

Sr이 치환된 ErCrO₃ 고용체의 전기전도도

형경우 · 권태윤

전주대학교 응용과학부 신소재전공
(2000년 9월 1일 접수)

Electrical Conductivity of Sr-doped ErCrO₃ Solid Solutions

Kyung-Woo Hyung and Tae-Yun Kwon

School of App. Science, Jeonju University, Jeonju, 560-759, Korea
(Received September 1, 2000)

초 록

페롭스카이트 구조를 갖는 Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}계에서 x=0.0, 0.05, 0.1, 0.2인 비화학양론적 화합물 고용체를 1573 K 대기압 하에서 제조하였다. X선 회절분석을 통하여 제조된 모든 계들이 등방정계 단일상을 형성하였고, 또한 반지름이 큰 Sr²⁺를 doping 시켜줌에 따라 격자상수 및 환산부피가 증가됨을 알 수 있었으며, 단위 세포의 부피는 직선성을 보이며 증가하였다. TG-DTA에 따른 열분석 결과 Sr이 치환되지 않은 계에서는 상전이가 발생하는 반면, x값이 0.05이상인 계들은 고온영역에 이르기까지 등방정계에서 마름모정계로의 상전이가 억제되었다. 전자현미경을 통하여 치환된 Sr의 몰비에 따른 시료들의 미세구조를 관찰하였고, d.c 전도도 측정을 통하여 다결정성 시료계들이 가지는 전도도의 온도 의존성으로부터 구한 활성화 에너지는 0.17 eV였다.

ABSTRACT

Nonstoichiometric Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y} systems having perovskite structure were synthesized for x=0, 0.05, 0.1, 0.2 at the 1573K under atmospheric pressure. The results of X-ray analyses revealed that these prepared systems formed orthorhombic structures. And it was found that the lattice parameter and reduced volume were increased as the doping amounts of Sr²⁺, and the cell volume of these systems increased linearly as Sr cations were doped on the sites of Er cation in the ErCrO₃ systems. Thermal analysis (TG-DTA) results that these substitutions restrain the phase transition (from orthorhombic to rhombohedral) for the higher nonstoichiometric composition (x ≥ 0.05). Microstructure of samples with variation of mole ratio was monitored by SEM. From the measurements of d.c conductivity, the activation energy could be obtained from the temperature dependence of conductivity, and their values of these systems were 0.17 eV.

Key words : SOFC, ICM, ErCrO₃, Perovskite, Electrical Conductivity

1. 서 론

Perovskite형과 K₂NiF₄형 구조를 갖는 화합물들은 그들이 갖는 유용한 성질 때문에 많은 연구가 되어져 왔다.¹⁾ 이와 같은 물질은 전기적, 자기적 성질이 독특하여 레이저 흡수 물질, 온도저항계, 전해질 및 전기화학촉매, 반도체, 초전도체 등 여러 분야에 활용되고 있으며, 그것들의 연구에는 X선 회절법을 사용한 순수한 구조적인 연구, 중량분석 (gravimetric analysis)에 의한 비화학양론적 조성에 관한 연구, Mössbauer 분광학과 자화율 측정 등에 의한 물성 연구 등이 다양하게 수행되고 있다. 특히 SEM(Scanning Electron Microscopy)등을 사용하여 결정학적 단면(crystallographic shear phase)이 연구되기도 하였다. 특히 전해질로 O²⁻이온성 고체 전해질을 사용한 고체 전해질 연료전지(Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell)는 인산염 연료전지 또는 용융

탄산염 연료전지와 같은 효율성을 가지기 때문에 이의 중요성이 일찍이 인식되어 많은 연구들이 수행되어졌으며²⁻⁴⁾ 특히 1973년 에너지 위기 이후 미국의 Westing House사는 2000년까지 5 mega watt 출력을 내는 SOEFC Power Plant를 완성시키는 연구⁵⁾를 진행 중에 있는 등 여러 나라에서 이 분야의 연구가 활발히 수행 중에 있다.

