

Influence des impuretés sur la conductivité cationique dans l'oxyde de magnésium monocristallin

MICHEL DUCLOT ET CHARLES DEPORTES

Laboratoire d'Energétique Electrochimique, Associé au CNRS (L.A. 265), ENS d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, BP44-Domaine Universitaire, 38401 Saint Martin d'Hères, France

Received January 3, 1979; in revised form April 30, 1979

The measurement of the cationic transport numbers in MgO single crystals has been performed, using the dilatocoulometric method. In the oxygen partial pressure range 1 to 10^{-10} atm at temperatures of 1100 to 1300°C the ionic conduction in MgO is extrinsic.

Des mesures du nombre de transport cationique par la méthode dilatocoulométrique, dans MgO monocristallin sous des pressions partielles d'oxygène comprises entre 1 et 10^{-10} atm, des températures comprises entre 1100 et 1300°C ont permis de montrer que la conduction ionique dans MgO est d'origine extrinsèque.

I. Introduction

Dans un précédent article (1) l'utilisation de la méthode dilatocoulométrique (2) a été décrite pour la détermination du nombre de transport cationique t_{Mg} dans l'oxyde de magnésium monocristallin. Les résultats obtenus avaient été comparés au nombre de transport ionique moyen t_{ion} obtenu par la méthode de la force électromotrice (technique dite de "l'électrode ponctuelle" (3)); ce qui avait permis de conclure que la conduction ionique dans MgO est essentiellement due à la migration des cations.

Dans le présent article nous présentons les résultats des mesures du nombre de transport cationique effectuées par dilatocoulométrie à différentes températures (de 1100 à 1300°C) et à différentes pressions partielles d'oxygène (de 1 atm à 10^{-10} atm). Nos résultats montrent l'influence des impuretés sur la conductivité cationique de MgO monocristallin.

II. Echantillons étudiés

Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux de magnésie préparés par électrothermie. L'analyse spectroscopique garantie par le fournisseur (Spicer Ltd.) est donnée dans le Tableau I. A titre de vérification, nous avons effectué une analyse spectroscopique qualitative (Larec, 38 Grenoble, France). Il est à remarquer qu'aucun ion alcalin n'a été décelé.

TABLEAU I

Impuretés	Teneur (ppm)	Analyse qualitative
SiO ₂	< 15	ff
Fe ₂ O ₃	≈ 20	ff
Al ₂ O ₃	≈ 50	ff
ZrO ₂	< 0,5	—
CaO	≈ 30	—
Cu	—	fff

Les échantillons ont été taillés à l'aide d'outils diamantés. Le plan des électrodes correspond à un plan 001.

La masse volumique des échantillons mesurée à l'aide du picnomètre à mercure (4) ($3,581 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$) correspond à la masse volumique théorique déduite des valeurs du paramètre de maille ($3,581 \text{ g/cm}^3$).

III. Résultats

3.1. Nombre de transport cationique t_{Mg}

La Fig. 1 donne la variation de t_{Mg} en fonction de la température, déterminée par Gauthier *et al.* (1) et par nous-mêmes. Nous avons mesuré les variations du nombre de transport cationique en fonction de la pression partielle d'oxygène. Les résultats sont reproduits sur la Fig. 2, pour des températures comprises entre 1000 et 1300°C.

Les différentes pressions d'oxygène ont été obtenues grâce à l'installation génératrice d'atmosphère contrôlée de notre laboratoire (5). Avant chaque mesure, nous avons dû attendre longuement la mise en équilibre de l'échantillon avec l'atmosphère gazeuse (de 4 h à 30 h) comme l'avait déjà fait remarquer Schmalzried (6): ce phénomène n'est pas étonnant, étant donnée la faible conductivité électrique de la magnésie: l'équilibre entre la surface et le centre ne peut s'établir que par le flux de semiperméabilité de l'oxygène à travers le

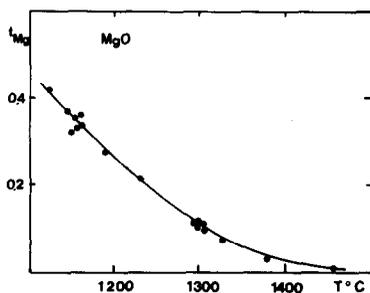


FIG. 1. Variation du nombre de transport cationique dans MgO en fonction de la température.

