

혼합원자가 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ 의 비화학양론에 관한 연구

呂鐵鉉[†] · 片雄範 · 李殿石 · 李成柱

연세대학교 이과대학 화학과

(1987. 9. 7 접수)

Nonstoichiometric Studies of the Mixed Valency $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$

Chul Hyun Yo[†], Woong Bum Pyun, Eun Seok Lee, and Sung Joo Lee

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received September 7, 1987)

요 약. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ 계의 perovskite 형 화합물은 La_2O_3 , CaCO_3 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 정량적 혼합물을 1100°C 에서 24시간 동안 가열하여 제조하였다. 이 고용체의 결정구조는 모든 조성에서 사방정계였다. X-선 회절분석과 Mohr 염 분석을 통하여 y 값이 증가하면 공위배열에 의한 상전이 가 일어나며 격자체적은 x 값이 증가함에 따라 감소한다는 것을 확인하였다. 비화학양론적 조성 y 는 0.0에서 0.5사이의 값을 나타내었다. Mössbauer 분광분석을 298K 에서 수행하여 $x=0.75$ 조성이 높은 날온도를 갖는다는 것을 확인하였다. 시료의 전기전도도는 $-100\sim 100^\circ\text{C}$ 온도범위에서 측정하였다. 활성화 에너지로 부터 공위 배열에 기인한 열린 통로를 갖고 있는 시료들은 이온성 전기전도에 의한 기여가 어느정도 존재하는 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT. Perovskite type compounds of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ system were prepared from stoichiometric mixtures of La_2O_3 , CaCO_3 , and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ by heating at 1100°C for 24 hours. The crystallographic structures of the solid solutions of all compositions were orthorhombic systems. X-ray diffraction and Mohr salt analysis revealed that at higher y value the phase transition due to vacancy ordering occurred and that the lattice volume decreased when the x value was increased. The value of nonstoichiometric ratio y were found to be in the range of 0.0~0.5. Electrical conductivities of this systems are measured in temperature range of -100 to 100°C . Ionic contribution to total conductivity was found from activation energy in the phase containing the open pathway due to vacancy ordering.

서 론

Perovskite 화합물은 강유전성(ferroelectricity), 반도체성(semiconducting property) 그리고 특유한 자기적 성질을 갖고 있기 때문에 연구대상으로서 상당히 주목 받아왔다¹. AMO_3 , ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $M=3d$ element)로 표시되는 perovskite는 $0 < y < 0.5$ 의 넓은 범위의 비화학양론적 조성을 나타내고 있으며² 이러한 산화물의 비화학양(y)은 합성할때 유지된 아닐링온도(annealing tem-

perature)와 산소분압(oxygen partial pressure)에 의해 조절되므로 비화학양론적 조성에 따른 구조변화에 관하여 많은 연구가 수행되었다³.

LaFeO_3 와 같은 orthoferrite의 결정구조는 Geller¹에 의하여 4개의 뒤틀린 LaFeO_3 perovskite 단위가 사방정계 단위세포(orthorhombic unit cell)을 이루고 있으며 공간군(space group)은 Pbnm 이라고 밝혀졌다. 이러한 orthoferrite 화합물의 철이온은 3개의 원자가만 갖고며 6O^{2-} 이온으로 둘러싸인 팔면체자리(octahedral site)

를 차지하여 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ 결합을 통한 초교환 상호작용 (superexchange interaction)으로 반강자성 (antiferromagnetism)을 나타낸다⁴. 각각의 철이온이 가장 가까운 위치의 6개 철이온과 초교환에 의한 쌍(couple)을 이루기 때문에 높은 넬온도(Néel temperature)를 갖고 있으며⁵ 철이온 자리가 다른 전이금속으로 쉽게 치환되어 고용체 (solid solution)를 형성하기 때문에 자기적 특성에 관한 연구에 있어서 우수한 물질로 알려져 있다⁶.

$Ca_2Fe_2O_5$ 혹은 $CaFeO_{2.5}$ 의 결정구조는 Bertaut 등⁷과 Smith⁸에 의해 사방정계로서 공간군이 $Pc-mn-D_{2h}$ 라고 밝혀졌으며 $Ca(Fe_{0.5}Al_{0.5})_2O_5$ 와 동일한 brownmillerite 결정구조를 갖고 있다. 또한 결정격자(crystal lattice)는 산소가 결핍되어 뒤틀린 perovskite 구조로 간주할 수 있고, 철이온은 3 가로만 존재하면서 $6O^{2-}$ 로 둘러싸인 팔면체자리의 $4O^{2-}$ 로 둘러싸인 사면체자리 (tetrahedral site)를 채우게 되어 산소팔면체층(layer)과 산소 사면체 층이 번갈아가며 나타나는 구조를 갖고 있다⁹.

