

文章编号: 1000-324X(2007)05-0811-05

受主掺杂 BaPbO₃ 中的非化学计量比

陆裕东, 王 歆, 庄志强, 刘保岭, 刘 勇

(华南理工大学 材料学院, 特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 采用高温平衡电导法测定了高温平衡电导率随氧分压 ($10^{-12} \sim 10^5$ Pa) 的变化曲线, 由此确定了未掺杂和 Al 受主掺杂 BaPbO₃ 陶瓷多晶体中的主导缺陷及其电荷补偿缺陷. 同时讨论了受主掺杂浓度对材料的高温平衡电导率、高氧分压和低氧分压下主导缺陷转变点的影响, 确定了受主掺杂 BaPbO₃ 缺陷行为随掺杂量的变化机理. 在高氧分压下, 材料表现出本征缺陷行为, Pb 离子空位占主导, 电荷补偿缺陷为空穴; 随着氧分压的下降, 材料由本征缺陷控制区域进入非本征缺陷控制区域, 受主杂质取代 Pb 离子空位占主导; 在低氧分压区域, 随着氧离子空位浓度的上升, 氧离子空位取代空穴, 成为受主杂质的电荷补偿缺陷.

中图分类号: BaPbO₃; 缺陷化学; 非化学计量比; 受主

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Nonstoichiometry in Acceptor-doped BaPbO₃

LU Yu-Dong, WANG Xin, ZHUANG Zhi-Qiang, LIU Bao-Ling, LIU Yong

(Key Laboratory of Special Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology, College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The defect chemistry of BaPbO₃ was studied by the measurement of the equilibrium electrical conductivity as a function of oxygen pressure ($10^{-12} - 10^5$ Pa). The major defects and their charge-compensating defects in undoped and acceptor-doped BaPbO₃ were present. The influence of impurities concentrations on equilibrium electrical conductivity and both inflexions of the change of major defects in high and low oxygen-activity regions were discussed. At highly oxygen activity the major defects are lead vacancies and their compensating holes. With the decreasing in oxygen activity, the major defects will change from intrinsic disorder into extrinsic disorder and the acceptor impurities become the major source of defects. At lower oxygen activity the oxygen vacancies become compensating defects instead of the holes, and the reducing reaction becomes the major source of compensating defects. Both inflexions in high and low oxygen-activity regions move to higher oxygen activity with the increasing of acceptor concentrations.

Key words: BaPbO₃; defect chemistry; nonstoichiometry; acceptor

1 引言

BaPbO₃ 是一种典型立方钙钛矿结构材料, 其晶体结构由 Ba²⁺ 和 O²⁻ 离子紧密堆积形成, Pb⁴⁺ 离子占据由 O²⁻ 离子形成的八面体空隙. 晶体结构与 BaTiO₃、SrTiO₃ 等材料相似, 但是 BaPbO₃ 材料具有类金属的导电性能, 室温导电率可达 $10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级^[1,2], 远高于 BaTiO₃、SrTiO₃ 等材料, 因此, BaPbO₃ 作为潜在的电极材料, 受到了高度的

重视^[2-5].

上世纪 60 年代以来, 有关 BaPbO₃ 材料的结构和电性能的研究较多, 但其作为导电材料的关键——导电机理一直存在争议^[5-7]. 最近, 作者通过对未掺杂和受主掺杂情况下 BaPbO₃ 材料的缺陷结构的系列研究^[8,9], 已确定了在一定量的受主掺杂情况下 BaPbO₃ 材料的导电机理. 本研究通过采用高温平衡电导法测定一系列不同受主掺杂量的 BaPbO₃ 试样电导率随氧分压的变化曲线, 通过

收稿日期: 2006-10-13, 收到修改稿日期: 2006-12-05

基金项目: 广东省自然科学基金 (033177)

作者简介: 陆裕东 (1979-), 男, 博士. E-mail: yudonglu@tom.com. 通讯联系人: 王 歆. E-mail: g96217@scut.edu.cn

理论推导确定不同氧分压下材料的主导缺陷与电荷补偿缺陷, 建立受主掺杂 BaPbO₃ 材料的缺陷模型. 同时, 从受主掺杂 BaPbO₃ 材料的主导缺陷转变点的迁移, 研究受主掺杂量对 BaPbO₃ 缺陷行为的影响.