전극, 고체 전해질 및 ICM(Inter Connection Material)으로 이루어진 SOEFC 중 가장 큰 제한 요인으로 작용했던 부분은 고체 전해질로서의 O²⁻ 이온성 전도도가 작을 경우 내부저항에 의해 전지의 효율이 떨어지는 단점을 지니므로 이의 효율성이 다른 전지들 보다 적었다. 그러나 박막 제조 기술의 발전에 따라 이런 단점이 개선되어 현재는 ICM의 개발이 고체 전해질 연료전지의 효율성 향상에 가장 중요한 요인으로 간주되고 있다. ICM으로 사용하기 위해서는 전자성 전도도가 높아야 하고, 적용 온도 구간에서 상변화가 없

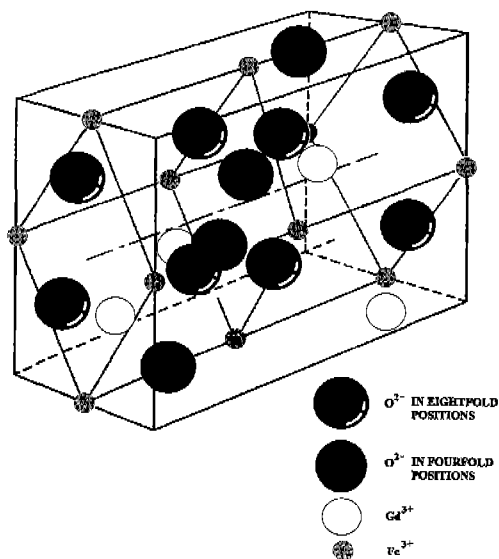


Fig. 1. GdFeO₃ Perovskite structure.

여야 하며, 전극, 전해질과의 열적, 화학적 안정성이 커야 할뿐만 아니라 박막 제도가 용이해야 하는 등의 특성을 지녀야 한다. 현재 개발되어 있는 ICM들 중 변형된 페롭스카이트 구조를 갖는 orthochromite들이 전기적 물성과 박막 제조의 용이성으로 인해 많은 연구 결과가 보고되어진 바 있으며 그 중 Sr이 치환된 LaCrO₃계가 현재 최적의 ICM으로 알려져⁶⁾ 있으며, ErCrO₃계에 대한 새로운 ICM으로서의 적용성 여부를 위해 최근 그에 대한 연구가 점점 활발해져가고 있다.⁷⁻⁹⁾

LaCrO₃의 결정구조는 Fig. 1과 같이 Geller에 의해서 알려진 GdFeO₃ 페롭스카이트 구조와 같은데, 뒤틀린 형태의 4개의 orthochromite 페롭스카이트가 단위 세포를 이루는 등방정계의 변형된 페롭스카이트 구조로써 그 공간군은 Pbnm이라고 보고되었다.¹⁰⁾ Orthochromite의 단위 세포 내에는 4개의 등등한 크롬 이온들이 산소 이온이 형성한 팔면체의 중앙에 위치하며, 산소 팔면체와 이웃 산소 팔면체의 고리는 직선 상에서 약간 벗어난 지그재그 형태를 취한다. 특히 LaCrO₃와 같은 구조를 갖는 YFeO₃ 결정계에서는 이온 반경에 따라 팔면체 사이의 결합 각이 변하게 되며 이 경우에 전자기적 물성이 영향을 받는다는 보고된 결과를 살펴볼 때 LaCrO₃의 희토류 원소를 치환할 경우 다양한 물성 변화를 예상할 수 있으며 실제 YCrO₃, HoCrO₃계 등에 대한 구조적인 연구 결과¹¹⁾들이 보고된 바 있다. LaCrO₃와 같은 orthochromite들은 521~553 K 부근에서 나타나는 상변환이 큰 문제점으로 인식되었으나, Sr, Mg등을 La 위치에 치환시켰을 경우에 1573 K까지의 온도 구간에서 상변환이 억제될 수 있으며¹²⁾ 또한 DyFeO₃에서 3가 상태의 Dy 자리에 2가인 Sr을 일정한 몰비로 치환시키면 전기적 중성(electrical neutrality)을 유지시키기 위하여 일부 철의