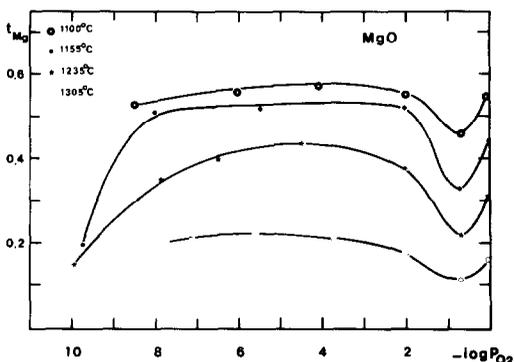


FIG. 2. Variation du nombre de transport cationique dans MgO en fonction de la pression partielle d'oxygène.

matériau, or celui-ci est proportionnel à la conductivité électronique du matériau, qui est faible (18).

La variation de la conductivité avec la pression partielle d'oxygène est complexe avec un minimum et un maximum successifs lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Alcock et Stravopoulos (7) qui observent un phénomène analogue pour la variation du nombre de transport ionique moyen en fonction de la pression partielle d'oxygène.

3.2. Conductivité cationique σ_{Mg}

La conductivité cationique σ_{Mg} de MgO a été déterminée à partir des valeurs de la conductivité électrique totale σ_t mesurées par Osburn et Vest (8) en utilisant la relation:

$$\sigma_{Mg} = t_{Mg} \cdot \sigma_t$$

Nous avons utilisé les résultats de ces auteurs, car leurs mesures ont été réalisées sur des monocristaux de pureté comparable aux nôtres (environ 100 ppm d'impuretés total). D'autre part, ils ont employé la méthode de "l'anneau de garde" (9) afin d'éliminer toute conduction parasite de l'atmosphère environnante.

Nous avons toutefois vérifié (sans mesurer la valeur absolue de la conductivité) que les variations de conductivité de nos échantillons en fonction de la température et de la pression d'oxygène étaient analogues à celles observées par ces auteurs.

La Fig. 3 donne les variations de σ_t et de σ_{Mg} en fonction de la température. Les énergies d'activation sont respectivement:

$$E_t \approx 3 \text{ eV},$$

$$E_{Mg} \approx 2,2 \text{ eV}.$$

Sur la Fig. 4 sont reportées les variations de la conductivité cationique de MgO en fonction de la pression partielle d'oxygène pour des températures comprises entre 1100° et 1300°C. On remarque que toutes ces courbes présentent un palier pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-4} atm.

3.3. Conductivité électronique

La comparaison des nombres de transport cationique t_{Mg} et ionique moyen \bar{t}_{ion} a montré que la conductivité ionique est majoritairement cationique (1), nous avons pu calculé la valeur de la conductivité électronique σ_e à

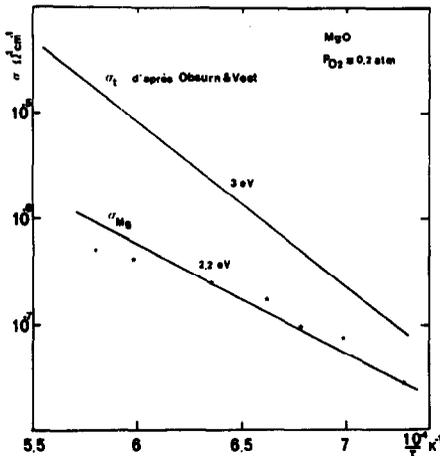


FIG. 3. Variation de la conductivité électrique totale et de la conductivité cationique de MgO en fonction de la température.

