

Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}계의 비화학양론과 전기적 성질

馬鐵鉉[†] · 鄭星太 · 片雄範 · 李勝顯

연세대학교 이과대학 화학과

(1989. 1. 25 접수)

Nonstoichiometry and Electrical Properties of the Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} Systems

Chul Hyun Yo[†], Sung Tae Jung, Woong Bum Pyun, and Seung Hyun Lee

Department of Chemistry, Yonsei University Seoul 120-749, Korea

(Received January 25, 1989)

요 약. Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} (0.0 ≤ x ≤ 1.0)계의 고용체들을 1200°C에서 24시간 동안 가열하여 합성하였다. X-선 회절분석을 통하여 x=0.0~0.6의 조성은 사방정계이고 x=0.8 및 1.0은 입방정계의 결정구조라는 것을 알았으며 Sr의 양이 증가할수록 격자체적이 증가하였다. 본 철산화물계에서 두 종류의 철이온의 혼합원자가 상태는 모어염 적정법으로 분석하였다. x=0.0과 0.5조성의 상온에서 측정된 Mössbauer 분광분석은 자기모멘트의 정렬에 의한 미세자기장 분열을 보이고 고용체 내에 팔면체와 사면체 배위된 철이온이 존재하는 것을 지적하고 있다. 전기전도도 측정으로부터 본 시료들의 전기전도가 팔면체 자리의 철이온 간을 건너뛰는 메카니즘이라는 것을 확인하였다.

ABSTRACT. A series of solid solutions with formula Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}, where x is from 0.0 to 1.0, has been synthesized by heating at 1200°C for 24 hours. X-ray diffraction shows these samples to be orthorhombically distorted perovskites for compositions up to x=0.6 and apparently simple cubic perovskite structures from 0.8 ≤ x ≤ 1.0. Lattice volumes are increased with the introduction of Sr. The mixed valence state of two kinds of Fe ion in these ferrite systems is analyzed by the Mohr salt titration method. Mössbauer spectra measured at room temperature for x=0.0 and 0.5 compositions shows hyperfine splitting for iron (III) due to magnetic ordering and indicates that these samples contain octahedrally and tetrahedrally coordinated iron sites. Electrical conductivity measurements indicate that conduction in these samples apparently occurs over the octahedral sites by a hopping mechanism.

서 론

일반적으로 고용체가 합성되는 고온에서는 높은 산화상태를 갖은 철이온이 불안정하기 때문에 원자가 상태가 +4인 철을 상당량 함유하고 있는 산화물을 제조하는 것은 어려운 연구였으나, 조성식 AFeO₃ (A=alkali-earth and rare-earth metal)로 표현되는 perovskite나 perovskite에 관련된 구조(perovskite-related structure)를 갖는 산화물의 경우는 12개의 산소와 배위될 정도로 이온반

경이 큰 알칼리로 금속이온의 존재로 인하여 Fe(IV)가 안정화된다¹.

ErFeO₃와 같은 orthoferrite 화합물은 단결정(single crystal)의 형태로 용이하게 얻어지고 철의 원자가 상태가 +3으로만 존재하며 높은 Néel 온도와 상당히 약한 강자성(ferromagnetism)을 나타내기 때문에 자기적 연구의 대상으로 주목을 받아왔다². ErFeO₃의 결정구조는 다른 orthoferrite와 같이 뒤틀린 perovskite 구조로서 사방정계(orthorhombic system)의 단위세포(unit cell)

내에는 4개의 철이온을 포함하고 있고 공간군(space group)은 Pbnm으로 밝혀졌다³. 이러한 orthoferrite의 철이온은 근방의 6개의 철이온과 $Fe^{3+}O^{2-}-Fe^{3+}$ 결합을 통한 초교환 상호작용(superexchange interaction)의 쌍을 형성하고 있기 때문에 일정하게 배열된 자기모멘트가 무질서하게 배향되는 전이점인 Néel 온도가 높은 값을 갖는 것이며⁴ Fe 자리는 몇 가지 다른 원소로 쉽게 치환되므로 자기적 특성을 개발할 수 있는 우수한 연구물질로서 알려져 있다. 따라서 $SrFeO_3$ - $SrTiO_3$ 계에 관한 전기적, 자기적 성질을 측정함으로써 Fe^{4+} 의 효과를 고찰하고⁵ 중성자 회절분석으로부터 $Sr(Co, Fe)O_{3-y}$ 의 자기적 구조가 연구된 바 있다⁶.

