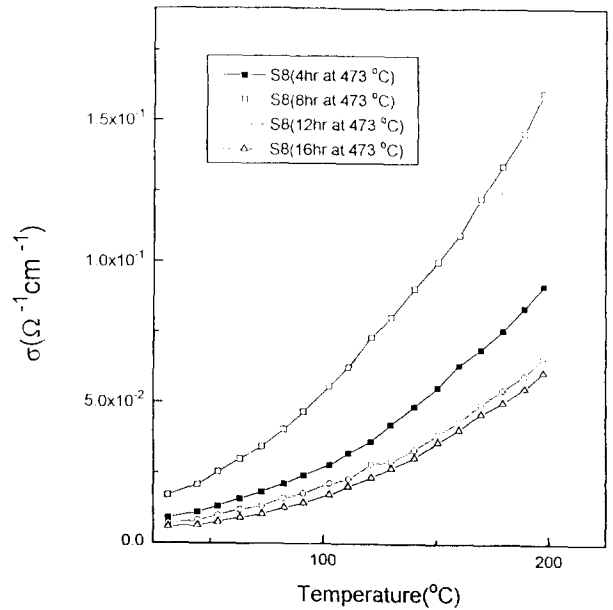


Fig. 9. Temperature vs. electrical conductivities for sample S8 with different heat-treatments

한 영향을 미치는 결정상임을 추정할 수 있다.

이는 석출 결정상인 α -CuV₂O₆가 도전성 결정체로서 matrix인 유리질상보다 전기 전도도에 대한 기여가 크기 때문이라고 생각된다.

전기 전도 기구

Vanadate glasses는 일반적으로 V⁴⁺와 V⁵⁺간의 redox reaction에 의한 small polaron hopping이 발생한다고 알려져 있다⁽¹³⁾. 유리질 matrix에 생성된 결정질 상에서의 전도 기구 또한, V₂O₅, α -CuV₂O₆, β -CuV₂O₆의 세 상에서 vanadium ion이 V⁵⁺로 존재하여 excess electron의 trapping site로 작용하기에 결정질에서도 small polaron hopping이 일어나리라고 예상된다⁽¹¹⁾. Mott와 Austin⁽¹⁵⁾에 의하면 small polaron hopping에 의한 전도 이론에서 직류 전기 전도도는,

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right) \tag{2}$$

여기에서, W_a는 conduction activation energy

$$\sigma_0 = [\nu_o N e^2 R^2 C_v (1 - C_v) / R] \exp(-2\alpha R)$$

ν_o : optical phonon frequency

N: density of transition metal ions

R: distance between transition metal ions

C_v: concentration of one type ion

α^{-1} : radius of localized wavefunction

이다. 이때 N, R, C_v는 유리 조성에 의존하는 양이기에 같은 조성에 대해서는 상수로 볼수 있으며, adiabatic regime에서는 $\exp(-2\alpha R) \approx 1$ 이기에 σ_0 는 상수로 생각할수 있다. 따라서 Fig. 7~9에 나타난 시료들의 직류 비전기 전도도

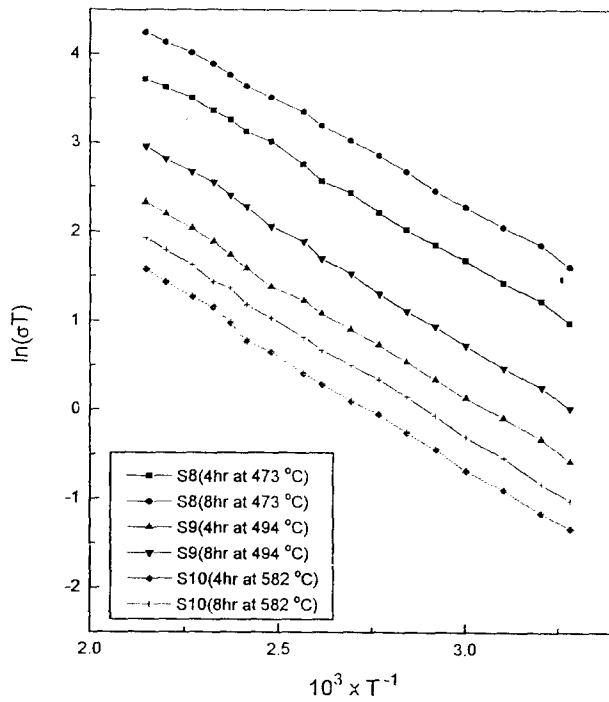


Fig. 10. $\ln(\sigma T)$ vs. T^{-1} for different samples

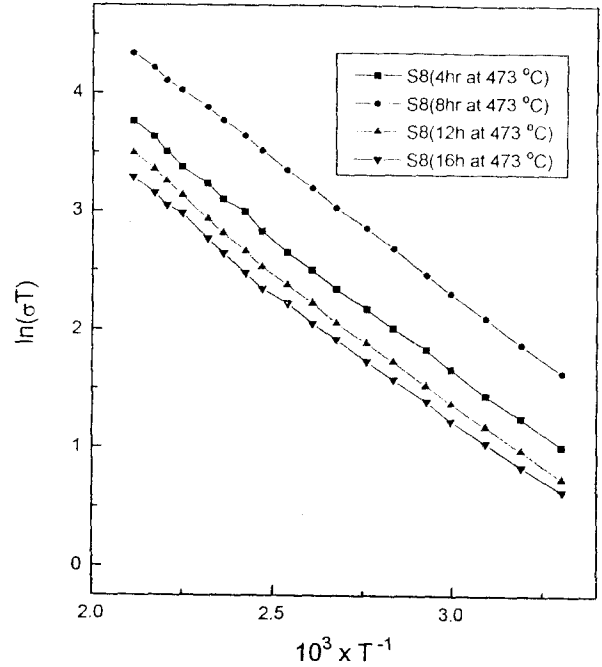


Fig. 11. $\ln(\sigma T)$ vs. T^{-1} for sample S8 with different heat-treatments

Table 4. Activation energies of electrical conduction for different samples

Sample No.	Heat-treatment		Activation energy Wa (eV)
	Temperature(°C)	Holding time(hr)	
S8	473	4	0.105
		8	0.098
S9	494	4	0.112
		8	0.109
S10	582	4	0.117
		8	0.114
S5	589	4	0.124
		8	0.119

