

분위기 산소농도 및 열처리에 따른 Mn-Ni계 산화물 박막의 특성

최성호 · 김철수 · 이용성
전자부품연구원

Effects of Oxygen Partial Pressure and Annealing on the Characteristics of Mn-Ni Oxide Thin Films

S. H. Choi, C. Kim and Y. S. Lee
KETI (Korea Electronics Technology Institute)

(1999년 3월 18일 받음, 1999년 5월 15일 최종수정본 받음)

초 록 기판온도 320°C에서 알루미늄 기판 위에 형성한 NTC 써미스터용 Mn-Ni계 산화물 박막의 산소가스 농도 변화와 막 형성 후 열처리에 따른 미세구조, 결정상, 비저항, B정수 변화에 관하여 연구하였다. 미세구조는 주상 구조(columnar structure)를 지녔으며 열처리 온도가 증가함에 따라 700°C 부근에서 등축 결정립(equiaxed grain) 형태의 미세구조로 바뀌기 시작하였다. 박막의 결정상은 대부분 입방 스피넬(cubic spinel) 상과 입방 Mn₂O₃ 상이 공존하였으며 산소농도 0.16%~0.7%의 경우 800°C에서 열처리하였을 때 입방 스피넬 상만이 존재하였다. 분위기 산소의 농도가 증가함에 따라 비저항과 B정수도 급격하게 감소하다가 다소 증가하였으며, 600°C~700°C로 열처리할 경우 이 값들이 대체로 낮고 안정된 특성을 보였다.

Abstract Mn-Ni oxide thin films for NTC thermistor application were sputtered on alumina substrates at 320°C. Effects of various oxygen partial pressures and annealing temperatures on the microstructure, crystal phase, resistivity and B constant were investigated. In general, microstructure of the films deposited was columnar grain structure. After annealing at 700°C, the microstructure was begun to transform to equiaxed grain structure. Most of the phases were mixture of cubic spinel and Mn₂O₃. As the oxygen concentration increased, the resistivity and B constant were greatly decreased, and these values become low and stable after annealing between 600°C and 700°C.

1. 서 론

일반적으로 NTC(Negative Temperature Coefficient) 써미스터(thermistor)는 Mn-Ni계 산화물을 포함한 전이 금속산화물 반도체로 온도상승에 따라 저항이 지수적으로 감소하는 성질을 갖고 있으며, 이를 이용하여 온도센서 및 회로의 온도보상용 부품 등으로 다양하게 사용되고 있다.¹⁾

NTC 써미스터의 기본적인 특성인 저항-온도 특성은 어떤 온도범위에서 저항값과 온도와의 관계를 의미하고, 근사적으로 식 (1)로 표시한다.

$$B = (\ln R_1 - \ln R_2) / (1/T_1 - 1/T_2) \quad (1)$$

여기서 B는 B정수(K), T₁, T₂는 서로 다른 임의의 온도(K), R₁, R₂는 T₁, T₂에서의 저항값을 나타낸다. 일반적으로 써미스터의 저항과 B정수는 재료조성 및 소결조건에 의해 결정되어진다.

써미스터 재료중에서 Mn-Ni계 산화물은 가장 기본적인 NTC 써미스터 조성계로서 그 동안 많은 연구가 행하여져 왔으며, 응용제품의 경박단소화 및 고성능화를 위해 박막 형태의 써미스터에 대한 연구가 진행되어왔다.^{2~5)}

Baliga 등²⁾은 스퍼터(sputter)에 의해 석영(quartz) 기

판 위에 Mn-Ni계 써미스터 박막을 증착하였다. 기판온도 180°C에서 아르곤 가스(Ar gas) 분위기로 증착한 박막은 결정립 크기가 0.5 μm 이하인 다결정 막으로 초기 저항값이 매우 높고 불안정한 전기적 특성을 보였으며, 0.04% 산소분위기에서 스퍼터한 경우 벌크특성과 유사한 박막을 얻었다. P. Fau 등³⁾은 유리 기판 위에 0.03~2 μm 두께의 써미스터 박막을 증착하였는데, 미세구조는 원뿔형의 주상(conical columnar) 구조이었으며, 아르곤 분위기에서 증착한 박막의 상온 비저항과 B정수는 각각 15kΩ·cm와 4300 K로 벌크의 특성보다 높게 나타났다. 또한 산소/아르곤 비가 0.17%에서 target의 전기적 특성과 가장 근접한 박막이 형성되었다. 또한, 최근의 연구결과⁴⁾ 스퍼터로 알루미늄 기판 위에 Mn-Ni계 산화물 박막을 형성함에 있어서 순수한 아르곤 분위기에서 기판 온도만을 변화시켰을 경우 미세구조는 178°C 이하에서 증착한 막의 경우 섬유형 미세조직(fibrous microcrystalline)이었고, 320°C와 400°C에서는 주상 구조로 바뀌었다. 또한, 900°C에서 열처리한 박막의 경우 등축 형태의 미세구조를 나타내었다. 박막의 결정상은 대부분 입방 NiMn₂O₄ 스피넬 상과 입방 Mn₂O₃ 상이 공존하였고, 기판온도가 증가함에 따라 비저항과 B정수가 급격하게 감소하였으며, 600°C~700°C로 열처리할 경우 이 값들이 대체로 낮고 안정된 특성을 보였다.