$LaFeO_3$ 에서 원자가 3개의 란탄늄을 2개의 칼슘으로 부분적 치환을 하면 고용체가 전기적으로 중성상태를 유지하기 위하여 안정한 3개의 철이온은 불안정한 4가로 산화되든지 산소공위를 형성한다. Fe^{4+} 이온의 형성은 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ 계¹⁰에서 관찰되었으며 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{4+}$ 의 자기쌍(magnetic coupling)이 강자성(ferromagnetism)을 나타내기 때문에 고용체안의 Fe^{4+} 이온의 농도가 증가하면 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ 의 초교환 상호작용에 기인한 반강자성이 약화되어 넬온도가 낮아진다¹¹고 하였다. Grenier 등¹²은 $La_{1-2y}Ca_{2y}FeO_{3-y}$ 계의 비화학양론에 관한 연구를 하였고, Komorniki 등¹¹은 $Ca_2Fe_2O_5-CaFeO_3-LaFeO_3$ 계를 연구하여 5개의 철이온이 저온에서 생성된다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ 계의 전 영역에 걸친 조성에 대하여 단일상 고용체 (solid solution)를 제조하여 결정구조와 비화학양론적 조성식을 규명하고 전기전도도 측정과 Mössbauer 분광분석을 통하여 시료의 반도성 메카니즘과 스

핀상태를 고찰하고자 한다.

실 험

$La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ 계열의 $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ 및 1.00 에 해당하는 조성의 고용체들을 제조하기 위하여 출발물질 (starting material)로서 La_2O_3 (Sigma Chemical Co. 99.9%), $CaCO_3$ (Rare Metallic Co. 99.9%)와 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Kokusen Chemical Works 99.0%)을 사용하였다. 각 고용체의 조성에 따라 출발물질들을 적정량 섞어서 묽은 질산용액으로 완전히 용해시키고 건조시킨 다음 질산염을 분해시키기 위해 $800^\circ C$ 정도에서 가열처리한다. 이 분말시료를 대기중에서 $1200^\circ C$ 로 12시간 동안 가열하여 상온으로 급냉시키고, 마노막자 (agate mortar)에서 갈아서 대기중에서 $1100^\circ C$ 로 24시간 동안 아닐링 (annealing)하여 상온으로 급냉시켰다.

X-선 회절분석은 Philips PW-1710 Diffractometer를 사용하여 파장이 1.5418 \AA 인 $Cu K_\alpha$ 광원으로 각 조성의 분말시료에 대하여 수행하였다. ASTM 카드로 부터 고용체 계열은 전 영역에 걸쳐서 사방정계로 판단되었기 때문에 격자 상수를 결정함에 있어서 관계식 $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$ 을 이용하여 X-선 회절도의 각 피크에 합리적인 밀리지수를 표기하고 최소자승법을 사용하였다.

모어염분석 (Mohr salt analysis)에 의하여 고용체에 포함된 Fe^{4+} 이온의 양을 결정하였다. 시료를 염산-질산용액에 용해시키고 과량의 모어염, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 을 가한다: $Fe^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$. Fe^{4+} 이온과 반응하고 남은 Fe^{2+} 이온을 barium diphenylamine *p*-sulfonate를 지시약으로 사용하고 $K_2Cr_2O_7$ 용액으로 적정한다. 한편, 비화학양 (y)과 Fe^{4+} 이온의 양 (τ)의 관계식 $y = (x - \tau) / 2$ 를 이용하여 y 를 결정하면 고용체의 완전한 화학식이 확정된다.

전기전도도를 측정하기 위하여 자조성의 분말시료를 10 ton/cm^2 의 압력으로 펠렛을 만들고 대기중에서 $1100^\circ C$ 로 24시간 동안 소결 (sintering)시켰다. 전위차는 Keithley Model 642 digital multimeter를 사용하고, 전류는 Keithley Model

616 digital electrometer를 사용하여 각각 독립적으로 측정하는 standard four probe d. c. technique으로 수행하였다.