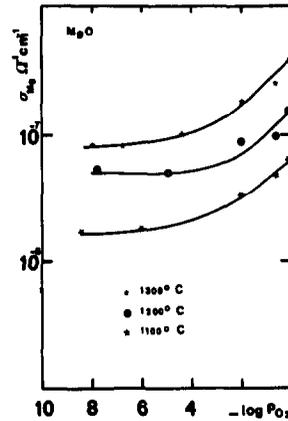


FIG. 4. Variation de la conductivité cationique de MgO en fonction de la pression partielle d'oxygène.

l'aide de la relation:

$$\sigma_e = \sigma_t - \sigma_{Mg}.$$

La Fig. 5 donne la variation de la conductivité électronique en fonction de la température.

L'énergie d'activation qui en résulte est de 3,2 eV.

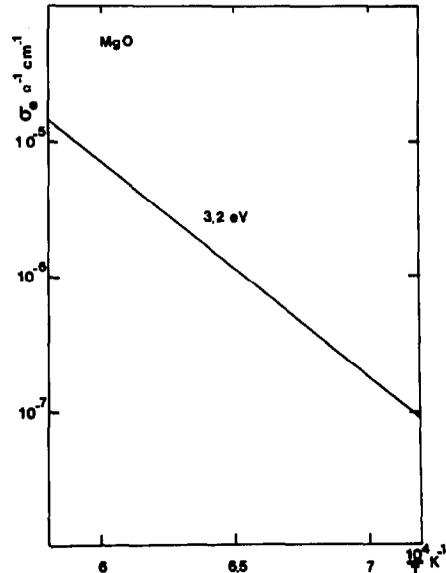


FIG. 5. Variation de la conductivité électronique de MgO en fonction de la température.

Les variations de la conductivité électronique en fonction de la pression partielle d'oxygène sont reportées sur la Fig. 6 pour des températures comprises entre 1100 et 1300°C.

IV. Conductivité cationique et coefficient d'auto-diffusion du magnésium dans MgO

A l'aide de la relation de Nernst-Einstein reliant la conductivité cationique σ_{Mg} au coefficient d'auto-diffusion D_{MgO}^{Mg} :

$$\sigma_{Mg} = \frac{D_{MgO}^{Mg} C_{Mg} z^2 F^2}{fRT}$$

Nous avons calculé le coefficient d'auto-diffusion du magnésium dans l'oxyde de magnésium.

La Fig. 7 représente les variations de D_{MgO}^{Mg} calculées sous air, en fonction de la température. Sur cette même figure sont reportés les résultats d'autres auteurs (10-12) obtenus sous air par la méthode des radiotraceurs. A titre de comparaison, nous avons aussi reporté les valeurs du coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène D_{MgO}^{O} dans MgO (13, 14). On remarque que D_{MgO}^{O} est au

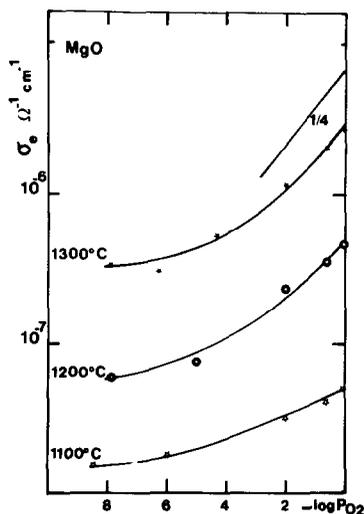


FIG. 6. Variation de la conductivité électronique de MgO en fonction de la pression partielle d'oxygène.

