

The comparison of characteristics of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ conduction glasses prepared by microwave and conventional energies

Seong Soo Park*, Kyoung Tae Kim, Sang Eun Lee, Byoung Chan Kim, Jin Park and Hee Chan Park

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

*Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received March 16, 2000)

Abstract Effect of microwave heat-treatment processing on the electrical conductivity and crystallization behavior for the $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ glasses with various CuO contents was compared with that of conventional heat-treatment processing. The electrical conductivities of samples heat-treated at 500°C by different heat-treatment processing were increased with increasing CuO content and higher electrical conductivities were obtained from microwave heat-treated samples. From the result of XRD analyses, microwave heat-treatment processing enhanced the degree of crystallization in the formation of $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, and $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ crystalline phases. The electrical conductivities of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-1.3\text{CuO}$ (30 mol% CuO) glass heat-treated at 500°C for 30 min under conventional and microwave heat-treatment processing were 0.11×10^{-4} and $0.68 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ at room temperature, respectively. It was speculated that microwave energy enhanced the degree of crystallization and increased electrical conductivity in the samples.

고체 전지용 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 계 전도성 유리의 제조에 마이크로파 에너지의 이용 및 특성 비교

박성수* · 김경태 · 이상은 · 김병찬 · 박진 · 박희찬

부산대학교 무기재료공학과, 부산, 609-735

*부경대학교 고분자공학과, 부산, 608-739

(2000년 3월 16일 접수)

요약 마이크로파 열처리공정이 여러 가지 CuO 조성을 가진 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 유리의 전기전도도와 결정화 거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 재래식 열처리 공정과 비교하였다. 각기 재래식과 마이크로파 가열법으로 열처리하였을 때, 시편들의 전기전도도는 CuO 함량이 증가할수록 증가하였고, 각 조성에서 마이크로파로 열처리된 시편이 재래식으로 열처리된 시편에 비하여 높은 전기전도도를 보였다. 또한 X선 회절 실험 결과, 마이크로파 열처리는 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ 및 $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 상의 결정화 정도를 향상시켜주었다. $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-1.3\text{CuO}$ (30 mol% CuO) 유리를 500°C 에서 30분 동안 재래식과 마이크로파로 열처리한 후 상온에서 측정된 시편들의 전기전도도는 각각 $0.11 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 과 $0.68 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 이었다. 마이크로파 에너지는 시편들의 결정화를 향상시키고, 전기전도도 값도 증가시킨다고 판단되었다.

1. 서론

마이크로파 가열법은 1960년경부터 여러 공정에 응용되어 왔고, 현재 유기, 무기재료의 합성 및 소결, 복합 재료의 접합, 무기물의 분해 및 추출 분야 등에서 응용하거나 연구 중에 있다. 마이크로파 에너지를 세라믹 제조 공정에 이용하려는 연구는 마이크로파의 특이한 가열특성 때문에 향후 장래가 촉망되는 분야이다[1]. 특히, 높은 온도가 요구되는 소성 공정에 이용할 경우, 재래식 공정에 비해 높

은 밀도, 균일한 미세결정, 균일한 조직을 가진 제품을 얻을 수 있다고 보고되고 있다[2]. 그러나, 재료에 따라 마이크로파를 흡수 발열하는 특성이 매우 다르므로 적용할 수 없는 경우가 있고, 복합체의 경우 선택적 발열이 가능하지만 시편의 온도측정 및 조절의 어려운 단점이 있다[3]. 마이크로파에 의한 소성 기구로는 빠른 승온 속도 및 물질 확산 속도의 증가로 설명하고 있지만[4-6], 아직까지 명확하게 규명되어 있지 않은 실정이다. 유리 재료에서는 미세결정을 함유하는 결정화 유리를 열처리 방법으로 제조할