압력은 대기압으로 유지시키고, $-100 \sim +100$ °C의 온도범위에서 측정하였다. Mössbauer 분광분석은 Rh에 확산시킨 ^{57}Co 동위원소를 감마선원(γ -ray source)로 사용하고 등가속도형 다중채널 분석기를 속도발생장치로 사용하였다.

결과 및 고찰

$La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ 계열에서 $x=0.25, 0.50$ 및 0.75 에 해당하는 조성들은 균일한 흑색분말이고 $x=0.00$ 조성은 갈색이며 $x=1.00$ 은 적갈색 분말이었다. 흑색의 무기물질은 띠간격(band gap)이 $1.7eV$ 이하인 좋은 반도체 물질이기 때문에 La와 Ca가 혼합된 시료는 전기전도성이 좋을 것으로 예상된다.

X-선 회절분석으로 부터 조성의 전 영역에 걸쳐 시료의 결정구조가 사방정계임을 확인할 수 있었고 각 조성의 격자상수(lattice parameter)와 격자부피(lattice volume)는 Table 1에 수록하였다. 양극단의 조성인 $LaFeO_{3-y}$ 와 $CaFeO_{3-y}$ 의 결정구조가 동일하지 않기 때문에 $x=0.75$ 에서 급격한 격자체적의 변화가 일어난 것을 알 수 있다. $CaFeO_{2.5}$ 의 brownmillerite 구조를 산소가 결핍되어 뒤롤린 perovskite $LaFeO_3$ 구조로 간주 할 수 있기 때문에 급격한 격자체적의 변화는 산소공위에 의한 결정구조상의 상전이(phase transition)로 설명할 수 있다. Grenier 등³은 AMO_{3-y} 계에서 산소공위의 양이 $y > 0.25$ 의 범위에 있으면 산소공위가 어떤 격자평면상에 배열하게 된다고 보고하였으며 Magnéli¹³는 결함(defect)의 농도가 증가하면 결함들은 일정한 배열을 갖게되어 격자에너지(lattice energy)를 최소화 시킨다는 이론적 근거를 제시하였다. $La_{1-x}Ca_xFe^{\tau+}Fe^{4+}O_{3-y}$ ($y = \frac{x-\tau}{2}$)계의 각 조성에 대한 y 값은 Mohr 염 분석으로 부터 구하여 Table 2에 나타내었다. $x=0.75$ 와 1.00 의 y 값만이 0.25 보다 크기 때문에 산소공위배열(oxygen vacancy ordering)에 의한 상전이가 일어났고 $x=0.00, 0.25$ 및 0.50 조성들의 산소공위는 격자내에 무

Table 1. Lattice parameters and lattice volumes of the $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ system

x	lattice parameter(Å)			lattice volume(Å ³)
	a	b	c	
0.00	5.5508	5.5567	7.8512	242.17
0.25	5.4987	5.5077	7.7825	235.69
0.50	5.5328	5.4850	7.7425	232.98
0.75	5.5539	11.294	5.4500	341.86
1.00	5.5914	14.768	5.4262	448.05

Table 2. τ, y values and nonstoichiometric chemical formula of the $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ ($y = \frac{x-\tau}{2}$) system

x	τ (Fe ⁴⁺)	y	Nonstoichiometric chemical formula
0.00	0.00	0.00	$LaFe^{3+}O_3$
0.25	0.12	0.07	$La_{0.75}Ca_{0.25}Fe_{0.88}^{3+}Fe_{0.12}^{4+}O_{2.93}$
0.50	0.23	0.14	$La_{0.50}Ca_{0.50}Fe_{0.77}^{3+}Fe_{0.23}^{4+}O_{2.86}$
0.75	0.09	0.33	$La_{0.25}Ca_{0.75}Fe_{0.91}^{3+}Fe_{0.09}^{4+}O_{2.67}$
1.00	0.02	0.49	$CaFe_{0.98}^{3+}Fe_{0.02}^{4+}O_{2.51}$

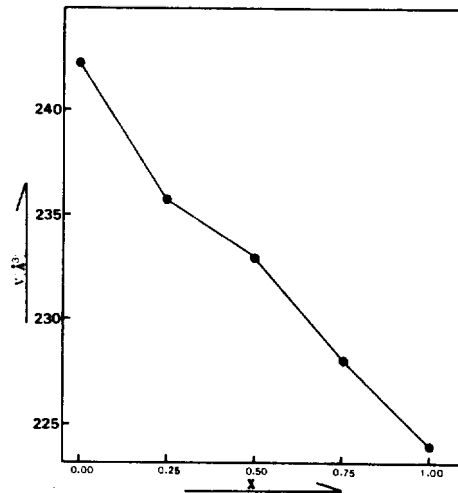


Fig. 1. Plots of reduced lattice volume vs. x for the $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ system.