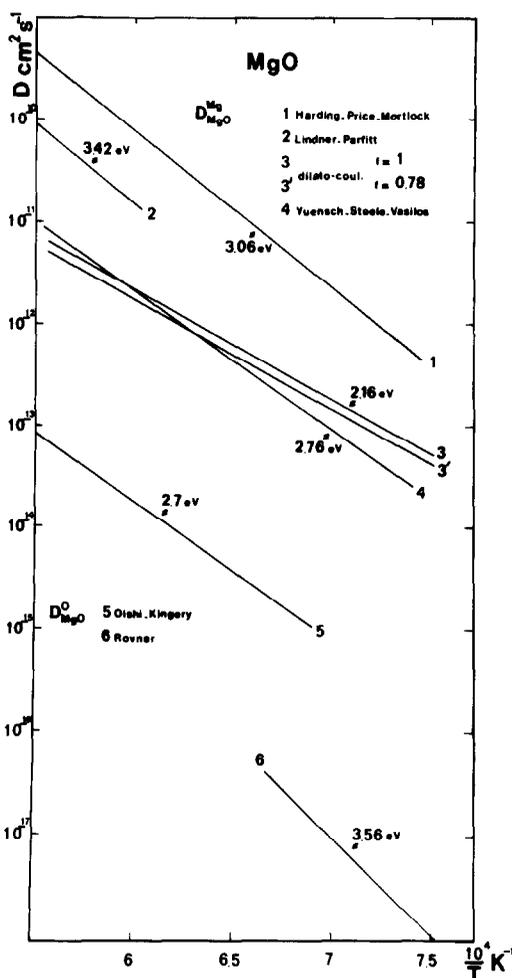


FIG. 7. Comparaison des résultats du coefficient d'auto-diffusion du magnésium et de l'oxygène dans MgO en fonction de la température.

moins 100 fois plus faible que D_{MgO}^{Mg} . Les résultats du coefficient d'auto-diffusion D_{MgO}^{Mg} sous air, obtenus par les différents auteurs sont très dispersés, ce qui peut s'expliquer par des taux d'impuretés variables suivant les échantillons étudiés. Toutefois, les résultats récents de Wuensch *et al.* (12) ont été obtenus sur des monocristaux de magnésie de pureté équivalente aux nôtres (234 ppm d'impuretés totales dont 100 de calcium). On remarque que l'accord avec nos résultats est relativement bon: ceci nous

permet donc de supposer que la relation de Nernst-Einstein est applicable à l'oxyde de magnésium. La variation du coefficient d'auto-diffusion du magnésium dans l'oxyde de magnésium D_{MgO}^{Mg} en fonction de la température peut s'écrire:

$$D_{MgO}^{Mg} \approx 6,6 \cdot 10^{-6} \exp -\frac{2,2}{kT} \text{ (eV)}.$$

V. Interprétation des résultats

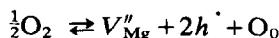
De nombreux auteurs ont montré que l'oxyde de magnésium MgO est un conducteur mixte, électronique et ionique (6, 15-17, 19-28). La part de conduction ionique est fonction de la température, de la pression partielle d'oxygène et des impuretés présentes dans le cristal, (6, 7, 15, 20, 29-33).

D'autre part, le caractère amphotère, conducteur p à haute pression d'oxygène ($P_{O_2} > 10^{-5}$ atm), n à basse pression d'oxygène ($P_{O_2} < 10^{-5}$ atm), a été mis en évidence par plusieurs auteurs (8, 15, 22).

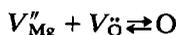
(a) Défauts dus au désordre intrinsèque

La magnésite est un oxyde très réfractaire (point de fusion 2800°C) qui s'écarte très peu de la stoechiométrie. Les auteurs lui attribuent le plus souvent un désordre de Schottky (V_{Mg}'' et $V_{\ddot{O}}$). En fait, l'énergie de formation E_S de ce défaut est très élevée, de l'ordre de 4 à 6,5 eV suivant les auteurs (21, 34, 35). En utilisant une relation empirique entre l'énergie de formation du défaut E_S et le point de fusion du composé, Lidiard et Barr (36, 37), ont estimé cette énergie à 6,5 eV, l'énergie de migration étant de 2,6 eV. Un calcul théorique récent de Ramani et Rao (38) a permis de trouver $E_S = 4$ eV en montrant que la polarisation des ions oxygène autour des défauts est faible dans le cas des oxydes alcalino-terreux. Yamashita et Kurosawa (35) de même que Boswarva et Franklin (39), n'ayant pas tenu compte de cet effet, avaient trouvé théoriquement $E_S < 0$ ce qui n'a naturelle-

ment pas de sens. De plus, le domaine de température (1100-1450°C) dans lequel nous avons travaillé est trop loin du point de fusion (2800°C) pour que l'on puisse supposer une conduction intrinsèque prédominante due aux équilibres suivants, (en supposant V'_{Mg} très peu probable):



$$K_1 = |V''_{Mg}| p^2 \cdot P_{O_2}^{-1/2} \quad (1)$$



$$K_S = |V''_{Mg}| |V_{\ddot{O}}| \quad (2)$$

$$e' + h^{\cdot} \rightleftharpoons O \quad K_c = n \cdot p \quad (3)$$

et l'équation d'électroneutralité: $2|V''_{Mg}| + n = p + 2|V_{\ddot{O}}|$.