산화수가 3가에서 4가로 변화하여 혼합 원자가 상태(mixed valence state)를 형성하거나, 산소 결함(oxygen vacancy)이 보인다는 연구 결과¹³⁾가 발표된 바 있다. 이들로부터, ErCrO₃계에 +2가의 Er 자리에 Sr을 치환시킨다면 이때 생성되는 전하의 결핍을 Cr⁴⁺ 이온과 산소 공위의 생성으로 상쇄시켜 혼합 원자가 상태와 비화학양론적 조성을 갖는 특유한 전기적 성질을 나타낼 수 있을 것으로 예상되며, 또한 ErCrO₃계에 대한 새로운 ICM으로서의 적용성 여부를 위해 그에 대한 연구가 점점 활발해져가고 있는 최근의 연구동향을⁷⁻⁹⁾ 살펴 볼 때 그에 대한 많은 연구 자료가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 ErCrO₃계에 SrO를 doping시켜 Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}계를 제조한 후 조성된 시료의 안정화된 결정학적 단일상의 생성여부와 제조된 계의 고온영역에서의 상변화를 관찰하여 시료의 구조 변이의 안정성과 전기전도성 측정 등을 통해서 조성된 계의 전도적 특성을 아울러 고찰하고자 하였다.

2. 실험

Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}계에서 x=0, 0.05, 0.1, 0.2에 대응하는 조성의 고용체를 제조하기 위해 출발 물질로 Aldrich사 Er₂O₃(99.9%), SrCO₃(99.995%) 및 Cr₂O₃(99+) 분말들을 사용하였다. 각각의 조성에 따라 평량하여 그 혼합물을 아세톤 용매에 고르게 분산시킨 후, 상온에서 200 kgf/cm²의 압력으로 pellet을 제조하여 전기로에 넣고 1173 K에서 6시간 동안 가열하여 하소하였다. 다시 마노막자(agate mortar)에서 잘 갈고 1573 K 공기중 대기압 하에서 24 hr 동안 가열한 후 급냉, 평량, 연마하고 재가열하는 과정을 2회 반복하여 다결정성 분말 시료를 제조하였다.

제조된 시료의 결정학적 구조를 X-선 회절 분석기(MAC MO3X No.1030)를 이용하여 규명하였으며 이때 광원은 파장이 1.54005 Å인 CuKα선을 사용하였다. 정확한 격자상수와 제조된 시료들의 구조적인 연구를 위해 Rietveld refinement analysis(RIETAN)를 이용하였다.

제조된 고용체의 상변화 유무와 온도에 따른 무게 변화를 알아보기 위해 TGA와 DTA 연구를 열분석장치(MAC TG-DTA 2020)를 사용하여 공기 분위기에서 수행하였으며, 이때 승온 속도는 10°C/min으로 하였다. 다결정성 분말을 출발 물질로 하여 합성된 시료계의 Sr 몰비의 변화에 따른 결정성장 상태, 입자의 크기 등 미세 구조를 SEM(Hitachi H-600)을 이용하여 분석하여 미세 구조가 시료의 전도도에 미치는 영향 등을 논의하였다. 전도도 측정은 최종적으로 열처리가 완료된 시편을 x-선 회절 분석으로부터 구한 이론 밀도와 아르키메데스법을 적용하여 구한 실험 밀도 등을 종합하여 전극 측정체 사이의 Interface 현상을 배제할 수 있는 표준 직류 4단자법(d.c standard four probe technique)을 이용하여 200°C에서부터 700°C까지 측정하였다. 전

도도의 측정 시 접촉저항(ohmic contact)을 확인하기 위해서 전류의 방향과 입력전압을 변화시켜가며 측정하였으며, 시료의 내부 전위차를 10 mV 이하로 조절하여 측정하였다. 전기전도도 값의 산출은 고정된 일정한 전류를 공급하고, KEITHLEY 2001 Digital Multimeter로 이에 대한 부상전위값을 얻었다. 또한 조성된 각 계의 활성화 에너지와 전기전도도의 관계는 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$\sigma = (C/T)\exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

σ 는 전기전도도이고, C 는 전하운반자의 농도이다. E_a 는 활성화 에너지를 나타내며, k 는 Boltzmann 상수, 그리고 T 는 절대온도를 말한다. 이때의 활성화 에너지의 값은 식(1)에 상용로그를 취하여 $\log\sigma$ 와 $1000/T$ 의 기울기로부터 계산된다.