질서하게 분포되어 있다고 예상된다. 따라서 조성에 따른 격자체적의 변화를 고찰하기 위해서 $x=0.75$ 와 1.00 의 단위세포를 $LaFeO_3$ 의 단위세포로 환산하여야 한다. Fig. 1에 조성에 따른 격자체적의 변화를 도시한 바와같이 전범위의 조

성에 걸쳐 x 값이 증가하면 격자체적은 감소하고 있다. Tien 등¹⁴은 ZrO_2-CaO 계에서 격자체적의 변화가 직선성을 나타내는 영역에서만 고용체가 이루어진다고 보고하였다. 따라서 본 연구의 계에 있어서 모든 조성은 완전한 고용체를 이루었음을 확인할 수 있었으며 x 값의 증가에 따라 격자체적이 감소하는 이유는 La^{3+} (radius : 1.14Å) 이온보다 이온반경이 작은 Ca^{2+} (radius : 0.99Å) 이온이 La 격자에 더 많이 치환되어 들어가기 때문이라고 설명할 수 있다. $x=0.00$, 0.25 및 0.50 조성들은 AM_2O_3 와 같이 산소팔면체층이 연속으로 나타나는 구조로, $x=0.75$ 는 $A_3M_3O_8$ 과 같이 두개의 산소팔면체층과 한개의 산소사면체층이 번갈아 가며 나타나는 구조로, 그리고 $x=1.00$ 은 $A_2M_2O_5$ 와 같이 팔면체층과 사면체층이 번갈아가며 나타나는 결정구조로 파악할 수 있었다.

Fig. 2에서는 x 값의 변화에 따른 τ 값의 변화를 나타낸다. τ 값은 시료에 포함된 Fe 1몰당 Fe^{4+} 의 몰비를 표시한다. x 값이 증가함에 따라 τ 값이 증가하다가 $x=0.50$ 에서 최대값을 갖고 그이상의 x 값에서는 감소한다. Nohert¹⁵의 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ 계에 관한 연구에서 τ 값은 x 값의 증가에 따라 단순히 증가한다는 보고와 본 연구의 $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ 계는 다른 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상은 $x=1.00$ 인 $CaFeO_{3-y}$ 가 $SrFeO_{3-y}$ 와는 달리 대기중에서 $1100^\circ C$ 로 합성될 때 비화학양론적 조성인 y 값이 거의 0.5에 가까운 $CaFeO_{2.5}$ 로 존재하기 때문이다. x 값이 증가하면 Ca^{2+} 이온이 La^{3+} 이온자리로 치환되어 들어가기 때문에 전기적 중성상태를 유지하기 위하여 Fe^{4+} 이온이 형성되거나 산소공위가 형성된다. Ca의 양이 La 보다 많은 $x=0.75$ 조성은 Fe^{4+} 이온의 형성은 억제되고 대부분 산소공위를 형성함으로써 전기적 중성화 조건을 만족시키기 때문에 $x=0.75$ 부터 τ 값이 감소한다고 설명할 수 있다. 또한 Fig. 2에서 Ca의 양이 증가할수록 y 값이 증가하는 것을 보여 주고 있다.

Mössbauer 분광분석은 $x=0.75$ 조성에 대하여 상온에서 수행한 결과 피이크의 폭이 분석할 수 없을 정도로 넓게 나타났기 때문에 이성질체이동

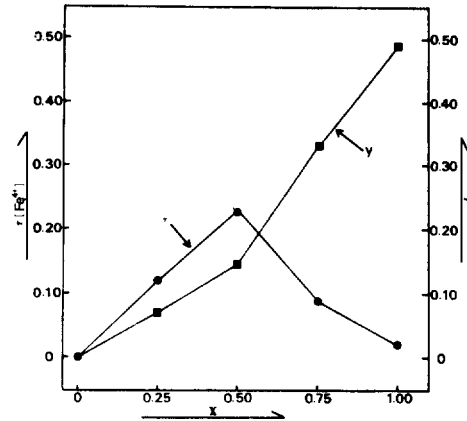


Fig. 2. Plots of τ and y vs. x for the $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ system.