때, 짧은 시간에 유리를 결정화시키기 위하여 결정화를 촉진시키는 산화물을 첨가시키는 방법을 사용하고 있다[7, 8]. 그러나, 산화물의 첨가는 원하지 않는 물성을 제공할 가능성이 높다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 산화물을 첨가하지 않는 결정화 촉진 방법으로 마이크로파 가열법이 제시되고 있다. 재래식 열원을 이용한 가열법은 장시간의 가열이 요구되고, 불균일한 가열에 따른 불균질 조직이 생성되고, 열처리 후 부분적인 잔류응력에 기인한 균열이 발생하는 등의 문제점들이 유발된다. 그렇지만, 마이크로파 가열법은 급속 가열, 선택적 가열, 부피 가열 등의 장점들을 가지고 있기 때문에 상기의 문제점을 해결하리라 사료된다.

전이 금속 산화물들은 금속 이온들의 이온화 상태에 따라 산화물의 물성이 다양하므로 여러 분야에서 응용되고 있다. 그 예로서 CuO는 rectifier로 사용하는 Cu_2O 같이 뚜렷한 전기적 특성이 없는 전이 금속 산화물이지만, 화학 반응시 촉매로서의 성질 또는 금속 원소인 Cu가 쉽게 이온화되는 성질을 이용하여 여러 분야에서 응용하려 하고 있다[9]. 최근, 널리 연구되고 있는 산화물 고온 초전도체를 이루는 원소들 중 가장 많은 양을 차지하고 있는 원소가 CuO이고, p형 CuO 반도체를 photoelectrode로서 응용 하려는 연구가 진행되고 있으며, CuO에 Li_2O 를 첨가하였을 때 저온에서의 전기적 성질의 변화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[10]. 한편, 글라스 세라믹스에서 열처리시간이 길어지거나 열처리온도가 증가함에 따라 전도성을 가진 결정상들이 모유리 내에서 과대하게 성장하면, 모유리와 성장하는 결정들의 계면에서 응력이 발생하여 전자들의 이동을 방해하여 전자들의 이동도가 떨어지므로 시편의 전기전도도가 낮아진다고 Fu와 Adams가 보고한 바 있다[11].

따라서, 본 연구에서는 글라스 세라믹 재료들 중에서 이차 전지 재료의 기본 조성으로 많이 사용되는 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ 계 유리에 CuO 성분의 함량이 다른 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 유리를 선택하였다. $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 삼성분계 유리에서 재래식 및 마이크로파 열원을 이용하는 열처리 방법, 열처리시간의 변화 및 CuO 성분 함유량의 변화에 따른 유리상 및 열처리된 결정화 시편들의 결정화 거동 및 전기전도도를 비교 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료 및 시편 제조

본 연구에서는 출발 물질로서 순도 99.99%의 시약급 Li_2CO_3 분말, SiO_2 분말 및 CuO 분말(Junsei Chemical Co.)을 사용하여 Table 1에 주어진 화학 조성을 따라 원

Table 1
Chemical composition of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ ($x = 0.3, 0.7, 1.3$) glass

Constituents	Nominal composition (mol%)		
	I	II	III
SiO_2	60.0	53.3	47.0
Li_2O	30.0	27.0	23.0
CuO	10.0	20.0	30.0

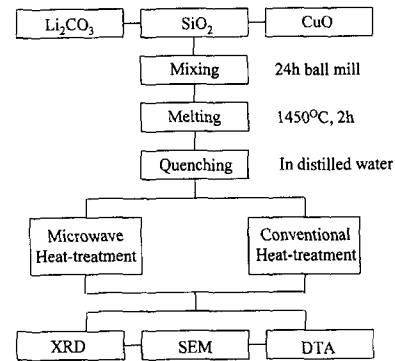


Fig. 1. Flow chart for the preparation of samples.