3. 결과 및 고찰

합성한 Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}계는 x=0인 조성에서는 초록색을 띠거나 Sr을 doping함에 따라 흑갈색을 띠기 시작하여 Sr의 양이 증가하면 점차 흑색으로 변하게 된다. 각 조성계에 대한 x-선 회절 분석 결과를 Fig. 2와 Table 1에 수록하였다. Fig. 2에 도시된 바와 같이 x값이 0~0.2일 경우에는 모두 orthorhombic의 perovskite 단일상 구조를 갖는 고용체를 이룰 수 있었으나 x값이 0.3 이상인 계에서는 perov-

Table 1. Cell Parameters of Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y} Systems

x	a	b	c	Volume
0	5.2413	5.5285	7.5489	218.74
0.05	5.2690	5.5383	7.5639	220.73
0.1	5.2810	5.5484	7.5948	222.16
0.2	5.2932	5.5753	7.6193	224.86

skite 단일 구조를 얻을 수 없었다. x값이 0.3 이상인 계에서는 orthorhombic 구조를 갖는 perovskite와 그 밖의 출발물질 등 복합상으로 구성되어 상온 고상합성법의 경우 안정한 고용체를 얻을 수 없음을 확인 할 수 있었다. 이는 Er보다 이온 반경이 큰 Sr의 치환되는 양이 증가함에 따라 격자 내에서의 Sr의 고용 한계치를 벗어남에 기인한다. Table 1은 단일상의 perovskite 구조를 갖는 Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}계들에 대한 Sr의 doping 양의 증가에 따라 격자 상수 값이 증가되는 결과를 보이고 있다. Table 1에서 보는 것과 같이, 합성된 perovskite 단일상을 갖는 계들은 격자가 뒤틀린 4개의 페롭스카이트 단위의 단위 세포를 이루고 있는 orthochromite인 등방정계 구조를 갖는다. 이러한 결과는 orthochromite와 같은 구조인 GdFeO₃의 결과¹⁰⁾와도 일치한다. 이러한 뒤틀린 페롭스카이트계와 이상적인 페롭스카이트계의 차이를 살펴보면 뒤틀린 페롭스카이트계는 산소 공위가 존재하지 않으나 이상적인 페롭스카이트계는 산소 공위가 존재하며, 3개의 페롭스카이트 단위가 <101> 방향으로 배열되어 단위세포를 이루고 있는 구조이다. 뒤틀린 페롭스카이트 구조를 갖는 Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}계에서는 산소 공위의 생성이 거의 없기 때문에 결함의 농도가 작다. 그러므로 본 계에서는 결함들이 Frenkel, Schottky 결함 등과 같이 산소 공위간 상호작용이 없이 무질서하게 배열되어 있다고 예측 할 수 있다.¹⁶⁾ 따라서 이러한 구조에서는 전도도의 온도 의존성으로부터 구한 활성화 에너지는 x값에 관계없이 거의 일정 할 것으로 생각된다. 또한 이에 대한 x값 변화에 따른 환산 부피를 Fig. 3에 도시하였다. 조성 변화에 따른 환산 격자 부피의 변화는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 x값이 증가함에 따라 직선성을 보인다. 즉 Sr 치환량이 증가함에 따라 환산 격자 부피는 증가함을 보이고 있는데 이는 Er³⁺보다 이온 반경이 큰 Sr²⁺(r=158 pm, CN=12)¹⁴⁾이 Er³⁺ 자리에 치환됨에 기인된다. 안정한 고용체 영역 한계 내에서는 dopant의 치환 비에 따른 격자체적의 변화는 직선성을 보인다¹⁵⁾ 본 계에 있어서도 환산 격자 부피가 좋은 직선성을 보이므로 제조한 시료계 모두가 고용체 한계 내에 있으며, 단일상의 고용체를 이루고 있음을 알 수 있다.