본 연구에서는 Mn-Ni계 산화물 써미스터 소결체 타겟(target)을 이용하여 RF 스퍼터 법으로 기판온도를 320°C로 유지하고 아르곤 분위기 중 산소농도를 변화시키면서 박막을 제조하였고, 또한, 박막을 600°C~800°C로 열처리함에 따른 결정상, 미세구조 및 전기적 특성의 변화에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 타겟은 Mn_3O_4 와 NiO 분말(고순도 화학(연))의 비가 80:20(wt%)의 조성으로서 원료 혼합은 planetary 볼밀(ball mill)(Fritsch pulverisette 5)을 사용하였다. 혼합된 원료는 건조한 후 분쇄하고 전기로에서 800°C로 하소(calcination)를 거친 뒤 결합제를 첨가한 다음 전술한 방법으로 혼합을 하였다. 원료 건조 후 분쇄와 체(sieve)로 거른 다음 프레스(press)로 1차 성형을 마친 뒤 CIP(Cold Isostatic Press, 2500psi, 1분)를 이용하여 성형을 하였다. 성형체는 1250°C에서 4시간동안 소결(sintering)을 하였고, 직경 2인치, 두께 5 mm의 타겟을 제작하였다.

RF/DC 스퍼터 장치(아펙스 EOS-310)를 이용하여 표 1의 공정조건으로 약 0.5에서 0.8 μ m 정도의 Mn-Ni 계 박막을 증착하였고, 분위기 산소농도(%), 산소/산소와 아르곤 혼합가스) 변화에 따른 박막의 특성 변화를 관찰하였다.

증착된 시편의 조성은 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy, Cambridge 360)을 이용하여 에너지 분산 분광법(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)으로 확인하였으며, 열처리 조건에 따른 결정상 변화와 미세구조 변화는 X선 회절분석(XRD, X-Ray Diffraction, Phillips X'PERT-MPD)와 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy, Phillips CM30)으로 분석하였다. 또한, 박막 중의 산소함량 분석을 위하여 러더퍼드 후방산란법(RBS, Rutherford backscattering spectrometry)을 이용하였다.

전기적 특성을 평가하기 위해 그림 1과 같이 박막용 알루미늄 기판 위에 폭과 간격이 각각 500 μ m의 정사각형이 되도록 1 μ m 두께의 백금전극을 형성한 후 써미스터막을 증착하였다. 백금전극의 증착은 RF/DC 스퍼터(한국베리안, VKS-35)를 이용하여 아르곤 가스 30sccm, 반응 챔버(chamber) 압력 4.4mtorr, DC 350W의 조건으로 13분

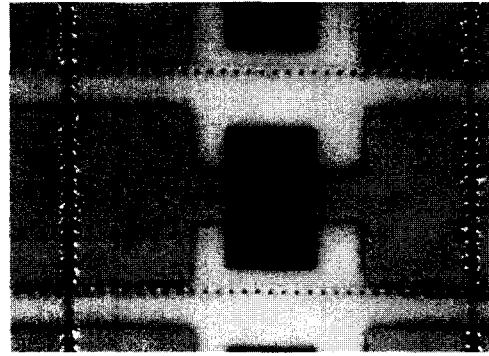


Fig. 1. An optical micrograph of thin film NTC thermistor sample.