2 实验

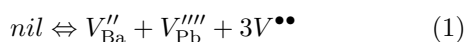
以 Ba(NO₃)₂(99.5%, 分析纯)、Pb(NO₃)₂·3H₂O (99.0%, 分析纯)、Al(NO₃)₃(99.5%, 分析纯) 为原料, EDTA(99.5%, 分析纯) 为螯合剂, 水为溶剂, 采用 sol-gel 法制备 Al 掺杂量分别为 0.08 和 0.15mol% 的 BaPbO₃ 陶瓷粉体. 原料中引入过量的 Pb, 以保证合成单一相的 BaPbO₃ 材料. 具体的合成工艺在以前的研究论文中已有论述^[2,4,6]. 合成的 BaPbO₃ 基粉体在 250MPa 下等静压成型后, 在空气气氛中 1000°C 烧成, 保温 2h.

在一定的温度 (850°C) 和氧分压范围 (10⁻¹² ~ 10⁵Pa) 内, 采用四电极法 (four-point dc technique) 测定试样的高温平衡电导率. 高氧分压段的氧分压值通过控制不同的 Ar-O₂ 气体比例得到, 低氧分压段的氧分压值通过控制不同的 CO-CO₂ 气体比例得到, 采用 Y-ZrO₂ 氧传感器测定准确的氧分压值.

3 结果和讨论

3.1 受主掺杂 BaPbO₃ 缺陷化学

与 BaTiO₃、SrTiO₃ 相似, BaPbO₃ 是一种典型的立方钙钛矿结构材料, 其结构较为紧密, 本征 Frenkel 缺陷生成焓较高^[10], 可以忽略 Frenkel 缺陷的产生, 因此材料中的本征离子缺陷主要考虑 Schottky 缺陷 (文中所涉及的缺陷采用 Kröger-Vink 缺陷符号表示):



其对应的缺陷反应质量作用定律表达式 (the mass-action expression) 为:

$$K_S = [V_{Ba}''][V_{Pb}'''][V_{O}^{\bullet\bullet}]^3 \quad (2)$$

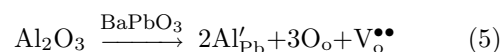
下标 S 表示 Schottky 缺陷, K_S 表示 Schottky 缺陷反应质量作用常数. 同时, 材料中的本征电子缺陷及其质量作用定律可表示为:



$$K_I = np \quad (4)$$

公式 (4) 中 n 、 p 分别表示电子和空穴浓度.

另外, 对于受主掺杂 Al 的 BaPbO₃ 材料, 还需考虑材料内的非本征离子缺陷. 受主杂质 Al 掺杂进入 Pb 位, 其缺陷反应为:



$$K_{Ap} = [V_o^{\bullet\bullet}][Al_{Pb}']^2 \quad (6)$$

下标 A_p 表示受主杂质 (Acceptor), K_{Ap} 表示受主杂质缺陷反应质量作用常数. 综合 BaPbO₃ 材料中所涉及的本征和非本征缺陷, 可以得到电中性方程:

$$[Al_{Pb}'] + 4[V_{Pb}'''] + 2[V_{Ba}''] + n = 2[V_o^{\bullet\bullet}] + p \quad (7)$$

图 1 为不同 Al 掺杂量情况下, BaPbO₃ 陶瓷多晶体在 850°C、10⁻¹² ~ 10⁵ Pa 氧分压下的高温平衡电导率随氧分压的变化曲线. 从该电导率和氧分压的双对数坐标图可以看出, 未掺杂和受主 Al 掺杂的 BaPbO₃ 试样的平衡电导率随氧分压的变化曲线都可以划分成 3 个区域: 高氧分压区域、中氧分压区域和低氧分压区域. 在高氧分压区域, 高温平衡电导率随氧分压呈 1/5 的斜率变化; 在中氧分压区域, 高温平衡电导率不随氧分压变化, 呈一水平直线; 而在低氧分压区域, 平衡电导率随氧分压呈 1/4 的斜率变化. 从 lg P_{O₂}-lg σ 图的变化斜率来看, 未掺杂和受主掺杂 BaPbO₃ 材料在整个实验所测氧分压范围内, 均呈现 p 型电导, 没有出现 n 型电子电导区域, 这与未掺杂和受主掺杂 BaTiO₃ 材料有很大的不同: 在相同的实验氧分压范围内, 未掺杂或受主掺杂 BaTiO₃ 材料在高氧分压下呈 p 型电导, 在低氧分压下呈 n 型电子电导^[11].