La Fig. 8 donne les variations des concentrations en fonction de la pression d'oxygène dans le cas $K_S \gg K_c$.

En supposant la mobilité de chacune des espèces susceptibles de transporter le courant électrique, constante, ce schéma donne l'allure de la conduction de chaque défaut ponctuel intrinsèque en fonction de la pression partielle d'oxygène. En l'absence d'impureté pour un désordre de Schottky, il a

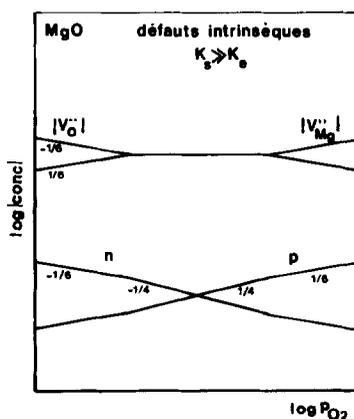


FIG. 8. Variation de la concentration en défauts en fonction de la pression d'oxygène dans l'hypothèse de défauts d'origine intrinsèque.

été montré (40, 41) que le nombre de paires (lacunes cationiques, lacunes anioniques) est donné par la relation:

$$n \approx N_{exp} - (E_S/2kT),$$

n = nombre de paires,

N = nombres d'atomes,

E_S = énergie de formation d'une paire,

T = température absolue,

k = constante de Boltzmann.

Dans le cas de la magnésie $E_S \approx 4$ eV (38), ce qui donne à 1200°C:

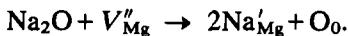
$$|V''_{Mg}|_0 \approx 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ lacunes} \cdot \text{g/mole}, \quad (4)$$

ou encore:

$$|V''_{Mg}|_0 \approx 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ lacunes} \cdot \text{g/cm}^3.$$

(b) *Mise en évidence du rôle prédominant des impuretés*

Il convient d'estimer la concentration en lacunes de magnésium due aux impuretés pour identifier l'énergie d'activation à une énergie de formation ou à une énergie de migration de défauts. Nous supposons que les impuretés cationiques se substituent au magnésium en position normale dans le réseau. Des impuretés cationiques de degré I ont tendance à faire diminuer le nombre de lacunes de magnésium par exemple:



L'analyse de nos monocristaux montre l'absence d'alcalins, nous n'aurons pas à envisager ce cas. Par contre, les impuretés de degré d'oxydation supérieur à II et stable dans le domaine de pression partielle d'oxygène peuvent créer des lacunes V''_{Mg} par exemple:



D'une façon générale, on peut donc écrire

(M métal de degré > 2 , N = métal alcalin):

$$2|V''_{Mg}| \approx \sum_{a=1}^a a|M''_{Mg}{}^a| - \sum N'_{Mg} \quad (a > 1). \quad (5)$$

Le taux d'impuretés étant donné, il apparaît que le nombre de lacunes de magnésium est fixe et constant. Toutefois, la présence d'impuretés dont le degré d'oxydation peut varier avec la pression partielle d'oxygène peut modifier le nombre de lacunes de magnésium. L'analyse des échantillons de magnésie ayant montré la présence de fer, il est possible d'écrire deux réactions suivant la pression partielle d'oxygène:

à basse pression d'oxygène:



à haute pression d'oxygène:



Ceci montre que le nombre total de lacunes de magnésium V''_{Mg} varie avec la pression d'oxygène.

La concentration en V''_{Mg} peut être estimée à partir de l'analyse chimique (cf. Tableau I) en tenant compte des impuretés SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 :

$$|V''_{Mg}|_1 \approx 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ lacunes} \cdot \text{g/cm}^3$$

en supposant tout le fer degré II;

$$|V''_{Mg}|_2 \approx 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ lacunes} \cdot \text{g/cm}^3$$

en supposant tout le fer au degré III.