30초간 실시하였다. 써미스터막의 대표적인 비저항과 B정수를 구하기 위해 TCR(Temperature Coefficient of Resistance) 측정장치(S & A 2500E)를 이용하여 -25°C에서부터 85°C까지 25°C 간격으로 온도를 변화시켜가면서 온도변화에 따른 저항치를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 써미스터막 증착시 분위기 산소농도를 0%,

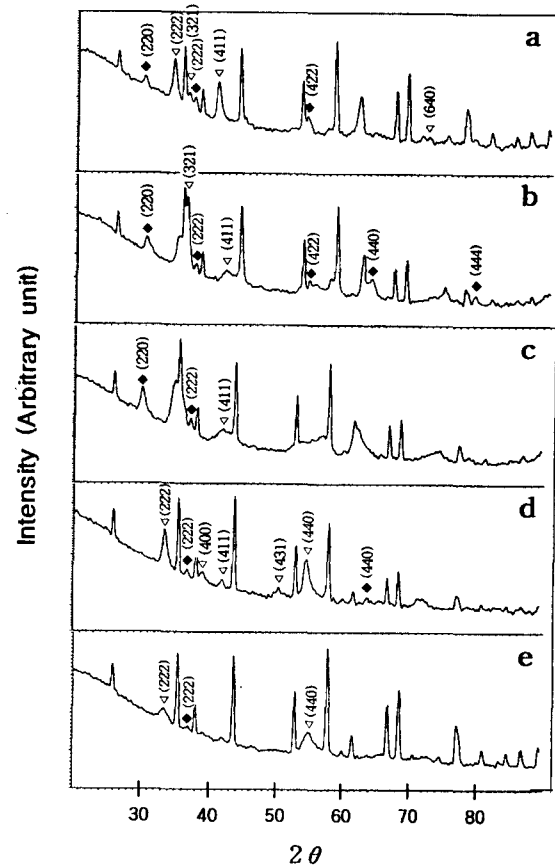


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the as-deposited films at 320°C with (a) 0%, (b) 0.04%, (c) 0.16%, (d) 0.7%, (e) 11% oxygen concentrations. (◆ cubic spinel, ▽ Mn_2O_3 , Peaks without marking : Al_2O_3)

Table 1. Sputtering conditions.

Target	Zinch $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$
Substrate	99.6% Al_2O_3
Annealing Temperature(°C)	600, 700, 800
Substrate Temperature(°C)	320
O_2 concentration ($O_2/Ar+O_2$, %)	0, 0.04, 0.16, 0.7, 11
Pressure(mtorr)	30
RF power(W)	100
Sputter time(min.)	60

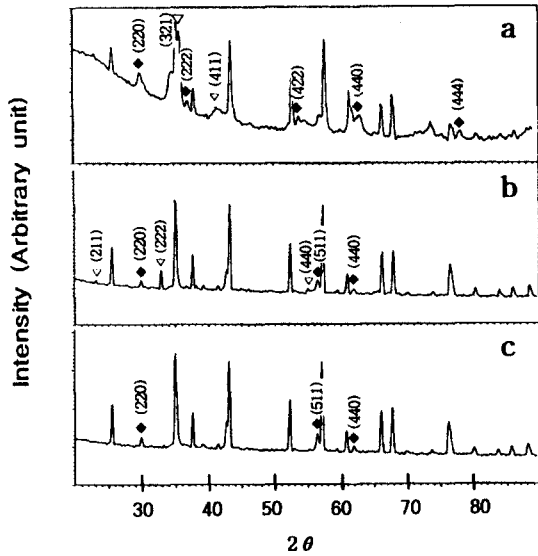


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the films deposited at 320 °C, 0.04% O₂ (a) as-deposited (b) 600 °C annealed (c) 800 °C annealed. (◆ cubic spinel, ▽ Mn₂O₃, peaks without marking : Al₂O₃)

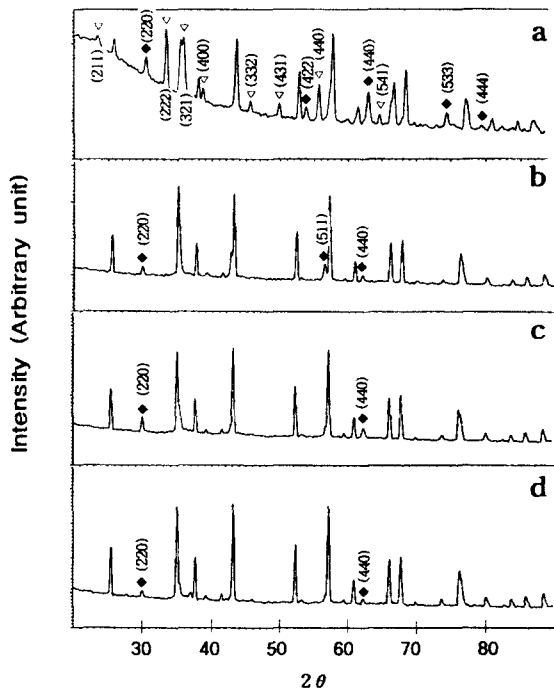


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of 800 °C annealed films with (a) 0% (b) 0.04% (c) 0.16% (d) 0.7% oxygen concentration. (◆ cubic spinel, ▽ Mn₂O₃, Peaks without marking : Al₂O₃)