ErCrO₃계와 Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}(x=0.0, 0.05, 0.1, 0.2)계의 TGA와 DTA 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Sr이 치환되지 않은 ErCrO₃계는 553 K 근처에서 등방정계에서 마름모정계로의 상변화에 따른 흡열 peak가 보이나 그 밖의 계에서

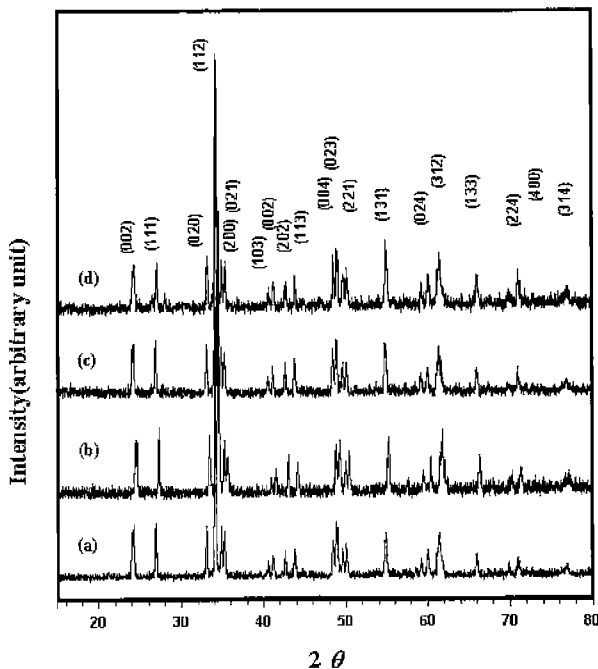


Fig. 2. X-ray spectroscopy of Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y} systems with variation of amount of dopants. (a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.1 and (d) x=0.2.

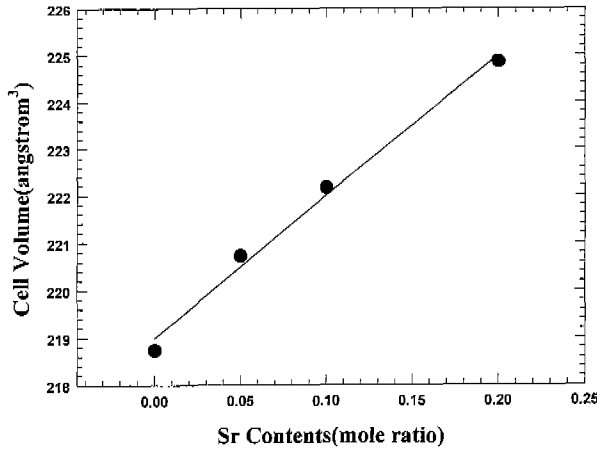


Fig. 3. The unit cell volume of $Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}$ systems on the variation of x values.