On vérifie bien que le nombre de lacunes intrinsèques $|V''_{Mg}|_0$ est faible par rapport aux nombres de lacunes d'origine extrinsèque $|V''_{Mg}|_1$ ou $|V''_{Mg}|_2$ (environ 400 à 500 fois plus faible).

(c) *Variation de la concentration $|V''_{Mg}|$ avec la pression d'oxygène P_{O_2}*

Le changement de degré d'oxydation du fer dissous dans MgO peut s'écrire:



La constante de cet équilibre est:

$$K = \frac{|\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}|^2 |V_{\text{Mg}}''|}{|\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times}|^2} P_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (6)$$

La conservation de masse du fer s'écrit:

$$|\text{Fe}_{\text{Mg}}| + |\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}| = A \quad (A: \text{concentration en fer totale}).$$

L'électroneutralité s'écrit (en négligeant les défauts électroniques et les lacunes d'oxygène):

$$2|V_{\text{Mg}}''| = |\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}| + B \quad (7)$$

Où B est une constante:

$$B = \sum_{a=1}^n a |M_{\text{Mg}}^{a\bullet}| - |N_{\text{Mg}}'|$$

(M = métal de degré > 2 N = métal alcalin).

La Fig. 8 donne la variation de la concentration en défauts à l'équilibre avec la pression partielle d'oxygène compte-tenu des relations suivantes:

En posant $A + B = C$, la variation de $|V_{\text{Mg}}''|$ avec la pression d'oxygène est donné par le relation:

$$4|V_{\text{Mg}}''|^3 - |V_{\text{Mg}}''|^2(4KP_{\text{O}_2}^{1/2} + 4B) + |V_{\text{Mg}}''|(B^2 + 4KCP_{\text{O}_2}^{1/2}) - KC^2P_{\text{O}_2}^{1/2} = 0. \quad (8)$$

Une grossière approximation des paramètres A , B et K a été effectuée à 1100°C et à 1300°C pour que les courbes $\log |V_{\text{Mg}}''| = f(\log P_{\text{O}_2})$ soient sensiblement parallèles aux courbes $\log \sigma_{\text{Mg}} = f(\log P_{\text{O}_2})$. Pour chaque température, il a été possible d'en déduire la mobilité des lacunes de Mg.

La Fig. 9 donne la variation théorique de la conductivité cationique de MgO en fonction de la pression partielle d'oxygène. Nous avons reporté les points expérimentaux sur chacune des figures (à 1100° et 1300°C).

Valeurs des paramètres choisis:

$$A = 10^{-6} \text{ ion g/cm}^3,$$

$$B = 10^{-5} \text{ ion g/cm}^3,$$

ce qui est compatible avec l'analyse des échantillons, en majorant légèrement la

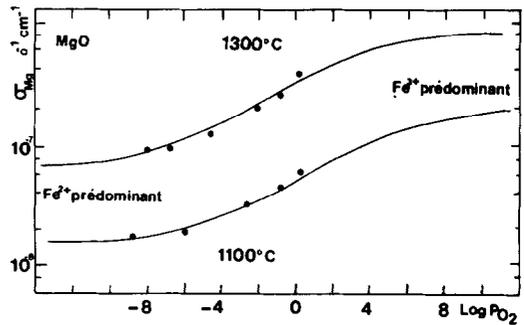


FIG. 9. Variation théorique de la conductivité cationique de MgO en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1100°C et 1300°C. Les points représentent les résultats expérimentaux.

concentration en fer et en minorant la concentration en autres impuretés.

$$\text{à } 1100^\circ\text{C: } K = 10^{-7}$$

$$\text{à } 1300^\circ\text{C: } K = 10^{-6}$$

mobilité électrique des lacunes:

$$\mu = 8,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}, \text{ à } 1100^\circ\text{C},$$

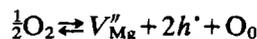
$$\mu = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}, \text{ à } 1300^\circ\text{C}.$$

L'ensemble de ces résultats est en parfait accord avec ceux de Fine et coll. (42-47). En étudiant la formation de "clusters" dans MgO, à l'aide de mesure de susceptibilité magnétique, ces auteurs ont montré:

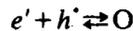
—qu'à 1400°C sous une pression $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-9}$ atm, tout le fer présent dans MgO est à l'état Fe^{2+} .