0.04%, 0.16%, 0.7%, 11%의 조건으로 박막을 증착한 시편의 XRD 측정 결과이다. 시편의 XRD 패턴으로부터 입방 NiMn₂O₄ 스피넬 상과 입방 Mn₂O₃ 상이 함께 존재하는 것을 알 수 있는데, Mn-Ni 2원계 산화물의 평형 상태도에서 볼 때 본 연구에서 사용한 조성의 이론적인 결정상은 입방 스피넬 상이지만, 앞선 연구⁴⁾에서도 언급되었듯이 본 연구에서 사용한 타겟이 입방 스피넬 상과 함께 입방

Mn₂O₃ 상을 포함하고 있기 때문에 박막 중에 Mn₂O₃ 상이 발견되는 것으로 생각된다. 산소농도가 0%에서는 Mn₂O₃ 상은 (222)와 (411)의 피크(peak)가 우선방위(preferred orientation) 피크이었으나 산소농도가 증가하면서 (222)와 (411) 피크가 약해졌으며, 0.7%에서는 (222) 피크와 함께 (411) 피크 보다 (440) 피크가 우선방위로 되는 현상이 나타났다. 그리고, 산소농도 11%에서는 (222), (440) 피크들이 무더(broad)지는 경향을 나타내는 것으로부터 박막의 결정성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한, 입방 스피넬 상은 (220) 피크가 산소농도가 0%에서 0.16%로 증가하면서 우선방위를 나타내었다가 산소농도 0.7% 이상에서 사라지는 것을 알 수 있었다.

그림 3은 산소농도를 0.04%로 증착한 막의 열처리 변화에 따른 XRD 측정 결과이다. (a)는 막 증착 직후의 것이며, (b)와 (c)는 막 증착 후 각각 600 °C와 800 °C에서 열처리한 시편으로 앞의 열처리에 따라 결정상 및 우선방위에 변화가 발생하는 것을 알 수 있었다. 증착 직후와 600 °C에서 열처리한 박막의 결정상은 입방 스피넬 상과 입방 Mn₂O₃ 상으로 나타났다. Mn₂O₃ 상의 경우에는 증착 직후 (321) 피크가 주된 결정방향이었으나 600 °C에서는 (321) 피크가 사라지고 (222) 피크가 우선방위로 나타났다. 800 °C에서 열처리한 박막의 경우에는 주된 결정상이 입방 스피넬 상이었다. 또한, 그림 4에 나타남과 같이 산소농도 변화에 따라 증착된 막들을 800 °C에서 1시간 동안 열처리한 후의 XRD 분석 결과 산소농도가 0.04%에서 0.7%일 때는 입방 스피넬 상으로 변화되었으며, 산소농도가 0%의 경우에는 입방 스피넬 상과 Mn₂O₃ 상이 같이 존재하는 것으로 나타났다.

그림 5는 산소농도가 0.04%일 때 열처리 온도에 따른 박막의 단면 TEM 사진을 보인다. 그림 4(a)는 증착 직후의 막으로 미세한 주상(micro-columnar) 형태의 구조를 보이며, (b)는 600 °C에서 열처리한 막으로 뚜렷한 주상 구조를 나타내고 있으며, 주상 결정의 폭은 열처리에 따라 크게 증가함을 알 수 있다. 그림 5(c)는 700 °C에서 열처리한 막으로 막의 표면부는 뚜렷한 주상 구조를 가지며 기판부의 막은 주상 형태의 구조에서 등축 재결정립(equiaxed recrystallized grains) 형태의 구조로 변화되었음을 알 수 있다. 그림 5(d)는 800 °C에서 열처리한 막으로 주상 구조였던 부분들이 모두 등축 재결정립 형태의 구조로 변화했다. 각 TEM 사진 중에 삽입된 전자회절패턴(Electron Diffraction Pattern)을 볼 때 미세한 조직(microcrystal) (a)의 ring 패턴으로부터 (b), (c)의 주상 형태의 미세 조직인 경우 점차 점(spot) 패턴 형태로 변화하였으며, 등축 조직인 (d)의 경우 빔전자 회절(CBED, Convergent Beam Electron Diffraction) 패턴의 분석 결과 단위 부피(cell volume)가 약 151 Å³으로 입방 스피넬 상으로 분석되었다. 결국 증착 직후에 미세한 섬유형태의 스피넬과 Mn₂O₃ 혼합상이 600 °C의 열처리를 거치면서 성장과정을 통해 주상 구조를 나타내었고 700 °C의 열처리에 의해 기판 부위에서부터 재결정이 시작되어 800 °C 열처리에 의해 보