료 분말을 조성별로 칭량 혼합하였다. 혼합된 조성별 원료 분말들을 Fig. 1에 주어진 공정 흐름도에 따라 ZrO_2 ball과 함께 폴리프로필렌 병에 투입하여 ball-mill에서 24시간 동안 충분히 습식 혼합하였다. 혼합이 끝난 시료분말을 전기 오븐에서 100°C 8시간 동안 건조시킨 후, 알루미늄 유발에서 미세하게 분쇄하여 325 mesh체에 통과시켰다. 잘 혼합된 미세분말을 약 25~30 g 정도로 칭량하여 백금도가니에 담아 Super Kanthal 전기로(BF51524C, Lindberg Ltd.)에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도로 1450°C 까지 승온시켜 1450°C 에서 2시간 동안 충분히 용융시킨 후, 이 용융물을 상온에서 수증 급냉시켜 유리상 시료를 얻었다. 건조된 유리 시료를 알루미늄 유발에서 미세하게 분쇄하여 325 mesh체에 통과된 분말을 스테인레스 스틸 몰드에서 일축 10 MPa 압력으로 성형하여 직경 12 mm, 두께 3 mm의 펠렛을 제작하여 열처리용 시편으로 사용하였다.

2.2. 재래식 및 마이크로파 열원

재래식 가열법의 경우 가열원으로 Super Kanthal 전기로를 이용하였다. 마이크로파 가열법의 경우 가열원으로 2.450 GHz의 주파수를 가진 가변식 마이크로파 가열기(Korea Microwave Instrument Co.)를 Fig. 2에 나타난 바와 같이 개조하여 제작한 변형 마이크로파 가열 장치를 사용하였다. 변형 마이크로파 가열 장치의 cavity에 균일한

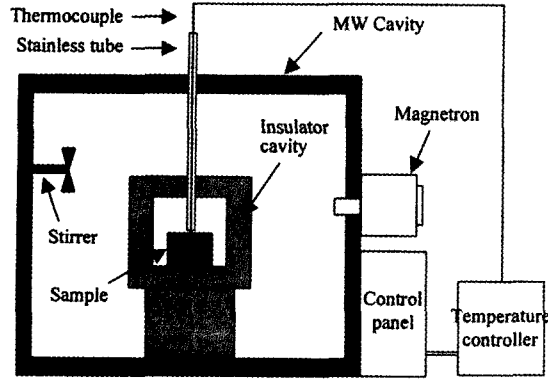


Fig. 2. Schematic diagram of microwave heating system.

마이크로파 조사를 위해 mode-stirrer를 제작 설치하였고, on-off 방식의 온도제어기(MX-9, Han Young Co.)를 열전대와 연결하여 반응실의 온도가 자동 제어되도록 구성하였다. Cavity 내의 반응실은 마이크로파를 통과시키는 단열용 알루미늄 세라크울 보드(HTZ Cerak wool, Keum Kang Co.)를 사용하여 $150 \times 150 \times 150$ mm의 크기로 만들었다. 반응실 중앙에 위치한 유리 시편은 상온에서 마이크로파를 잘 흡수하지 않으므로 마이크로파 흡수체인 SiC 붕을 반응실내의 네 모서리 부분에 설치하였다. 열전대를 사용하여 반응실 중앙의 온도를 측정할 때, 열전대에 영향을 미치는 마이크로파 간섭 현상을 제거하기 위하여 스테인레스 봉으로 밀봉된 K형 열전대를 사용하여 정확한 시편의 온도 측정을 가능하게 하였다.

2.3. 측정 방법

시편들의 열처리 온도를 선택하기 위하여 TG-DTA(SSC-5200, Seiko Co.)를 사용하여 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정하였다. 시편들의 유리상 및 결정상을 확인하기 위하여 니켈 필터가 부착된 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하여 35 kV , 25 mA 및 $2\theta = 0 \sim 80^\circ$ 의 측정 조건에서 X-ray diffractometry (D/MAX, Rigaku Co.)를 사용하였다. 시편들의 결정상 및 성장 거동을 관찰하기 위하여 주사형 전자 현미경(JSM-5400, JEOL Co.)을 사용하였다. 시편들의 전기전도도를 측정하기 위하여 고압 발생 측정기(Keithley-237, Keithley Ltd.)를 사용하였다. 직류 전기전도도 측정용 시편들은 열처리된 시편의 양쪽 면에 Ag 페이스트를 상온에서 스크린 인쇄하여 150°C 에서 1시간 동안 건조시켜 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리형성 영역