(isomer shift)으로 부터 철이온의 원자가 상태를 규명할 수 없었다. 이러한 피이크의 폭 넓어짐 (peak broadening)은 고용체에서 자주 볼 수 있는 초상자성형태 (superparamagnetic type)의 이완효과 (relaxation effect)에 기인하는 것¹¹으로 예상된다. 그러나 피이크의 수가 여러개로 갈라져 나타나는 것으로 보아 자기모멘트 (magnetic moment)의 일정한 배열에 의한 Zeeman 효과가 존재한다고 볼 수 있다. 따라서 Néel 온도가 상온보다 높다는 것을 알 수 있었다. Grenier 등¹²은 $La_{1-2y}Ca_{2y}FeO_{3-y}$ 계에서 산소공위가 형성되면 철의 배위수는 6에서 4로 감소하여 자기쌍의 수가 감소하지만 자기쌍의 세기 (intensity)가 증가하기 때문에 Néel 온도는 감소하지 않고 유지된다고 하였다. 한편 Komorniki 등¹¹은 Néel 온도의 변화는 Fe^{4+} 의 양에 직접적인 관계를 갖고 있으며 $Fe^{3+}(3d^5)$ 가 $Fe^{4+}(3d^4)$ 로 산화되면 쌍을 이루지 않은 전자수가 감소하고 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{4+}(3d^5-3d^4)$ 의 자기쌍이 강자성이기 때문에 Néel 온도가 감소한다고 보고 하였다. Fe^{4+} 이온을 적은양 함유하고 있는 $x=0.75$ 조성은 $LaFeO_3$ 와 같은 높은 Néel 온도를 갖으며 $x=0.50$ 과 같이 τ 값이 큰 조성은 Néel 온도가 상대적으로 낮을 것이다.

Fig. 3에서는 Laplume 식¹⁶에 의하여 구한 각

사료의 전기전도도를 $1000/T$ 에 대하여 도시하였다. 사료의 전기전도도는 온도가 상승하면 증가하였고 $x=0.00$ 인 $LaFeO_3$ 를 제외한 모든 조성은 $-100^\circ C$ 로부터 $+100^\circ C$ 사이에서 반도체 영역에 속하는 것으로 나타났다. 이것은 격자안에 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 가 공존하는 화이트 사료에서 전도성전자(conduction electron)가 Fe^{3+} 자리와 Fe^{4+} 자리 사이를 건너뛰기 때문에 전도성을 나타낸다고 설명할 수 있다. 건너뛰기 전도성 메카니즘(hopping conduction mechanism)에 의한 전기전도도는 상온에서도 매우 큰 값을 갖으며 고온에서는 금속성전도도(metallic conductivity)를 나타내게 된다. Fig. 3에서 $x=0.00$ 인 $LaFeO_3$ 와 $x=1.00$ 인 $CaFeO_{2.51}$ 의 전기전도도가 상당히 낮은 이유는 Fe^{4+} 이온이 고용체내에 거의 존재하지 않으므로 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 의 혼합원자가 상태에 기인한 건너뛰기 전도성을 기대할 수 없기 때문이며 $CaFeO_{2.51}$ 이 $LaFeO_3$ 보다 전기전도도 값이 큰 것은 $CaFeO_{2.51}$ 의 전기전도성에 새로운 전도메카니즘이 산소공위에 의하여 부가되기 때문이라고 생각된다.