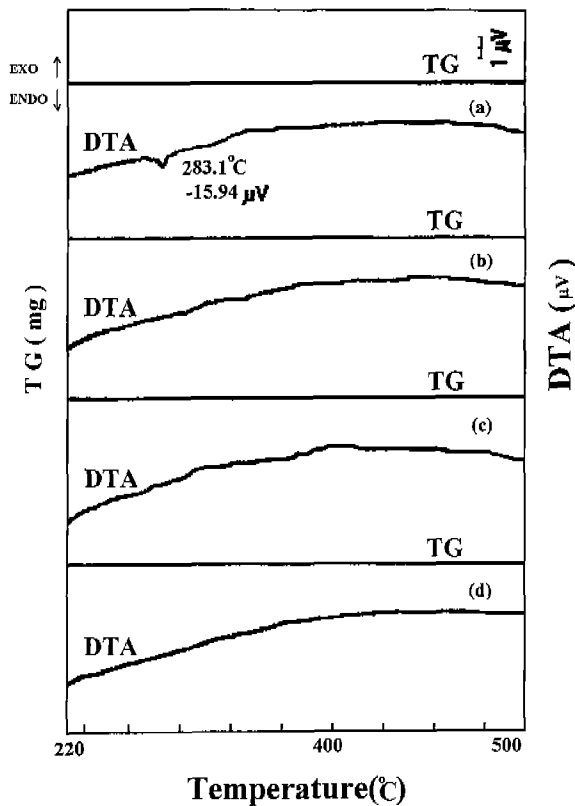
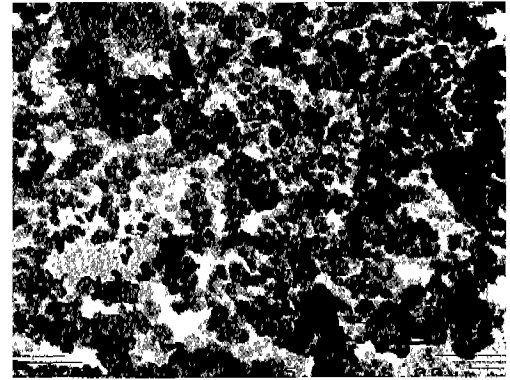
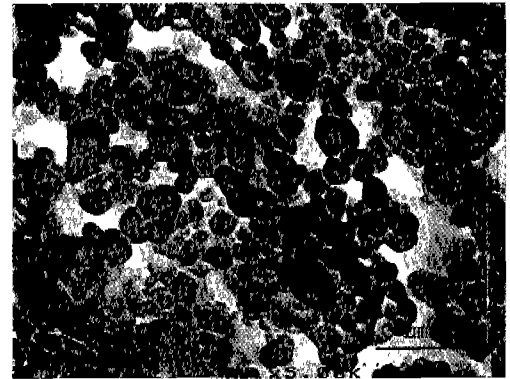


Fig. 4. Thermal analysis for $Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}$ in the region of phase transition temperature. (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$ and (d) $x=0.2$.

는 전 온도 영역에서 아무런 peak도 보이지 않는다. 이런 결과는 보고된 $LaCrO_3$ 결과⁸⁾와 일치한다. 즉 Sr 이온의 치환에 따라 조성된 계들은 상변이가 억제되어 고온에서의 안정된 단일상들을 유지함을 확인할 수 있었다. 또한 TGA에 의한 무게 변화가 없는 것으로 미루어 보아 산소에 의한 전도도 영향은 거의 없을 것으로 예측된다.



(a)



(b)

Fig. 5. The SEM images of $Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y}$ systems. (a) $x=0$ and (b) $x=0.2$.

시료계의 미세 구조를 알아보기 위해 합성된 시료의 SEM 연구 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Sr이 치환되지 않은 $ErCrO_3$ 계에서는 입자들이 작고 거친 반면 Sr이 치환됨에 따라 입자들의 크기가 커지면서 결정 성장이 고르고 균일하여지는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 전도도 변화 현상을 유추할 수 있게 하는데 전도도 실험 결과 치환량이 증가함에 따라 전도도가 증가하였으며 결정성장 상태와 일치하는 경향을 확인할 수 있었다.

온도 변화에 따른 전도도 변화를 알아보기 위하여 시료를 튜브로에서 $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 가열하면서 측정하였으며, $200^\circ C$ 에서부터 $700^\circ C$ 까지 $50^\circ C$ 간격으로 측정하였다. 그 결과 로그 전기전도도와 절대 온도의 역수를 plot하여 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 알카리토 금속이온에 의해서 희토류 금속이온이 치환되어질 경우 제조된 고용체내에는 전하의 결핍을 보완하기 위해 산소 공위가 생성되거나 금속이온이 산화된다. 보고된 결과에 의하면 $LaCrO_3$ 계의 전기전도성은 Cr 이온의 3d 궤도내의 전자들에 의해 형성되는 전자띠에 의하여 의존되는데,²²⁾ 3가의 양이온자리에 낮은 산화수의 양이온이 치환됨에 따라 형성되는 전하운반자의 농도가 증가되어 전기전도도가 증가하게 된다. Fig. 6에서 보듯이 $ErCrO_3$ 계에서도 치환된 Sr의 양이 많은 계일수록 전도도가 증가함을 보인다. 이는 $ErCrO_3$ 에 3가의 Er이