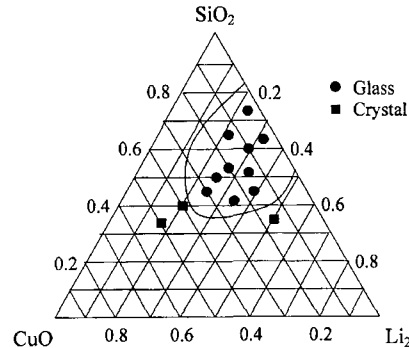


Fig. 3. Glass forming region for $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-\text{CuO}$ system.

$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 조성에서 시편들의 유리 형성 영역을 XRD 분석을 통해 조사한 결과, Fig. 3에서와 같이 $20 < \text{Li}_2\text{O} < 50 \text{ mol}\%$, $40 < \text{SiO}_2 < 90 \text{ mol}\%$, $5 < \text{CuO} < 40 \text{ mol}\%$ 의 영역으로 확인되었고, 이 영역 내에서 선택한 세 가지 조성을 Table 1에 나타내었다. 한편, 조성이 다른 이들 3종의 시편들에 대한 열처리 조건을 선택하기 위하여 DTA 측정을 행한 결과, $510 \sim 520^\circ\text{C}$ 의 온도에서 결정화 피크를 보이므로 본 연구에서는 시편들의 열처리 온도를 유리의 결정화 피크 온도보다 낮은 500°C 로 선택하였다.

3.2. 결정화 거동

재래식 및 마이크로파 열원에서 Table 1에 주어진 세 가지 조성의 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 유리 시편들을 500°C 에서

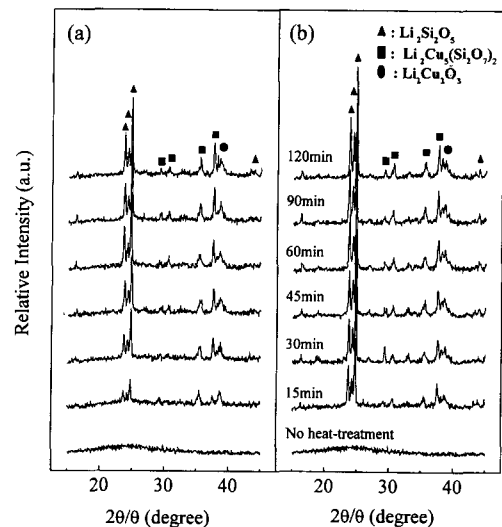


Fig. 4. XRD patterns of the $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-0.3\text{CuO}$ (10 mol% CuO) glass (a) conventionally and (b) microwave heat-treated at 500°C for various times.

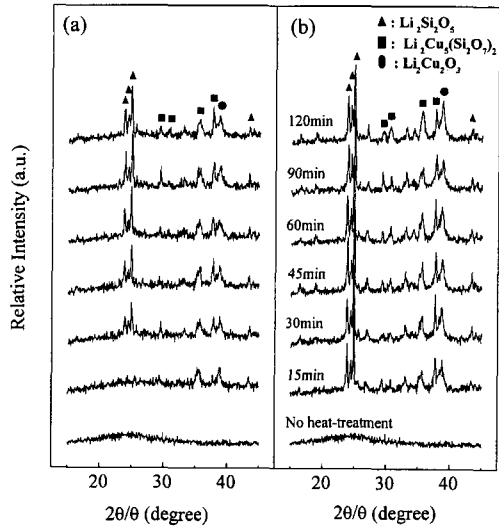


Fig. 5. XRD patterns of the $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-0.7\text{CuO}$ (20 mol% CuO) glass (a) conventionally and (b) microwave heat-treated at 500°C for various times.