Perovskite형 산화물인 $SrFeO_{3-y}$ 는 고용체 형성시 유지시켜준 온도와 산소압력에 따라 넓은 범위의 산소비화량($0.0 \leq y \leq 0.5$)을 갖게 되며 Fe^{4+}/Fe^{3+} 의 비가 변하기 때문에 특유한 전기적, 자기적 특성을 나타낸다⁷. 결정구조에 있어서 $y=0$ 인 경우는 철이온이 6개의 산소이온과 배위된 산소 팔면체자리(oxygen octahedral site)에 위치한 단순입방정계(simple cubic system)이지만 y 값이 증가함에 따라 산소 사면체자리(tetrahedral site)가 형성되어 약간 뒤틀린 입방체(distorted cube)를 가지며 $y=0.5$ 에 도달하면 brownmillerite 구조가 된다⁸. $Ca_2(Fe_{0.5}Al_{0.5})_2O_7$ 와 같은 brownmillerite의 결정구조는 사방정계로서 공간군이 Pcmn- D_{2h} 라고 밝혀졌으며 산소 팔면체층과 사면체층이 번갈아 가며 나타나고 있다⁹. Watanabe¹⁰가 합성조건을 변화시키면서 다양한 조성의 $SrFeO_3$ - $SrFeO_{2.5}$ 계의 고용체를 제조한 다음 전기저항과 자화를 측정함으로써 $Fe^{3+}-Fe^{4+}$ 의 상호작용이 이중교환(double exchange)이라는 것을 규명한 이래로 화학양론적 조성을 갖는 $SrFeO_3$ 의 합성이 33~87 MPa의 높은 산소압력하에서 가능하게 되어 Gallagher 등¹¹은 $SrFeO_{2.5-2.0}$ 계에 대한 Mössbauer 효과로부터 perovskite 구조에서 산소공위가 생기면 근방의 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 는 사중극자분열(quadrupole splitting)을 일으킨다고 보고하였고 Mac Chesney 등¹²은 산소공위의 양이 감소할 때 전기전도도가 급격히 증가하는 현상

을 Fe^{4+} 이온의 농도가 증가하여 격자간격이 감소하기 때문에 철의 t_{2g} 와 산소의 P_M 궤도함수간의 겹침에 기인한 것으로 설명하였다. 한편 $SrFeO_3$ 의 자기적 구조는 반강자성을 나타내는 나선형(antiferromagnetic screw spin structure)이고¹³ 4K 정도의 극저온에서도 $CaFeO_3$ ¹⁴나 산소가 결핍된 perovskite 산화물처럼 자체 산화(disproportionation)¹⁵에 의하여 Fe^{3+} 이온을 생성시키지 않는 유일한 화합물이다.

본 연구에서와 같이 perovskite 산화물에서 A 자리를 원자가 상태가 다른 양이온으로 치환한 경우는 비화학양론과 그 물성에 기인한 산업상의 응용성 때문에 널리 연구되었다¹⁶⁻¹⁸. (La, Sr) FeO_{3-y} 에 대한 Mössbauer 연구가 Shimony 에¹⁹ 의해 수행된 후 고압에서 화학양론적 조성의 (La, Sr) FeO_3 계열이 합성되어 철이온의 원자가 상태가 네중류를 갖는다고 관찰되었다. Grenier 등²⁰은 철이 낮은 스핀상태에 있고 팔면체자리를 거쳐 전기전도가 일어나며 사면체자리의 Fe^{3+} 이온은 전자를 부분적으로 포획한다고 보고하였다. 또한 (Sr, La) FeO_{3-y} ²¹와 (Sr, Dy) FeO_{3-y} 계²²에 관한 비화학양론과 전기적 물성에 관한 연구가 본 연구실에서 수행된 바 있으나, $ErFeO_3$ - $SrFeO_3$ - $SrFeO_{2.5}$ 계의 연구는 시도된 적이 없다.