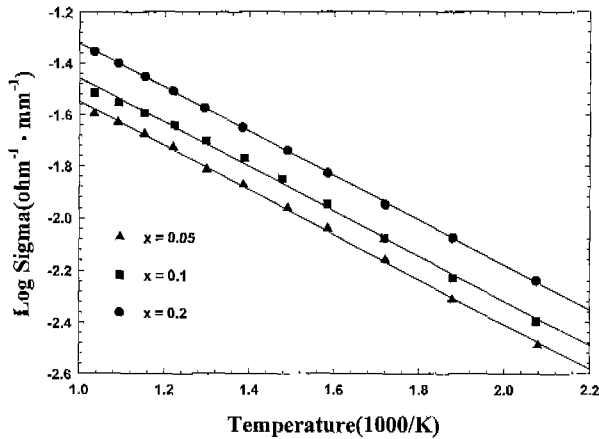


Fig. 6. The electrical conductivity of Er_{1-x}Sr_xCrO_{3-y} systems on the variation of temperature.

온보다 낮은 산화수를 갖는 +2가의 Sr이 치환됨에 따라 비롯된 고용체내의 전하의 결핍을 전기중성화조건을 만족시키기 위하여 생성된 Cr⁴⁺ 이온의 수가 증가함에 의한 것¹⁷⁾으로 볼 수 있다.

Kilner¹⁸⁾는 이론밀도의 95%의 밀도를 갖는 시료들은 고온 영역에서는 입자 경계면에 의한 성분들을 배제할 수 있다고 밝혔다. dc 전도도 측정 결과에 의하면 치환된 Sr의 양의 증가에 따라 전도도가 증가하는 현상을 보이고 있으며, 경계면 효과를 제거한 일정 온도에서 구한 bulk 전도도를 logσ로 하고 1000/T에 대하여 Arrhenius plot 한 결과 전도도값이 온도에 따라 직선성을 보인다. 이는 열적으로 여기된 작은 polaron들의 hopping에 의하여 전도 메커니즘이 이루어지고 있음을 의미하고 있다.¹⁹⁻²¹⁾ 또한 (1)식에 의하여 계산된 활성화 에너지는 x 값에 관계없이 일정한 0.17 eV이었다. 이러한 결과는 구조적인 관점에서 예측한 결과와도 일치한다.

따라서 본 연구에서 합성된 ErCrO₃계는 LaCrO₃계에서와 같은 Cr 이온들의 3d band에서의 hole에 의한 p-type 전도체이며, 전기전도도의 메커니즘은 Cr³⁺ 이온과 Cr⁴⁺ 이온사이의 전도성 전자에 의한 건너뛰 모델(hopping model)에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

제조된 계들은 상압에서 x=0.2까지는 등방정계의 perovskite 단일상을 형성하며 그 이상인 값에서는 단일상이 아닌 복합상을 갖게 됨을 알 수 있었다. 또한 x값이 0.05 이상인 계들은 등방정계(orthorhombic)에서 마름모 정계(rhombohedral)로의 상전이가 고온 영역까지 억제됨을 알 수 있었으며, 반지름이 큰 Sr²⁺의 doping 을 시켜줌에 따라 x값이 증가할수록 격자 상수 및 환산 부피의 증가함이 직선성을 보이는 것으로부터 제조된 계가 안정한 고용체를 이루고 있

음을 알 수 있었다.

Sr 치환량의 증가에 따라 조성된 계에서의 전기적 중성을 유지하기 위해 Cr⁴⁺ 이온이 증가하기 때문에 이로 인하여 결국 전기전도도가 증가되는 것으로 알 수 있다. 이때의 전도 메커니즘은 hole에 의한 건너뛰 모델로서 설명될 수 있고, 전도도의 온도 의존성으로부터 구한 활성화 에너지는 모두 0.17 eV였다.