15~120 min 동안 열처리한 후, 이들의 결정화 거동을 XRD 측정을 통해 분석하였다. Fig. 4~6에서의 X선 회절 패턴 변화를 보면, 재래식과 마이크로파 열원으로 열처리된 모든 시편들에서 결정상들이 잘 형성되었음을 알 수 있고, 형성된 결정상들은 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ 및 $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 결정상으로 확인되었다. CuO 성분을 10 mol% 함유한 시편의 경우 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 결정상의 피크 강도가 상대적으로 크게 나타났으며, CuO 함유량이 30 mol%로 증가함에 따라

$\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 결정상의 피크가 점차적으로 증가하였다. 또한, 각 시편의 결정화는 열처리시간이 길수록 촉진되었다. 한편, 같은 열처리 온도와 유지시간에서 재래식에 비해 마이크로파로 열처리된 시편들에서는 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ 및 $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 결정상들의 X선 회절 피크의 강도가 더 컸으며, 특히 결정상들 가운데 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 결정상 피크의 강도가 더 크게 나타났다. 이것은 시편을 마이크로파로 열처리할 경우가 재래식 열처리에 비하여 결정화가 활발히 일어난다는 Boonyapiwat와 Clark의 결과와 매우 잘 일치하는 결과로서[12], Cu 이온에 비해 이온의 반경이 매우 작은 Li 이온이 마이크로파장내에서 보다 향상된 확산 효과를 나타냄에 따라서 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 결정상의 형성이 촉진되었기 때문이라고 사료된다.

재래식 및 마이크로파 열원에서 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 계 유리 중 일부를 500°C 에서 120 min 동안 열처리한 후, 주사형 전자현미경으로 이들의 미세구조를 관찰한 결과, CuO 함유량의 변화에 따른 결정상 모양의 변화는 확인할 수 없었고, 재래식 및 마이크로파 열처리된 시편들의 결정상의 모양과 크기에도 큰 변화는 관측되지 않았다.

3.3. 전기적 성질

재래식 및 마이크로파 열원에서 Table 1에 주어진 세 가지 조성의 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 유리 시편들을 500°C 에서 15~120 min 동안 열처리한 후, 이들의 전기전도도 값을 상온에서 측정한 결과, Fig. 7에서 보이는 바와 같이 재래식 및 마이크로파 열원에서 열처리된 시편들의 전기전도도

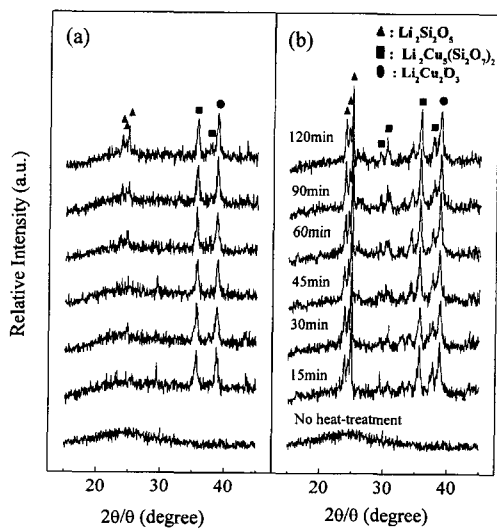


Fig. 6. XRD patterns of the $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-1.3\text{CuO}$ (30 mol% CuO) glass (a) conventionally and (b) microwave heat-treated at 500°C for various times.