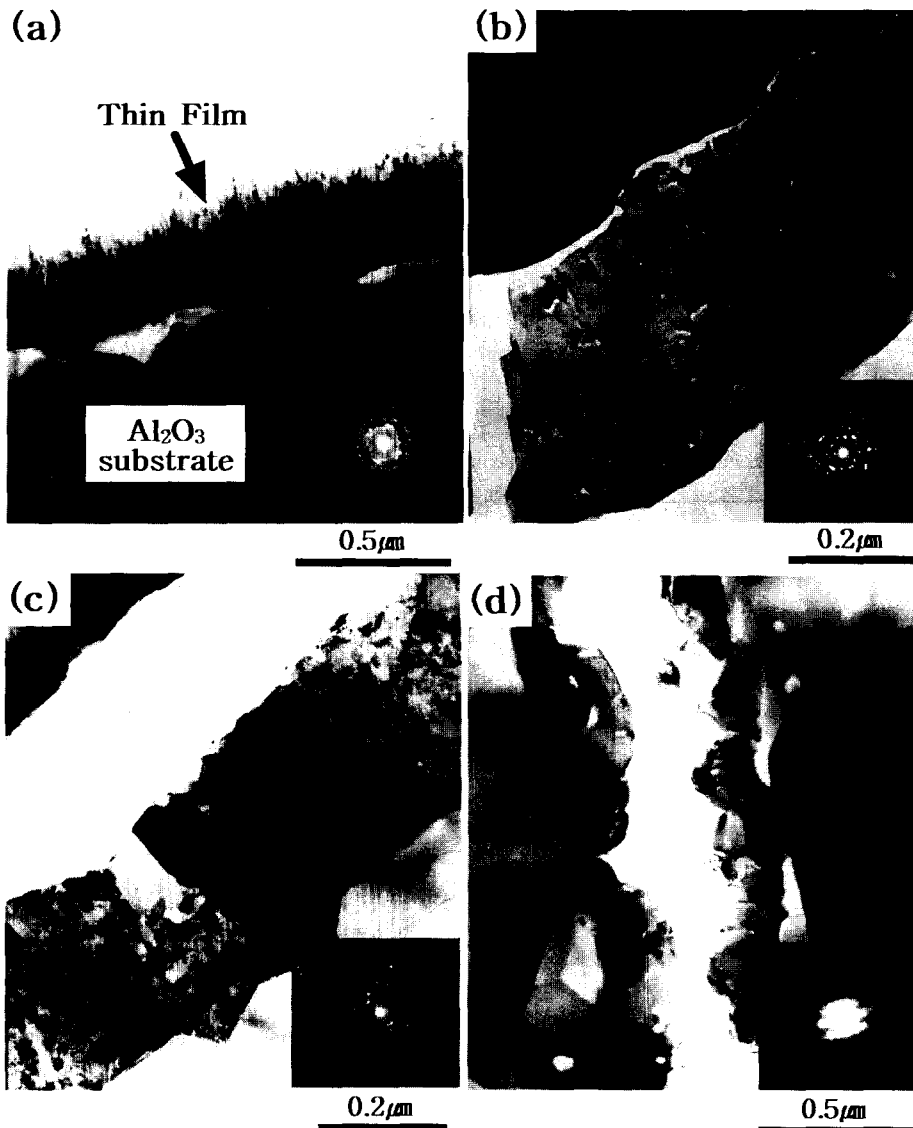


Fig. 5. TEM cross-sectional view of Mn-Ni oxide thin films annealed at (a) as-deposited (b) 600 °C (c) 700 °C (d) 800 °C under the oxygen concentration of 0.04%. (substrate : Alumina)

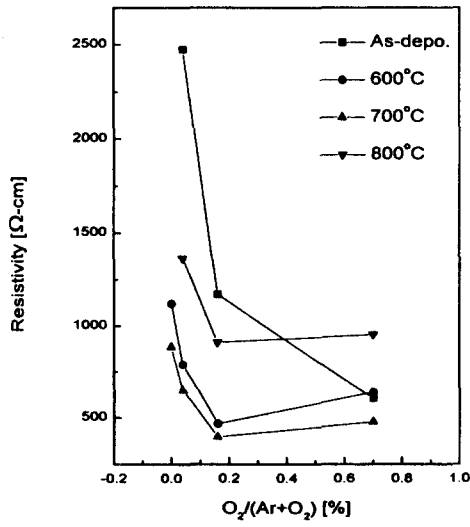
Table 2. RBS Simulation Data.