—qu'à 1400°C sous air 75% du fer est à l'état Fe^{3+} , 25% à l'état Fe^{2+} .

La Fig. 10 donne la variation de la concentration en défauts à l'équilibre avec la pression partielle d'oxygène compte-tenu des relations suivantes:



$$K_1 = |V_{\text{Mg}}''| p^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2}, \quad (9)$$



$$K_3 = n \cdot p, \quad (10)$$

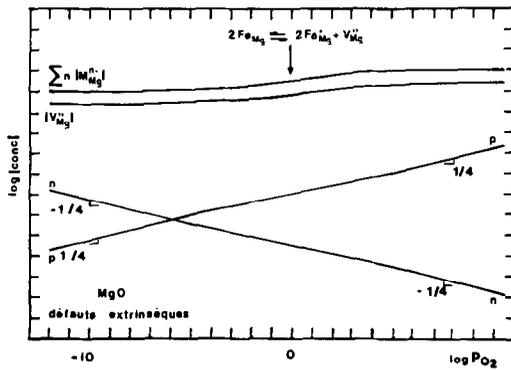
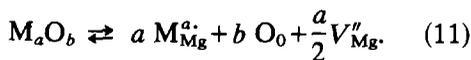


FIG. 10. Variation de la concentration en défauts avec la pression d'oxygène dans l'hypothèse de défauts d'origine extrinsèque.



(M métal de degré supérieur à 2).

Le taux d'impuretés étant important, l'électroneutralité s'écrit :

$$2|V_{Mg}''| = \sum a |M_{Mg}^{a+}|, \quad (12)$$

donc :

$$p = \frac{K_3}{n} = \frac{2K_1}{a |M_{Mg}^{a+}|} P_{O_2}^{1/4}. \quad (13)$$

Sur le modèle proposé (Fig. 10) nous avons tenu compte des résultats de Osburn et Vest (8) selon lesquels la transition $n-p$ se produit vers 10^{-6} atm à 1300°C .

Conclusion

Cette étude nous permet d'affirmer que la conduction électrique dans MgO est d'origine extrinsèque. La concentration en lacune de magnésium V_{Mg}'' est contrôlée par les impuretés métalliques de degré supérieur à 2.

Bibliographie

1. M. GAUTHIER, P. FABRY, ET C. DEPORTES, *Electrochim. Acta* **19**, 103 (1974).
2. C. DEPORTES ET M. GAUTHIER, *C. R. Acad. Sci.: Paris Sér. C* **273**, 1605 (1971).