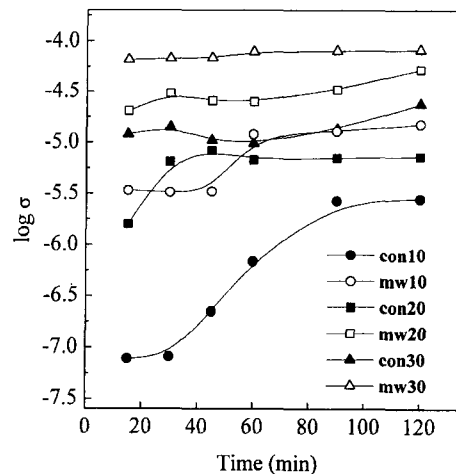


Fig. 7. Electrical conductivities as a function of heat-treatment time for the $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ glasses. The glasses were heat-treated at 500°C (con and mw denote conventional and microwave heat-treatments, respectively, and numbers indicate mol% CuO).

값은 각각 $0.77 \times 10^{-7} \sim 0.24 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 과 $0.34 \times 10^{-5} \sim 0.83 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 의 범위로 나타났다. 이것은 일반적으로 결정상이 유리상에 비해 높은 전기전도도를 가지므로 결정화 정도가 재래식보다 높은 마이크로파 열처리된 시편이 더 높은 전기전도도 값을 보인 것으로 판단된다. CuO 함유량이 증가할수록 시편들의 전기전도도 값도 증가하였는데 이러한 결과는 CuO 성분 함유량의 증가로 인해 $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ 와 $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 결정상들의 생성이 촉진되고, 이 들 결정상내의 CuO 천이금속산화물에 의한 전자 전기전도도의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 또한 15~30 min 동안 열처리된 시편들의 전기전도도 값은 크게 증가하고 있으나, 그 이상의 시간동안 열처리된 시편들의 전기전도도 값은 일정하거나 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 모유리 내에서 $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ 와 $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 결정들이 임계 크기 이상으로 성장하게 될 경우 나타나는 $\text{Cu}^{1+}\text{-O-Cu}^{2+}$ 구조의 비틀림성의 증가로 인한 전기전도도 감소 효과에 의한 결과라고 사료된다[11].

열처리방법이 시편들의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 측정온도에 대한 시편들의 전기전도도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 재래식 및 마이크로파에서 열처리된 시편들의 전기전도도는 측정온도가 올라감에 따라서 서서히 증가하여 150~160°C 부근에서 최대치를 보였으며 이후의 200°C까지는 다소 감소하거나 일정하였다. 재래식 및 마이크로파 열처리된 시편들의 전기 전도 기구를 규명하기 위하여 $\ln(\sigma T)$ 값을 $1/T$ 의 함수로서 Fig. 9에 나타내었다. Mott와 Austin의 small polaron hopping 전도 이론에서 small polaron hopping에 의한 전도 작용이

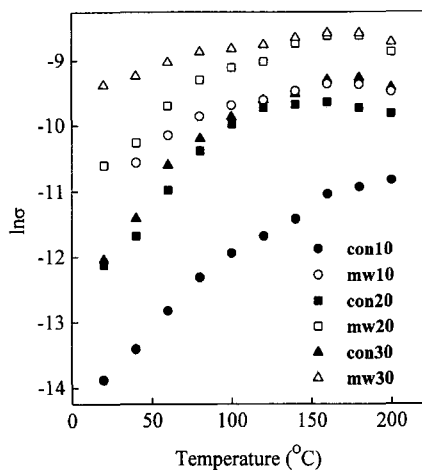


Fig. 8. Temperature dependence of electrical conductivity for $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ glasses. The glasses were heat-treated at 500°C for 30 min (con and mw denote conventional and microwave heat-treatments, respectively, and numbers indicate mol% CuO).

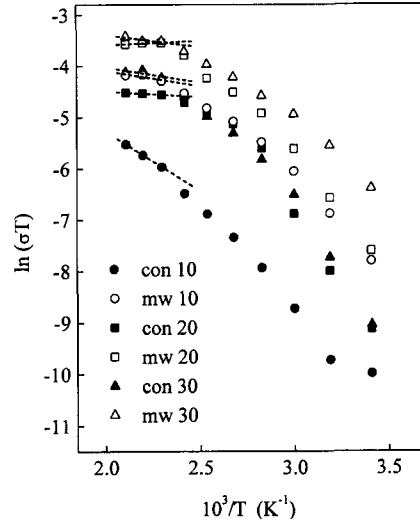


Fig. 9. $\ln(\sigma T)$ vs $10^3/T$ for the $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ glasses. The glasses were heat-treated at 500°C for 30 min (see Fig. 8 for the sample description).