首先分析受主掺杂情况下的 BaPbO₃ 缺陷化学行为. 在高氧分压下, 外界气氛中的氧浓度高于材料内部的氧浓度, 并向材料内部扩散, 产生氧化反应:

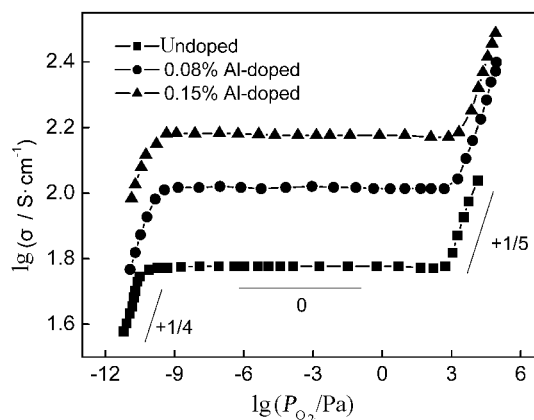
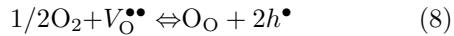


图 1 未掺杂和 Al 受主掺杂 BaPbO₃ 在 850°C 下的高温平衡电导率随氧分压的变化曲线

Fig. 1 Equilibrium electrical conductivity of undoped and Al-doped polycrystalline BaPbO₃ as a function of oxygen activity at 850°C



$$K_{\text{O}_x} = \frac{p^2}{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (9)$$

下标 O_x 表示氧化反应 (oxidation reaction). K_{O_x} 为氧化反应 (式 8) 质量作用常数. 在这一氧分压区域, 氧化反应占主导, 阳离子空位及其电荷补偿缺陷——空穴将成为受主掺杂 BaPbO₃ 材料中的主导缺陷. 受主掺杂 BaPbO₃ 中存在两种阳离子空位缺陷: V_{Ba}'' 和 V_{Pb}'''' , 在此, 先假设 V_{Pb}'''' 占主导, 那么 Schottky 缺陷反应 (式 1)、质量作用定律表达式 (式 2) 以及电中性方程 (式 7) 可作相应的简化:

$$K_s' = [\text{V}_{\text{Pb}}'''] [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^2 \quad (10)$$

$$p \approx 4[\text{V}_{\text{Pb}}'''] \quad (11)$$

由式 (9)、(10)、(11) 得到:

$$p \approx (4K_s' K_{\text{O}_x}^2)^{1/5} P_{\text{O}_2}^{1/5} \quad (12)$$

这表明当 V_{Pb}'''' 成为主导缺陷时, 作为主要导电载流子的空穴, 其浓度与氧分压呈 1/5 指数关系, 即浓度与氧分压的对数呈斜率为 1/5 的线性变化, 这与实验测试结果一致. 而如果是 V_{Ba}'' 缺陷占主导, 根据类似的推导, 得到空穴浓度与氧分压的对数应呈斜率为 1/6 的线性变化:

$$p \approx (2K_s'' K_{\text{O}_x})^{1/3} P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (13)$$

与实验结果不符. 由此可以推知, 在高氧分压下, 受主掺杂 BaPbO₃ 呈现本征缺陷行为, 材料中 V_{Pb}'''' 和空穴为主导缺陷.