Table 3에서는 Fig. 3의 직선의 기울기로부터 구한 전기전도도의 활성화 에너지(activation energy)를 수록하였다. Norbert¹⁵는 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ 계에서 τ 값이 0.00에서 0.40까지 증가할 때 활성화에너지는 감소하고 τ 값이 0.40 일 때 활성화에너지가 최소값을 나타내며 그 이상에서는 증가한다고 하였다. 본 연구에서도 τ 값이 가장 큰 $x=0.50$ 조성의 활성화에너지가 최소값을 보이고 있다. 그러나 Table 3에서 τ 값들을 비교하면 $x=0.75$ 는 $x=0.25$ 보다 활성화에너지가 커야 하지만 결과는 예상과 반대로 나타난 것을 알 수 있다. 이것은 $x=0.75$ 조성에서 결정구조상의 상전이 가 일어났다는 X-선 회절분석 결과를 근거로 하여 결정구조와 연관된 다른 전도성 메카니즘으로 설명할 수 있을 것이다. 대부분의 금속산화물은 전자성전도도(electronic conductivity)와 이온성전도도(ionic conductivity)를 갖고 있다. $x=0.75$ 는 산소공위가 $\langle 101 \rangle$ 방향을 따라 배열하고 있기 때문에 열린통로(open pathway)가 형성될 것이다. 이러한 일정한 방향의

Table 3. Activation energies for the electrical conductivity of the $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ system

x value	activation energy (eV)
0.00	1.62
0.25	0.392
0.50	0.292
0.75	0.302
1.00	0.538

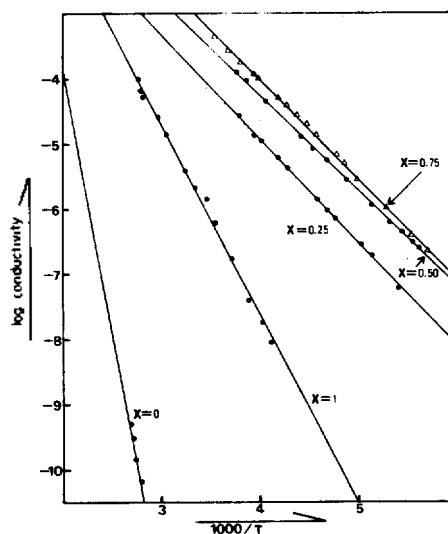


Fig. 3. Plots of log conductivity vs. $1000/T$ for the $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ system.

열린통로는 O^{2-} 이온의 이동을 용이하게 할 것이고 이온성 전도도가 전체의 전기전도도에 기여할 수 있다. 따라서 $x=0.75$ 조성은 $x=0.25$ 보다 τ 값은 작지만 결정구조상의 열린통로가 제공하는 이온성 전도도의 현저한 기여 때문에 전기전도도 값이 상대적으로 크고 활성화 에너지도 작은 것으로 설명할 수 있다. $x=1.00$ 인 $CaFeO_{2.51}$ 의 전기전도도 역시 이온성 전도도가 크게 기여한 결과라고 예상된다.

이상 논의한 바와같이 $Ca_2Fe_2O_5-CaFeO_3-LaFeO_3$ 계의 비화학양론적 고용체에 관한 연구에서 전자현미경 분석과 같은 직접적인 방법을 사용하지 않고 X-선회절분석과 전기전도도 측정술 통해서도 산소공위가 어떤 임계량에 도달하면

일정한 배열을 갖는다는 현상을 간접적으로 확인할 수 있다고 믿는 바이다.

인 용 문 헌

1. S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1236 (1956).
2. J. B. Goodenough, and J. M. Longo, "Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-related Compounds", Landolt-Bornstein, Neue Serie III 4a. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1970).
3. J. C. Grenier, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, "Structure and Bonding 47", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).
4. D. Treves, M. Eibschütz, and P. Coppens, *Phys. Letters*, **18**, 216 (1965).
5. M. Eibschütz, S. Shtrikman, and D. Treves, *Phys. Rev.*, **156**, 562 (1967).
6. D. Treves, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1033 (1965).
7. E. F. Bertaut, and P. Blum, *Acta Cryst.*, **12**, 149 (1959).
8. D. K. Smith, *Acta Cryst.*, **15**, 1146 (1962).
9. T. Takeda, Y. Yamaguchi, and S. Tomiyoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, 446 (1968).
10. U. Shimony, and J. M. Kundsén, *Phys. Rev.*, **144**, 361 (1966).
11. J. Komorniki, L. Fournés, J. C. Grenier, F. Menil, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 967 (1981).
12. J. C. Grenier, L. Fourés, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 55 (1982).
13. A. Magnéli, *Acta Cryst.*, **6**, 495 (1953).
14. T. Y. Tien, and E. C. Subbarao, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1041 (1963).
15. Norbert EA, Ph.D. thesis, L'Université de Bordeaux I, France (1982).
16. J. Laplume, *L'onde Electrique*, **35**, 113 (1955).