Oxygen concentration (%)	Mn (at%)	Ni (at%)	O (at%)
0	34.4	9.2	56.4
0.04	34.5	8.5	57
0.16	34.5	8.5	57
0.7	32.5	8.5	59
11	33	8	59

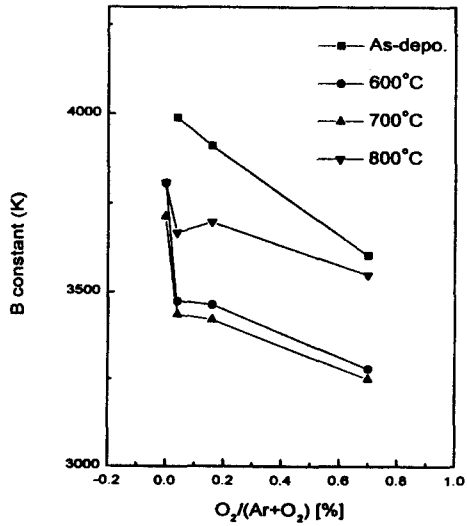
다 안정한 스피넬 상을 가진 등축 재결정립 형태로 변화되는 것으로 생각된다. 또한, 표 2의 써미스터 박막의 RBS 분석결과 분위기 산소농도가 증가함에 따라 써미스터막 중의 산소함량은 대체적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 박막 중의 산소함량은 분위기 산소농도가 0.16% 이하는 약 57at%이었으며 산소농도 0.7% 이상의 경우 약 59at%로 약간 증가하는 것으로 나타났다.

증착된 Mn-Ni계 산화물 박막의 산소농도 변화에 따른 전기적 특성변화를 관찰하였는데 그림 6(a)와 (b)에서와 같이 증착 직후 비저항 및 B정수는 산소농도가 0%로 증착한 경우 약 18 kΩ cm와 4300 K로 가장 높게 나타났으며, 산소농도가 0.7%로 증가함에 따라서 비저항 및 B정수는 약 0.6 kΩ cm와 3600 K로 감소하였다. 또한, 산소농도 11%에서 비저항 및 B정수는 약 6.4 kΩ cm와 3700 K로 다시 증가함을 알 수 있었다. (증착 직후 산소농도 0%와 11%의 값은 그래프 스케일 상 그림에서는 제외시켰음)

Mn-Ni계 산화물의 평형 상태⁵⁾로부터 750 °C 이상에서 고온 cubic 스피넬 상이 안정하고, 400 °C < T < 750 °C의 온도범위에서는 cubic 스피넬상이 NiMnO₃(illmenite)상과 Mn₂O₃상으로 분해한다. Cubic 스피넬상의 물리적 성질은 정상 스피넬의 물리적 성질과 구별되는데 이는 Ni²⁺이온이 팔면체 위치를 선호하기 때문인 것으로 알려져 있다. 즉, Ni²⁺이온에 의해 팔면체 위치가 차지됨에 따라



(a) Resistivity



(b) B constant

Fig. 6. (a) Resistivity and (b) B constant vs. oxygen concentrations of films at various annealing temperatures.

Mn은 스피넬 구조의 사면체 위치로 이동하게 되어 역스피넬 (inverse spinel) 을 형성하게 된다. 이로부터 일반적인 NiMn₂O₄ 입방형 스피넬의 양이온 분포에 관한 연구가 그동안 많이 진행되어 왔으며 각기 다른 양이온 분포식을 제안 설명하였다. 그 중에서 가장 대표적인 양이온 분포식들은 Mn³⁺[Ni²⁺Mn²⁺_{0.10}Mn³⁺_{0.90}]O⁻²_{3.95},⁶⁾ Ni²⁺_{1-x}Mn²⁺_x[Ni²⁺_xMn³⁺_{2-2x}Mn⁴⁺_x]O⁻²₄,⁷⁾ Ni²⁺_{0.33}Mn²⁺_{0.65}[Ni²⁺_{0.65}Mn³⁺_{0.70}Mn⁴⁺_{0.65}]O⁻²₄,⁸⁾ Mn²⁺_{0.90}Mn³⁺_{0.10}[Mn³⁺_{0.63}Mn⁴⁺_{0.63}Ni²⁺_{0.73}]O⁻²_{9) 등으로 표시될 수 있다. 이 식들로부터 cubic NiMn₂O₄ 스피넬의 전기전도도는 일반적으로 팔면체 위치의 Mn³⁺ 이온과 Mn⁴⁺ 이온 사이에서 일어나는 전자의 hopping 현상으로 설명되어지고 있다.}