在中氧分压区域, 高温电导率不随氧分压发生变化, 这说明材料由本征缺陷占主导向非本征缺陷 (受主杂质) 占主导转变. 在这一氧分压区域, 受主杂质缺陷取代阳离子空位缺陷成为材料中的主导缺陷, 电中性方程 (式 7) 可简化为:

$$p \approx [\text{Al}_{\text{Pb}}'] \quad (14)$$

空穴浓度被受主杂质所束缚, 不再随氧分压的变化而改变. 同时, 根据式 (9)、(14) 可推知氧离子空位随氧分压的变化规律:

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{[\text{Al}_{\text{Pb}}']^2}{K_{\text{O}_x}} P_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (15)$$

由式 (15) 可知, 随着氧分压的进一步下降, 氧离子空位浓度逐渐上升, 当 $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ 达到一定值时, 氧离

子空位缺陷将取代空穴成为主导缺陷, 电中性方程转变为:

$$[\text{Al}_{\text{Pb}}'] \approx 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (16)$$

由式 (9)、(16) 可推知:

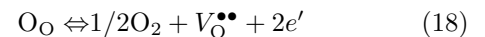
$$p \approx \left(\frac{1}{2} [\text{Al}_{\text{Pb}}'] K_{\text{O}_x} \right)^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (17)$$

空穴浓度与氧分压呈 1/4 指数关系, 正如图 1 中所示: 低氧分压下, 高温电导率的对数随氧分压的对数大致呈 1/4 的线性变化.

3.2 未掺杂 BaPbO₃ 缺陷化学

前面的分析尚未涉及未掺杂情况下的主导缺陷及其电荷补偿机理. 从图 1 的高温平衡电导率随氧分压的变化曲线来看, 未掺杂 BaPbO₃ 材料的缺陷行为与受主掺杂情况下的一致, 结合 BaTiO₃、SrTiO₃ 缺陷化学研究结果^[11,12] 可以推断: 由于原料中都存在一定量的杂质离子, 同时, 在材料的制备过程中也不可避免地会引入少量的杂质, 而对于 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 的材料来说, 非人为因素引入的杂质绝大多数形成受主杂质, 使未掺杂材料总体上表现出受主掺杂缺陷行为, 这已在未掺杂 BaTiO₃、SrTiO₃ 材料中得到证实^[12]. 因此, 未掺杂 BaPbO₃ 材料中实际上也含有一定量的受主杂质, 其缺陷行为表现出与 Al 受主掺杂 BaPbO₃ 相似的缺陷行为.

总之, 随着外界氧分压的改变, 根据材料中的主导缺陷及其电荷补偿缺陷, 未掺杂和受主掺杂 BaPbO₃ 材料的缺陷行为可分为三大区域 (见表 1): 一个是由本征缺陷占主导的高氧分压区域, 受主杂质的影响可以忽略; 第二部分是由受主杂质控制的中氧分压区域, 电荷补偿缺陷为空穴; 第三部分仍是由受主杂质所控制, 但其电荷补偿缺陷转变为氧离子空位. 还原反应



成为电荷补偿缺陷的主要来源.

3.3 受主 Al 掺杂量的影响

材料的电导率由离子电导和电子电导两部分组成, 其中电子电导又分为 n 型 (电子) 和 p 型 (空穴) 电导两部分:

$$\sigma = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}} = \sigma_n + \sigma_p + \sigma_{\text{ion}} \quad (19)$$

其中 σ_{el} 、 σ_{ion} 、 σ_n 和 σ_p 分别表示电子、离子、

表 1 未掺杂和 Al 受主掺杂 BaPbO₃ 材料中不同氧分压区域的主导缺陷及主导缺陷浓度随氧分压的变化斜率
Table 1 Major defects and the exponents of the dependences of the defect concentrations on P_{O_2} in acceptor-doped BaPbO₃