$\ln(\sigma T)$ 와 $1/T$ 의 직선적 비례관계로 표현되어짐을 고려할 때, Fig. 8의 $2.1 \times 10^3 \sim 2.3 \times 10^3 \text{K}^{-1}$ 의 구간(165°C 이상의 온도 영역)에서는 small polaron hopping에 의한 전기 전도가 지배적이라고 사료된다[13-16].

4. 결 론

마이크로파 열처리공정이 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 계 유리의 전기전도도와 결정화 거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 재래식 열처리 공정과 비교한 결과는 다음과 같다.

1) 전기로에서 용융후 수냉된 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-\text{CuO}$ 계 유리의 유리화 영역은 Li_2O 20~50 mol%, SiO_2 40~90 mol%, CuO 5~40 mol%이었다. 이들 유리중 본 열처리 연구에 선택된 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ ($x = 0.3, 0.7, 1.3$) 유리의 결정화 온도는 510~520°C였다.

2) 이 유리를 500°C에서 재래식과 마이크로파 가열법으로 열처리하였을 때 전기전도도는 CuO 함유량이 증가할수록 증가하였고, 각 조성에서 마이크로파로 열처리된 유리가 재래식으로 열처리된 유리에 비하여 전기전도도가 높았다. X선 회절 실험 결과, 마이크로파 열처리는 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ 및 $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 상의 결정도를 높여 주었다.

3) $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-1.3\text{CuO}$ (30 mol% CuO) 유리를 500°C에서 30분 동안 재래식과 마이크로파 열처리 공정으로 열처리하였을 때, 전기전도도는 실온에서 각각 $0.11 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 과 $0.68 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 이었다.

4) 마이크로파 열처리공정이 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2-x\text{CuO}$ 계 유리의

결정화를 촉진시키고 전기전도도를 높여 주었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] L.M. Sheppard, *Ceram. Bull.* 67(10) (1988) 1656.
- [2] W.H. Sutton, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 68(2) (1989) 376.
- [3] W.R. Tinga, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 60 (1986) 105.
- [4] Y.L. Tian, D.L. Johnson and M.E. Brodwin, *Ceram. Trans.* 1 (1998) 925.
- [5] Y. Fang, D.K. Agrawal, D.M. Roy and R. Roy, *Ceram. Trans.* 21 (1991) 349.
- [6] T.T. Meek, R.D. Blake, J.D. Katz, J.R. Bradberry and M.H. Brooks, *J. Mat. Sci. Lett.* 7 (1988) 928.
- [7] T. Yano, M. Nakanishi, Y. Suzuki, S. Shibata, M. Yamane and S. Inoue, *Ceram. Trans.* 30 (1993) 197.
- [8] G.H. Bell, *Ceram. Trans.* 30 (1993) 241.
- [9] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering* (Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1982).
- [10] F. Lanza and R. Feduzi, *J. Mat. Res.* 5(8) (1990) 1739.
- [11] J. Fu, *Solid State Ionics.* 96 (1997) 195.
- [12] A. Boonyapiwat and D. E. Clark, *Ceram. Trans.* 59 (1995) 505.
- [13] I.J. Austin and N.F. Mott, *Adv. Phys.* 18 (1969) 41.
- [14] N.F. Mott, *Phil. Mag.* 19 (1969) 835.
- [15] T. Holstein, *Ann. Phys.* 8 (1955) 343.
- [16] L. Friedman and T. Holstein, *Ann. Phys.* 21 (1963) 494.