본 연구에서는 $ErFeO_3$ 의 Er 자리에 Sr^{2+} 이온을 치환시킨 $Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)계를 제조하여 결정구조와 비화학양론적 조성식을 규명하고 Mössbauer 분광분석과 전기전도도 측정을 통하여 시료의 배위구조, 스핀상태 그리고 반도체 메커니즘을 체계적으로 설명하고자 한다.

실 험

$Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ 계열에서 $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ 및 1.0에 해당하는 조성의 고용체(solid solution)를 합성하기 위하여 출발물질(starting material)로서 Er_2O_3 , $SrCO_3$ 와 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 사용하였다. Er_2O_3 는 대기 중에 노출되면 수분을 흡수하기 때문에 사용하기 전에 800°C에서 2시간 동안 가열하여 수분을 완전히 제거하였다. 고용체의 각 조성에 따라 출발물질들을 적정량 평량한 화학양론적 혼합물을 묽은 질산용액에 완전

히 용해시킨 다음 건조시키고 질산염을 분해시키기 위하여 800°C 정도에서 열처리하여 마노막자 (agate mortar)에서 잘 갈고 대기 중에서 1200°C의 고온으로 고체상반응 (solid-state reaction)을 진행시켜서 흑색의 분말시료를 얻었다. 다만 $x=0.0$ 인 ErFeO₃는 적갈색을 띠고 있었다.

시료의 결정구조를 파악하기 위한 X-선 회절분석은 Philips pw-1710 Diffractometer를 사용하여 파장이 1.5418Å인 CuK_α선을 광원으로 수행하였다. JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 목록으로부터 orthoferite인 ErFeO₃와 SrFeO_{3-y}의 결정구조에 대한 정보를 참고할 수 있었다. 시료의 구조가 단순입방정계인 경우에는 $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ 의 관계식을 사용하고 사방정계를 이루고 있는 경우는 $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$ 을 사용하여 X-선 회절도의 각 피크에 합리적인 밀러지수를 표기하고 최소자승법을 통하여 각 조성에 대한 격자상수와 격자부피를 구하였다.

각 조성의 고용체에 포함된 Fe⁴⁺ 이온의 양을 결정하기 위하여 모어염분석 (Mohr salt analysis)을 수행하였다. 시료에 과량의 모어염, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O을 가하고 염산-질산 용액으로 용해시킨다: Fe⁴⁺ + Fe²⁺ → 2Fe³⁺. Fe⁴⁺ 이온과 반응하고 남은 모어염의 Fe²⁺이온을 barium diphenylamine p-sulfonate를 지시약으로 사용하고 K₂Cr₂O₇ 용액으로 적정한다. 한편, 산소비화학량 (y)과 Fe⁴⁺이온의 몰비 (τ)간의 $y = (x - \tau)/2$ 의 관계식을 이용하여 고용체의 완전한 비화학양론적 조성식을 확정한다.

Mössbauer 분광분석은 Rh에 확산시킨⁵⁷ Co 동위원소를 감마선원 (γ-ray source)으로 사용하고 속도발생장치 (velocity transducer)로는 다중채널 분석기 (multi-channel analyzer)를 이용하였다. 분석용 시료반침에서 단위면적당 최소한 0.2 mg의⁵⁷ Fe 동위원소가 존재해야만 적당한 피크의 세기를 갖는 분광도를 얻을 수 있기 때문에 자연 중에 존재하는 동위원소의 양을 고려하여 시료의 양을 결정한다.

Mössbauer 분광분석의 이성질체이동 (isomer shift)으로부터 철이온의 원자가 상태를 파

Table 1. Structures, lattice parameters, and lattice volume for the Sr_xEr_{1-x}FeO_{3-y} systems

x	lattice parameter (Å)			system	lattice volume (Å ³)	reduced lattice volume (Å ³)
	a	b	c			
0.0	5.2576	5.5765	7.5994	0*	222.81	55.702
0.2	5.2532	5.5714	7.5992	0	222.92	55.731
0.4	5.2760	5.5804	7.5896	0	223.45	55.864
0.5	5.3029	5.5630	7.6563	0	223.86	55.965
0.8	3.8620	-	-	C+	57.602	57.602
1.0	3.818	-	-	C+	58.042	58.042

*0: orthorhombic system. +C: cubic system.

악하고 사중극자분열과 초미세자기장 (hyperfine magnetic field)으로부터 자기적 성질과 배위구조를 규명하였다.