NTC 써미스터와 같은 반도체 세라믹의 저항변화현상은 화학조성의 변화에 기인한다. 그 재료계 내부에서 금속성분

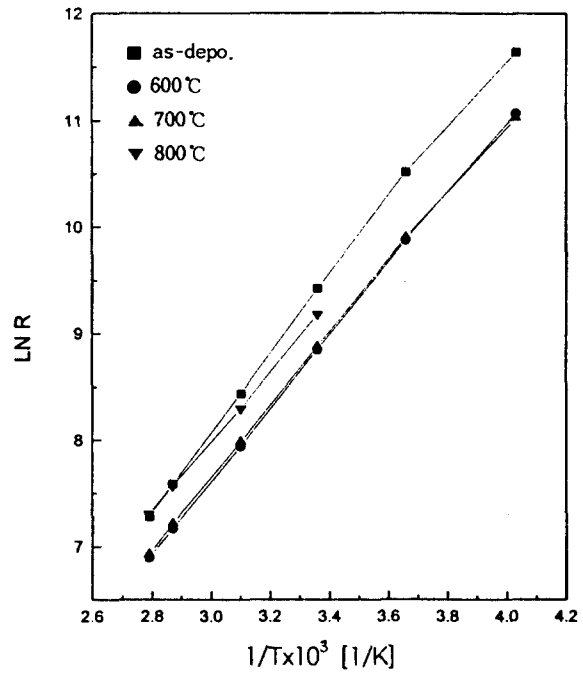


Fig. 7. LnR vs. 1/T Plot of Ni-Mn oxide thin films under various oxygen concentrations.

의 손실에 기인하기보다는 산화물 조성의 산소함량 변화에 기인하는 것으로 추측할 수 있다. 잘 소결된 Mn-Ni계 써미스터 산화물에 대한 산소손실에 관한 연구로부터 화학량론적인 상태 (stoichiometric state) 로부터 산소손실은 800 °C에서 일어나고, 그 손실은 전기저항치의 커다란 변화를 동반한다는 것이 알려졌다.

본 연구결과는 Morris 등¹⁰⁾의 연구에서 산소농도의 증가에 따라 박막의 비저항이 감소하였다는 사실과 Baliga 등²⁾이 산소농도 1% 이하에서 안정된 낮은 비저항을 갖는 써미스터 박막을 얻었다는 결과와도 일치되는 것이다. 표 2의 RBS 결과 분위기 산소농도가 증가함에 따라 박막의 산소함량의 변화가 있으므로 이것이 전기적인 특성에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 분위기 산소농도가 11%로 클 경우에 비저항이 증가하는 것은 높은 분위기 산소농도에서 형성된 박막의 치밀도가 낮아지고, 그림 2의 XRD 피크에서와 같이 박막의 결정성이 떨어지는 현상 등의 원인에 의해 전기전도도가 낮아지는 것으로 추정된다. 특히 막 증착 후에는 산소 농도에 따라 비저항값이 큰 폭으로 변화하였고 열처리한 경우 비저항의 변화폭은 감소하였으나 열처리온도에 관계없이 산소농도 약 0.16% 부근에서 최소값을 나타내었다. 각 시편에서 열처리 온도에 따른 비저항과 B정수 변화를 보면 600 °C 부근에서 열처리한 경우 비저항과 B정수값이 약 400 Ω cm와 3500 K 범위로 비교적 낮고 안정된 써미스터 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 800 °C에서 열처리한 경우에는 전 시편에서 비저항과 B정수가 다시 증가하였다. 분위기 산소농도 변화와 열처리에 따른 박막의 결정상 변화를 볼 때 700 °C 이하에서 열처리한 시편에서는 결정상의 변화는 없으므로 700 °C 이하에서는 써

미스터 박막의 결정상과 전기적인 특성은 큰 상호 연관이 없는 것으로 추정된다.