Table 5. Activation energies of electrical conduction for sample S8 with different heat-treatments

Sample No.	Heat-treatment		Activation energy Wa (eV)
	Temperature(°C)	Holding time(hr)	
S8	473	4	0.105
		8	0.098
		12	0.108
		16	0.110

를 $\ln(\sigma T)$ vs. T^{-1} 에 plot하여 직선적인 비례 관계가 성립하면 small polaron hopping conduction이, 지수 함수적인 비례 관계가 성립한다면 variable range hopping conduction이 전도 기구로 작용한다고 결론 지을 수 있다¹²⁾.

Fig. 10와 Fig. 11에 나타난 전도도 곡선에서 $\ln(\sigma T)$ -

T^{-1} 간에 직선적 비례관계가 성립한다. 그러므로 본 실험에서 사용된 조성의 결정화 유리는, 25°C~200°C의 온도 구간에서 small polaron hopping conduction이 일어나며 variable range hopping은 발생하지 않음을 알 수 있다.

Table 4~5에 각 유리 조성파 열처리 시간에 따른 시료

들의 conduction activation energy(W_a)를 표시 하였다. 본 조성의 결정화 유리에 대한 W_a 는 0.098~0.124eV로서, SrO-Sb₂O₃-V₂O₅계 결정화 유리¹¹⁾에서의 수치 0.10~0.13eV와 비슷한 값을 나타내고 있다.

결 론

CuO-V₂O₅-B₂O₃계 전자 전도성 유리에 대한 연구에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 본 조성의 전자 전도성 유리는 charge carrier가 전자인 n-type 반도체였다.
2. 열처리에 의하여 V₂O₅, α -CuV₂O₆ 및 β -CuV₂O₆상이 석출되었다.
3. 전기 전도도는 상온(303K)에서 10^{-4} ~ $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 값을 보였다.
4. 조성에 따른 전기 전도도 변화는 V₂O₅함량이 증가 할수록, 염기도(CuO/B₂O₃)가 적어질수록 증가하였다.
5. 열처리에 의하여 α -CuV₂O₆상의 석출량이 많을수록 전기 전도도가 높아지며, 전기 전도에 대한 활성화 에너지 값은 낮아졌다. 계산되어진 전도 활성화 에너지는 0.098~0.124eV였다.
6. 전기 전도 기구는 30°C~200°C 사이에서 small polaron hopping mechanism이었으며, 이 온도 구간에서 variable range hopping mechanism에 의한 전기 전도는 관찰되지 않았다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국 학술진흥 재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구 되었음. 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Machida, H. Tanaka, and T. Shigematsu, Chem. Lett., 1755 (1993)
2. J. H. Kennedy, Mater. Chem. Phys., 23, 29 (1989)
3. 辰巳砂 昌弘, "Super Conducting Glass",セラミックス. 29(6) 499
4. J. P. Prereira-Ramos and R. Messina, Solid State Ionics 40/41, 970 (1990)
5. R. Singh and K. Sehtupathi, J. Phys. D: Appl. Phys., 22, L709 (1989)
6. M. Wasiucioneck, J. Garvarczyk, P. Kurek and W. Jakubowski, Solid State Ionics 70/71, 346 (1994)
7. 清水勇, 應用物理, 51, 1135 (1982)
8. 土田英俊, 化學, 38, 418 (1983)
9. L. Jourdain, J. L. Souguet, V. Delord and M. Ribes, Solid State Ionics, 28, 1490 (1988)
10. H. Ohtsuka and S. Okada, Solid State Ionics 40/41, 946 (1990)
11. H. Sakata, M. Amano, T. Ishiguro and T. Hirayama, J. Ceram. Soc. Japan, 100[12] 1398 (1992)
12. M. Amano, H. Sakata, K. Tanaka and T. Hirayama, J. Ceram. Soc. Japan, 102[5] 424 (1994)
13. A. Tsuzuki, S. Kawasaki, M. Awano, T. Sekiya and Y. Torii, Mater. Res. Bull., 23, 323 (1988)
14. A. Tsuzuki, S. Kawasaki, T. Sekiya, Y. Torii and E. Ishii, Mater. Res. Bull., 22, 1315 (1987)
15. I. G. Austin and N. F. Mott, Adv. Phys., 18, 41 (1969)
16. N. F. Mott and E. A. Davis "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" 2nd edn. Oxford University Press (1979)
17. A. Tsuzuki, K. Kani, S. Kawakami, T. Sekiya and Y. Torii, J. Mater. Sci. Lett., 9, 706 (1990)
18. V. K. Dhawan, A. Mansingh and M. Sayer, J. Non-Cryst. Solids, 51, 87 (1982)
19. N. Lebrun, M. Le'vy and J. L. Soquet, Solid State Ionics, 40/41, 718 (1990)
20. 森 英嗣, 北見高志, 坂田浩伸, J. Ceram. Soc. Japan, 101, 347 (1993)
21. U. Rokakuho, "X-Ray Diffraction Analysis", 内田老鶴圃 (1989)