전기전도도를 측정하기 위하여 각 조성의 분말시료를 10 ton/cm²의 압력으로 펠렛을 만들고 대기 중에서 1200°C로 24시간 동안 소결 (sintering)시켰다. 전기전도도 측정은 표준 사단자적류법 (standard four probe d.c. technique)으로 수행하였는데 전위차는 Keithley Model 642 digital multimeter를 사용하고 전류는 Keithley Model 616 digital electrometer를 사용하여 각각 독립적으로 측정하였다. 측정시 압력은 대기압으로 유지시키고 -120~120°C의 온도범위에서 측정하였다.

결과 및 고찰

대기 중에서 1200°C로 합성된 Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}계에서 $x=0.0$ 조성에 해당하는 ErFeO₃는 적갈색으로 나타났지만 나머지 시료들은 모두 흑색이었다. 흑색을 띠는 무기화합물의 띠틈격 (band gap)이 1.7eV 이하이므로 ErFeO₃를 제외한 모든 조성의 고용체들은 상온에서 전기전도성이 좋은 반도체로 예상된다.

각 조성에 대한 X-선 회절분석법으로써 합성된 시료들이 단일상임을 확인하였고 Table 1에 수록한 바와 같이 $x=0.0\sim 0.6$ 의 조성들은 격자의 뒤틀림에 의하여 4개의 perovskite 단위가 단위세포를 구성하고 있는 사방정계의 결정구조를 갖고 있는 반면 $x=0.8$ 과 1.0의 조성은 이상적인

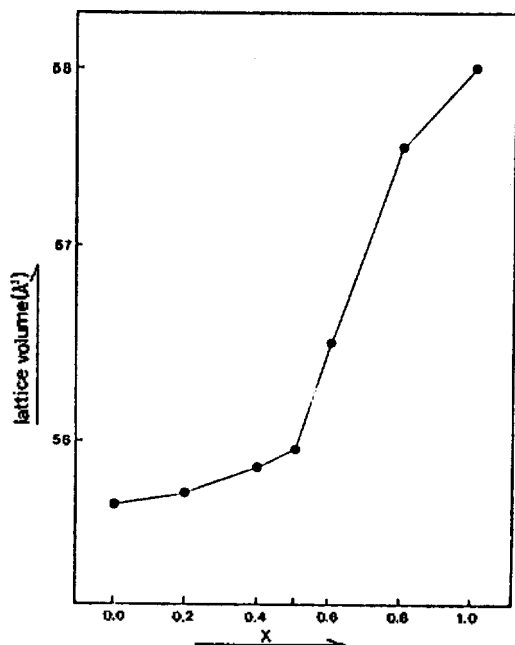


Fig. 1. Plots of reduced lattice volume vs. x for the $Sr_xEr_{1-x}FeO_{3-y}$ system.

perovskite 구조인 단순입방정계로 밝혀졌다. 조성에 따른 격자상수 및 격자체적의 변화를 고찰해 볼 때 격자상수의 변화는 일정한 경향을 보이지 않고 복잡하게 보이지만 격자부피는 x 값에 따라 감소하는 현상을 나타내고 있다. 그러나 $x=0.8$ 조성에서 격자상수와 격자부피의 급격한 감소가 나타난 것은 결정구조상의 전이로 볼 수 있다.

$Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ 계에서의 양극단의 조성인 $x=0.0$ 과 1.0 간의 결정구조상의 차이가 있기 때문에 $ErFeO_3$ 의 Er 자리에 Sr^{2+} 이온이 치환됨에 따라 중간조성에서 결정구조상의 상전이 (phase transition)가 일어난 것으로 예상된다. 그러므로 orthoferrite 구조를 갖는 $x=0.0\sim 0.6$ 의 조성과 이상적인 perovskite 구조를 갖는 $x=0.8$ 및 1.0 의 격자부피를 비교하려면 $x=0.0\sim 0.6$ 조성의 격자부피를 4로 나누어 환산된 격자부피를 구해야 한다. Fig. 1은 조성변화에 따른 환산된 격자부피를 도시한 것인데 Sr 의 양이 증가할수록 격자부피가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 배위수가 12인 상태에서 Sr^{2+} 의 이온반경 (1.58Å)이 Er^{3+} (1.50Å)보다 크므로 직접적인 치환효과가 격