3. P. FABRY, M. KLEITZ, ET C. DEPORTES, *J. Solid State Chem.* **5**, 1 (1972).
4. M. DUCLOT, G. VITTER, ET C. DEPORTES, *Mater. Res. Bull.* **3**, 185 (1969).
5. A. HAMMOU, S. DESAGHER, ET C. DEPORTES, *Mesures, Régulation, Automatisation* **36**, 85 (1971).
6. H. SCHMALZRIED, *J. Chem. Phys.* **33**, 940 (1960).
7. C. B. ALCOCK ET G. P. STRAVOPOULOS, *J. Amer. Ceram. Soc.* **54**, 428 (1971).
8. C. M. OSBURN ET R. W. WEST, *J. Amer. Ceram. Soc.* **54**, 428 (1971).
9. R. W. WEST ET H. C. GRAHAM, *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 661 (1967).
10. R. LINDER ET G. D. PARFITT, *J. Chem. Phys.* **26**, 182 (1957).
11. B. C. HARDING, D. M. PRICE, ET A. J. MORTLOCK, *Philos. Mag.* **28**, 399 (1971).
12. B. J. WUENSCH, W. C. STEELE, ET T. VASILOS, *J. Chem. Phys.* **58**, 5258 (1973).
13. Y. OISHI ET W. D. KINGERY, *J. Chem. Phys.* **33**, 905 (1960).
14. L. H. ROVNER, Ph.D. thesis, Cornell University (1966).
15. S. P. MITOFF, *J. Chem. Phys.* **36**, 1383 (1962).
16. S. P. MITOFF, *J. Chem. Phys.* **41**, 2561 (1964).
17. M. DUCLOT, thèse Grenoble, No. A012698 (1977).
18. R. FABRE, thèse Grenoble (1967).
19. S. P. MITOFF, *J. Chem. Phys.* **31**, 1261 (1959).
20. C. F. PAL'GUEV ET A. D. NEUMIN, *Sov. J. Phys. Solid State* **4**, 629 (1962).
21. M. O. DAVIES, *J. Chem. Phys.* **38**, 2047 (1963).
22. T. J. LEWIS ET A. J. WRIGHT, *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) Sér.* **2**, 1.
23. H. WEBER, *Z. Phys.* **130**, 392 (1951).
24. R. MANSFIELD, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* **66**, 612 (1953).
25. A. MEPICKI, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* **66**, 281 (1953).
26. E. YAMAKA ET K. SAWAMOTO, *J. Phys. Soc. Japan*, **10**, 176 (1955).
27. G. F. J. GARLICK, in "Handbuch der Physik" (S. Fluegge, Ed.), Vol. 19, Springer-Verlag, Berlin (1956).
28. J. DEQUENNE, *Rev. Int. Htes Temp. Réfract.* **10**, 141 (1973).
29. S. P. MITOFF, *J. Chem. Phys.* **33**, 941 (1960).
30. D. M. SHAKHTIN, E. V. LEVINTOVICH, T. L. PIVOVAR, ET G. G. ELISEVA, *Ognevopory* **7**, 37 (1965).
31. D. M. SHAKHTIN, E. V. LEVINTOVICH, T. L. PIVOVAR, ET G. G. ELISEVA, *Teplofiz. Vys. Temp.* **5**, 510 (1967).
32. W. D. KINGERY, W. L. ROBBINS, A. F. HENRIKSEN, ET C. E. JOHNSON, *J. Amer. Ceram. Soc.* **59**, 239 (1976).

33. R. A. WEEKS, E. SONDER, ET J. C. PIGGS, *J. Phys. C* **7**, 411 (1976).
34. B. C. HARDING ET D. M. PRICE, *Philos. Mag.* **26**, 253 (1972).
35. J. YAMASHITA ET T. KUROSAWA, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 944 (1954).
36. L. W. BARR ET A. B. LIDIARD, in "Physical Chemistry, an Advanced Treatise" (W. Jost, Ed.), p. 151, Academic, New York (1970).
37. L. W. BARR ET D. K. DAWSON, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **19**, 151 (1971).
38. G. RAMANI ET K. J. RAO, *J. Solid State Chem.* **16**, 6 (1976).
39. I. M. BOSWARVA ET A. D. FRANKLIN, *U. S. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.* **296**, p. 25 (1968).
40. A. B. LIDIARD, in "Handbuch der Physik", Vol. 20, Springer-Verlag, Berlin (1957).
41. C. KITTEL, "Introduction à la Physique de l'Etat Solide", Dunod, Paris, (1970).
42. M. E. FINE, "The Chemistry of Extended Defects in Nonmetallic Solids" (Le Roy Eyring and M. O'Keefe, Eds.), p. 575, North-Holland, Amsterdam (1970).
43. G. P. GROVES ET M. E. FINE, *J. Appl. Phys.* **35**, 3587 (1964).
44. G. P. WIRTZ ET M. E. FINE, *J. Appl. Phys.* **38**, 3729 (1967).
45. G. P. WIRTZ ET M. E. FINE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 402 (1968).
46. K. N. WOODS ET M. E. FINE, *J. Appl. Phys.* **40**, 4325 (1969).
47. K. N. WOODS ET M. E. FINE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52**, 186 (1969).