Tang 등⁶⁾이 $Ni_{1-x}Mn_{2+x}O_4$ 의 산화물의 경우 산소함량이 감소함에 따라 Mn^{3+} 의 농도가 증가하면서 전기전도도가 증가한다는 연구결과와 같이 본 연구에서 열처리한 박막 중의 산소함량의 감소로 전기전도도가 증가하여 비저항이 낮아지는 것과 연관이 있는 것으로 생각된다. 또한, 증착 당시에 존재하는 내부응력이나 전위(dislocation), 내부결함 등이 열처리를 통해 완화되거나 제거되면서 전기전도도가 증가하는 주요한 인자로 생각된다. 그러나, 800°C에서 열처리한 박막의 결정상이 입방 스피넬의 단상으로 변화하면서 비저항이 증가한 것은 산소농도 변화에 의한 것이라기보다는 결정상의 변화와 관련이 있는 것으로 생각된다.

그림 7은 전술한 박막시편들의 저항($\ln R$)과 온도($1/T$)와의 관계를 나타내는데, 이 그래프로부터 이들 모두 저항이 온도와 함께 지수적으로 감소하는 NTC 써미스터의 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

분위기 산소함량 변화 및 열처리 온도 변화에 따른 Mn-Ni계 산화막의 미세구조, 결정상 및 전기적 특성변화 결과에 대한 분석으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 결정상은 박막 증착직후에 산소농도에 관계없이 입방 $NiMn_2O_4$ 스피넬상과 입방 Mn_2O_3 상이 공존하였으며, 산소농도가 증가하면서 우선방위의 변화를 나타냈다. 입방 스피넬의 경우에는 산소농도 0.7% 미만에서 (220) 피크가 존재하였으나 그 이상에서는 (220) 피크가 없어지고 Mn_2O_3 상의 경우에는 낮은 산소농도에서 (222)와 (411)이 우선방위였으나 0.7% 이상에서는 (222)와 (440)으로 변화하였다. 또한, 800°C에서 열처리한 경우 산소농도가 0%인 경우에만 입방 스피넬 상과 Mn_2O_3 상이 공존하였고, 산소농도 0.04%에서 0.7%까지는 입방 스피넬 상만으로 변화하였다.

2) 산소농도 0.04%로 증착한 박막의 미세구조는 미세한 주상 구조(micro-columnar)이었고, 600°C에서 열처리한 경우 뚜렷하게 성장한 주상 구조로 바뀌었다. 또한, 700°C에서의 열처리를 통해 기판 부위에서부터 재결정이

시작되었으며, 800°C에서 열처리한 경우 입방 스피넬상의 등축 재결정립(equiaxed recrystallized grain)으로 변화되었다.

3) 본 연구의 시편들은 모두 NTC 써미스터의 특성을 나타내었고, 박막의 전기적 특성은 분위기 산소농도 약 1% 이하에서 산소 농도의 증가에 따라 비저항과 B정수가 급격히 감소하였다가 산소농도 11%에서 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 600~700°C에서 열처리한 경우 비저항값은 산소농도 약 0.06% 부근에서 최소값을 갖고 비저항과 B정수는 비교적 낮고 안정된 특성을 나타내었으며, 800°C 열처리에 의해 다시 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 정보통신부 정보통신연구개발사업비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. D. Macklen, Thermistors, Electrochemical Publication, (1979).
2. S. Baliga & A. L. Jain, Materials Letters, **8**(5), 175 (1989).
3. P. Fau, J. P. Bonino, J. J. Demai and A. Rousset, Applied Surface Science **65/66**, 319 (1993).
4. 김철수, 최성호, 이용성, 조병렬, 김병수, 한국재료학회지, Vol. **8**, No. 5, 424 (1998).
5. X. Tang, A. Manthiram and J. B. Goodenough, J. Less-Common Metals, **156**, p. 357 (1989).
6. G. T. Bhandage et al., J. Phys. C Solid State Phys., Vol. **9**, p. 1325 (1976).
7. V.A.M. Brabers et al., Phys. Status Solidi(a), Vol. **69**, p. 325, (1982).
8. E. D. Macklen, J. phys. chem. solids, Vol. **47**, p. 1073, (1986).
9. A. Rousset et al., J. European Ceram. Soc., Vol. **13**, p. 185, (1994).
10. W. M. Morris et al., J. Phys. E, Vol. **8**, 411 (1975).