Table 2. τ , y values and nonstoichiometric chemical formula of the $Sr_xEr_{1-x}FeO_{3-y}$ systems

x	(Fe^{4+})	y	Nonstoichiometric chemical formula
0.0	0.00	0.00	$ErFe^{3+}O_3$
0.2	0.07	0.065	$Sr_{0.2}Er_{0.8}Fe_{0.93}^{3+}Fe_{0.07}^{4+}O_{2.935}$
0.4	0.12	0.14	$Sr_{0.4}Er_{0.6}Fe_{0.88}^{3+}Fe_{0.12}^{4+}O_{2.86}$
0.5	0.16	0.17	$Sr_{0.5}Er_{0.5}Fe_{0.84}^{3+}Fe_{0.16}^{4+}O_{2.83}$
0.6	0.19	0.205	$Sr_{0.6}Er_{0.4}Fe_{0.81}^{3+}Fe_{0.19}^{4+}O_{2.795}$
0.8	0.27	0.265	$Sr_{0.8}Er_{0.2}Fe_{0.73}^{3+}Fe_{0.27}^{4+}O_{2.735}$
1.0	0.37	0.315	$SrFe_{0.63}^{3+}Fe_{0.37}^{4+}O_{2.685}$

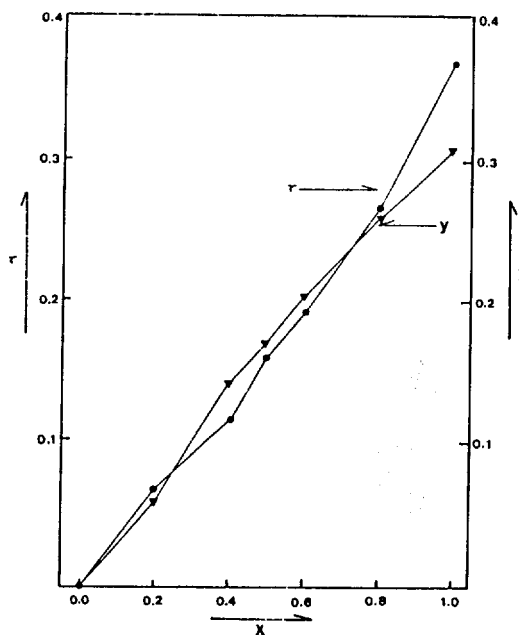


Fig. 2. Plots of τ and y vs. x for the $Sr_xEr_{1-x}FeO_{3-y}$ systems.

자부피의 증가를 초래한 것으로 설명할 수 있다. ZrO_2 - CaO 계에서 격자체적의 변화가 직선성을 나타내는 영역에서만 고용체가 형성되었다는 Tien 등²³의 보고에 따르면 본 연구의 계에서 있어서 모든 조성은 완전한 고용체를 이루었다고 볼 수 있다.

Mohr 염 분석으로부터 구한 각 조성에 대한 Fe^{4+} 이온의 몰비 (τ), 산소비화학량 (y) 그리고 확정된 비화학양론적 조성식을 Table 2에 나타내었고 Fig. 2에서는 조성에 따른 τ 와 y 값의 변화를 보였다. $ErFeO_3$ 의 Er^{3+} 이온을 Sr^{2+} 로 치환할 때 고용체의 전기 중성화조건을 만족시키기 위하여

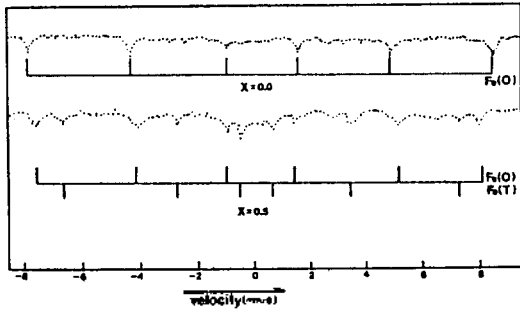


Fig. 3. Mössbauer spectra for the Sr_xEr_{1-x}FeO_{3-y} systems at room temperature.