	(I) Highly oxidized	(II) The midrange of oxygen-activity	(III) Highly reduced
Major defects	$p \approx 4[\text{V}_{\text{Pb}}''']$	$p \approx [\text{Al}_{\text{Pb}}']$	$[\text{Al}_{\text{Pb}}'] \approx 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$
lg-lg slope	1/5	0	1/4

n 型和 p 型电导率. 在钙钛矿结构材料中, 氧离子的自扩散系数要远大于阳离子的自扩散系数, 同时, 电子和空穴的迁移率要大于氧离子, 因此, 对于 BaPbO_3 材料来说, 导电载流子主要考虑电子和空穴, 忽略离子空位缺陷对材料电导率的贡献. 而对于电子电导来说, 电导率的大小主要取决于载流子浓度和迁移率:

$$\sigma_{\text{el}} = \sigma_n + \sigma_p = n\mu_n + p\mu_p \quad (20)$$

μ_n 、 μ_p 分别表示电子和空穴迁移率. 在实验温度和氧分压条件下, 受主掺杂 BaPbO_3 材料表现出单一的 p 型电导^[8,9], 因此其高温平衡电导率主要由空穴浓度和迁移率决定. 假设在一定温度下空穴迁移率随氧分压不发生变化, 那么材料的高温平衡电导率将主要由材料中的空穴浓度决定.

图 2(a)、2(b) 分别是不同 Al 受主掺杂含量下, 高氧分压和低氧分压区域高温平衡电导率随氧分压的变化曲线. 在中氧分压区域, 受主杂质占主导, 电荷补偿缺陷为空穴, 材料中的空穴浓度被受主杂质浓度所束缚. 在实验的氧分压范围内, 受主杂质的有效浓度可以认为不随氧分压而发生变化^[10,13], 那么, 在中氧分压区域其电荷补偿缺陷—空穴的浓度也不随外界氧分压而发生变化. 因此, 在中氧分压区域, 受主掺杂 BaPbO_3 材料的高温平衡电导率随着掺杂浓度的增加而有所上升.

由于高氧分压区域是由本征缺陷所控制, 受主杂质浓度对材料内的空穴浓度没有影响, 因此, 随着氧分压逐渐由中氧分压向高氧分压转变, 掺杂量对材料的高温平衡电导率的影响逐渐减小. 可以推测: 随着氧分压的升高 ($> 10^5 \text{ Pa}$), 高温平衡电导率会逐渐趋于一致, 不受掺杂含量的影响.

低氧分压区域仍是受主杂质的控制区域, 材料内受主杂质浓度的升高, 导致其电荷补偿缺陷— $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 的浓度随之上升. 随着 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 浓度的升高, 电子浓度随之上升, 根据本征电子缺陷质量作用定律可知: 电子浓度的上升促使材料中空穴浓度下降, 因此电导率随着掺杂量的升高而增大.

图 3 是高氧分压区域的受主掺杂 BaPbO_3 材料中缺陷浓度随氧分压变化的 Kröger-Vink 图. 在高氧分压下, 受主杂质浓度远小于本征缺陷浓度, 材料表现出本征缺陷行为, 受主杂质对本征区域的主导缺陷浓度没有影响 (如图 3 所示). 随着受主杂质浓度的增加 (图 3 中虚线所示), 由本征缺陷占主导向非本征缺陷占主导的转变点逐渐向高氧分压方向移动, 即空穴浓度曲线与受主杂质浓度线的交点 P_1 逐渐向右偏移至 P'_1 . 同理, 铅离子空位浓度也随着受主杂质浓度的提高转变点由 P_1 向右偏移至 P'_1 . 受主杂质的提高, 使本征缺陷控制区域逐

渐向更高的氧分压区域移动, 材料提前进入非本征缺陷控制区域.

从高氧分压到中氧分压区域, 随着氧分压的下降, 材料逐渐由本征缺陷占主导向非本征缺陷占主导转变. 主导缺陷的“本质性”变化, 使受主掺杂量对转变点的影响较为明确. 而在中氧分压到低氧分压的转变区域, 均由受主杂质缺陷占主导, 只是电荷补偿缺陷发生改变. 因此, 受主杂质浓度的改变, 对转变点的影响相对要复杂些.