REFERENCES

1. F. S. Gallasso, "Structure Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds," Pergamon press., New York (1966).
2. J. D. Kim, J. W. Moon, G. D. Kim and C. E. Kim, "Preparation of (La,Sr)MnO₃ Powder by Glycine-Nitrate Process Using Oxide as Starting Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(10), 1003-1008 (1997).
3. H. Moon, H. W. Lee, J. H. Lee and K. H. Yoon, "Correlation between the Microstructure and the Electrical Conductivity of SOFC Anode, Ni-YSZ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(5), 479-490 (2000).
4. J. Mizusaki, H. Narita, N. Mori, M. Dokiya and H. Takawa, "Variation of Oxygen Nonstoichiometry of Porous La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_{3-δ} SOFC-Cathode under Polarization," *Kor. J. of Ceram.*, **6**(2), 177-182 (2000).
5. N. Q. Mihn, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
6. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Hand Book," Van Nostrand Reinhold, NY (1988).
7. S. Hirohisa, K. Shin-ichi, T. Masaki, C. W. Yang and K. Naoki "Heat Capacities of LnCrO₃ (Ln=rare earth)," *J. Alloy. Compd.*, **259**(1-2), 176-182 (1997).
8. C. P. Khattak and D. E. Cox, "Structural Studies of the (La,Sr)CrO₃ System," *Mater. Res. Bull.*, **12**, 463-472 (1977).
9. S. Takashi, N. Masahito, Y. Shoji and A. Masahide, "Electrically Conducting Ceramic and its Manufacture," *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08091929 A2 9 Apr (1996) Heisei*, 8 pp.
10. S. Geller, "Crystal Structure of Gadolinium Orthoferrite, GdFeO₃," *J. Chem. Phys.*, **24**(6), 1236-1239 (1956).
11. S. Geller, "Crystallographic Studies of Perovskite-Like Compounds. IV. Rare-Earth Scandates, Vanadites, Gallates, Orthochromites," *Acta Crystallogr.*, **10**, 243-248 (1957).
12. S. Geller and P. M. Raccach, "Phase Transition in Perovskite-like Compounds of the Rare Earth," *Phys. Rev. B*, **2**, 1167-1172 (1970).
13. C. H. Yo, E. S. Lee and M. S. Pyon, "Study of the Nonstoichiometry and Physical Properties of the Sr_xDy_{1-x}FeO_{3-y} Ferrite System," *J. Solid State Chem.*, **73**, 411-417 (1988).
14. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallogr.*, **A 32**, 751-767 (1976).
15. T. Y. Tien and E. C. Subbarao, "X-ray and Electrical

- Conductivity Study of the Fluorite Phase in the System ZrO_2 -CaO," *J. Chem. Phys.*, **39**(4), 1041-1047 (1963).
16. A. Magneli, "Structures of the ReO_3 -type with Recurrent Dislocations of Atoms: 'Homologous Series' of Molybdenum and Tungsten Oxides," *Acta Crystallogr.*, **6**, 495-500 (1953).
 17. B. K. Flandermeyer, M. M. Nasrallah, A. K. Agarwal and H. U. Anderson, "Defect Structure of Mg-Doped $LaCrO_3$ Model and Thermogravimetric Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3), 195-198 (1984).
 18. J. A. Kilner, P. Barrow, R. J. Book and M. J. Norgett, "Electrolytes for the High-Temperature Fuel Cell: Experimental and Theoretical Studies of the Perovskite $LaAlO_3$," *J. Power Sources*, **3**, 67-80 (1978).
 19. D. P. Karim and A. T. Aldred, "Localized Level Hopping Transport in $La(Sr)CrO_3$," *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **20**(6), 2255-2263 (1979).
 20. J. B. Webb, M. Sayer and A. Mansingh, "Polaronic Conduction in Lanthanum Strontium Chromite," *Can. J. Phys.*, **55**, 1725-1731 (1977).
 21. W. J. Weber, C. W. Griffin and J. B. Bates, "Effects of Cation Substitution on Electrical and Thermal Transport Properties of $YCrO_3$ and $LaCrO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(4), 265-270 (1987).
 22. I. G. Austin and N. E. Mott, "Polarons in Crystalline and Non-Crystalline Materials," *Advan. Phys.*, **18**(71), 41-102 (1969).