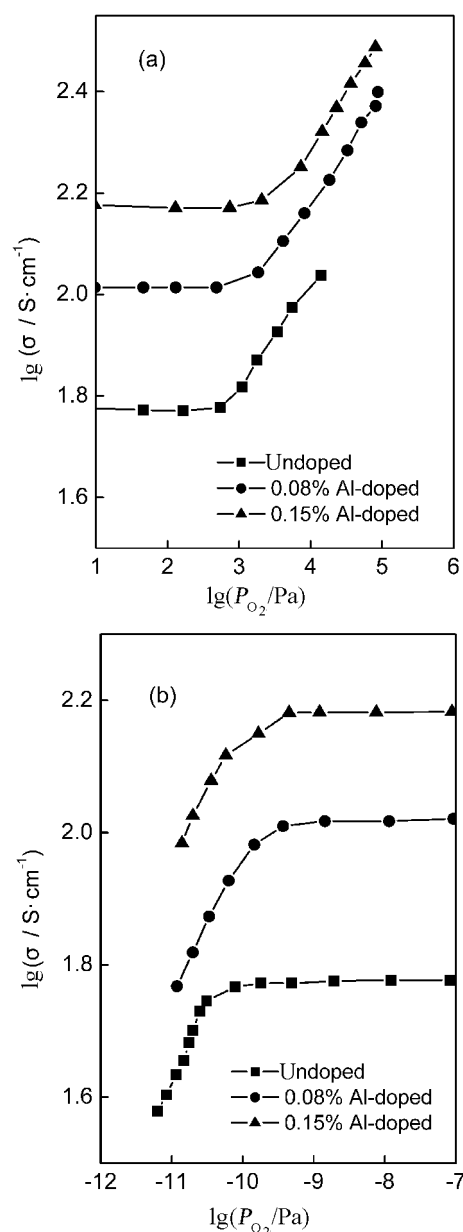


图 2 BaPbO_3 在 850°C 下的高温平衡电导率随氧分压的变化曲线

Fig. 2 Equilibrium electrical conductivity of polycrystalline BaPbO_3 as a function of oxygen activity at 850°C

(a) High oxygen-activity region; (b) Low oxygen-activity region

图 4 是低氧分压区域、受主掺杂 BaPbO₃ 材料中缺陷浓度随氧分压变化的 Kröger-Vink 图. 高氧分压区域, 主导缺陷转变点由于受主杂质浓度的升高而向高氧分压方向移动, 导致中氧分压区域的氧离子空位浓度随之升高.

从定量分析来看: 在中氧分压区域, 根据氧化反应质量作用定律 (式 9) 中氧分压下的简化电中性方程 (式 14) 可得氧离子空位浓度表达式:

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{[A'_{Pb}]^2}{K_{O_x}} P_{O_2}^{-1/2} \quad (21)$$

在相同的氧分压条件下,

$$\left(\frac{\partial \lg[V_{O}^{\bullet\bullet}]}{\partial \lg[A'_{Pb}]} \right)_{P_{O_2}} = 2 \quad (22)$$

受主杂质浓度每提高一个数量级, 氧离子空位浓度随之上升两个数量级. 氧离子空位浓度的升高, 使

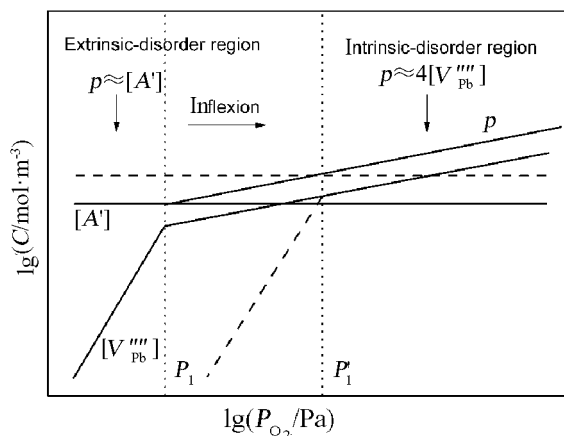


图 3 高氧分压区域、受主掺杂 BaPbO₃ 材料中缺陷浓度随氧分压变化的 Kröger-Vink 图

Fig. 3 Ideal Kröger-Vink diagram of the defect concentrations in undoped or acceptor-doped BaPbO₃ as a function of highly oxygen activity under equilibrium conditions

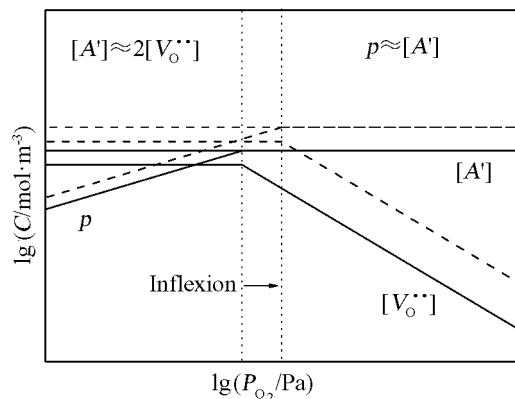


图 4 低氧分压区域、受主掺杂 BaPbO₃ 材料中缺陷浓度随氧分压变化的 Kröger-Vink 图

Fig. 4 Ideal Kröger-Vink diagram of the defect concentrations in undoped or acceptor-doped BaPbO₃ as a function of low oxygen activity under equilibrium conditions

低氧分压下的主导缺陷转变点随之向高氧分压方向移动 (图 4).

4 结论

1. 由于材料中不可避免地存在少量杂质, 且以受主杂质居多, 使未掺杂 BaPbO₃ 材料表现出与受主掺杂 BaPbO₃ 材料类似的缺陷行为.

2. 在高氧分压下, 未掺杂和受主掺杂 BaPbO₃ 材料表现出本征缺陷行为, 主导缺陷为 $V_{Pb}^{''''}$ 和空穴; 在中氧分压下, 未掺杂和受主掺杂 BaPbO₃ 材料中的主导缺陷为受主杂质缺陷, 其电荷补偿缺陷为空穴; 在低氧分压下, 未掺杂和受主掺杂 BaPbO₃ 材料中的主导缺陷仍为受主杂质缺陷, 但其电荷补偿缺陷由空穴转变为氧离子空位, 还原反应成为电荷补偿缺陷的主要来源.

3. 在高氧分压区域, 材料由本征缺陷所控制, 高温平衡电导率不随受主掺杂量而变化; 而随着氧分压的下降, 材料进入受主杂质控制区域, 高温平衡电导率随掺杂量的增加而升高.

4. 随着受主掺杂量的增加, 由本征缺陷占主导向非本征缺陷占主导的转变点向高氧分压方向移动; 同时, 低氧分压区域的电荷补偿缺陷的转变点随着受主掺杂量的增加而向高氧分压方向移动.

参考文献

- [1] Chang M C, Wu J M, Cheng S Y, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **65**: 57–62.
- [2] 陆裕东, 王 歆, 庄志强 (LU Yu-Dong, et al). *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (1): 138–142.
- [3] Luo Yih-Rong, Wu Jenn-Ming. *Applied Physics Letters*, 2001, **79** (22): 3669–3671.
- [4] Wang X, LU Y D, Zhuang Z Q. *Journal of the Chinese Ceramics Society*, 2006, **34** (9): 1140–1142.
- [5] Luo Yih-Rong, Wu Jenn-Ming. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**: 242–246.
- [6] 陆裕东, 王 歆, 庄志强. *功能材料与器件学报*, 2007, **13** (1): 13–16.
- [7] Yasukawa M, Kadota A, Maruta M, et al. *Solid state Communications*, 2002, **124**: 49–52.
- [8] 陆裕东, 王 歆, 庄志强 (LU Yu-Dong, et al). *硅酸盐学报* (Journal of the Chinese Ceramics Society), 2007, **35** (3): 308–311.
- [9] 王 歆, 陆裕东, 庄志强 (WANG Xin, et al). *硅酸盐学报* (Journal of the Chinese Ceramics Society), 2007, **35** (6): 696–700.
- [10] Smyth D M. *J. Electroceram.*, 2002, **9**: 179–186.
- [11] Chan N H, Sharma R K, Smyth D M. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128** (8): 1762–1769.
- [12] Chan H N, Sharma R K, Smyth D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65** (3): 167–170.
- [13] Smyth D M. *Solid State Ionics*, 2000, **129**: 5–12.