Table 3. Mössbauer parameters for the Sr_xEr_{1-x}FeO_{3-y} systems

<i>x</i>	δ (mm/sec)	ΔE_Q (mm/sec)	H_h (KOe)
0.0	0.304	0.053	503.9
Fe(O)	0.412	-0.322	482.2
0.5	0.421	-0.063	432.0
Fe(T)			

δ : isomer shift. ΔE_Q : quadrupole splitting. H_h : hyperfine splitting.

Fe³⁺이온이 Fe²⁺로 산화되든지 산소공위가 생성되어야 하므로 Sr의 양이 증가할수록 *x*와 *y* 값이 증가했다고 볼 수 있다.

Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}계에서 6개의 산소이온과 배워진 팔면체자리의 철이온에 대한 상태를 전형적으로 나타내는 *x*=0.0과 orthoferrite 구조를 유지하고 있으면서 Fe²⁺이온의 양이 상대적으로 많은 *x*=0.5 조성을 선택하여 Mössbauer 효과를 상온에서 조사하였다. Fig. 3의 Mössbauer 분광도로부터 알 수 있듯이 *x*=0.0 조성에서 피이크가 6개로 분열된 것은 자기이온(magnetic ion)인 철의 자기모멘트가 일정한 배열을 갖고 있기 때문에 형성되는 내부자기장에 인한 Zeeman 효과를 지적하고 있다. 그러나 *x*=0.0의 시료는 알짜 자기모멘트가 없으므로 Fe³⁺-O²⁻-Fe³⁺ 쌍에 의한 반강자성이라는 것을 확인할 수 있고 반강자성에서 상자성으로 전이되는 Néel 온도가 상온보다 훨씬 높다는 것을 알 수 있다. *x*=0.5 조성은 팔면체자리와 사면체자리의 분포에 의한 철이온의 상태가 다양하기 때문에 각 상태에 해당하는 피이크의 세기가 분석하기 어려울 정도로 약하다. Table 3에서 *x*=0.

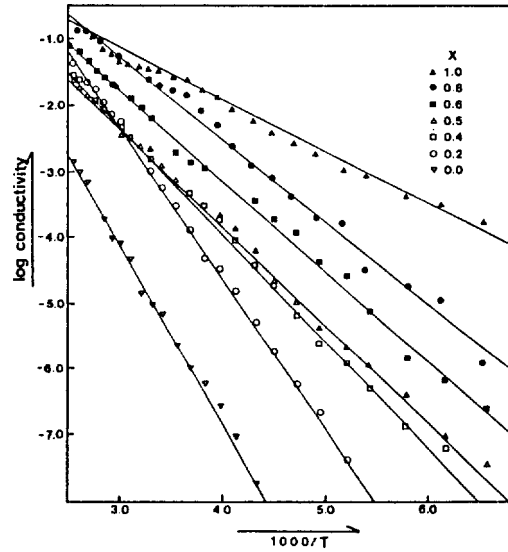


Fig. 4. Plots of log conductivity vs. 1000/*T* for the Sr_xEr_{1-x}FeO_{3-y} systems.

Table 4. Activation energies for the electrical conductivity of the Sr_xEr_{1-x}FeO_{3-y} systems

<i>x</i>	Activation energy (eV)
0.0	0.542
0.2	0.457
0.4	0.325
0.5	0.297
0.6	0.273
0.8	0.249
1.0	0.149

5에 대한 이성질체 이동과 사중극자분열값이 예상에서 약간 벗어났지만 초미세 자기장으로부터 팔면체자리와 사면체자리의 철이온에 기인한 피이크를 확인할 수 있었다. Fe²⁺에 의한 피이크가 나타나지 않은 것은 철이온간의 전자교환(electron exchange)이 감마선으로 구별하지 못할 정도로 빠르기 때문이다. 또한 초미세 자기장의 세기는 *x*=0.5가 *x*=0.0보다 작다. 이러한 경우 일반적으로 Néel 온도도 같이 낮아지는데 이러한 현상은 Fe²⁺-O-Fe³⁺결합이 강자성이므로 Fe³⁺-O-Fe³⁺에 의한 반강자성을 약화시키기 때문이라고 설명할 수 있고²⁴, 사중극자분열의 절대값이 화학양론적 조성을 갖은 ErFeO₃에서 보다 *x*=0.5 조성에서 더욱 큰 이유는 산소공위의 생성에 기인한 전기장

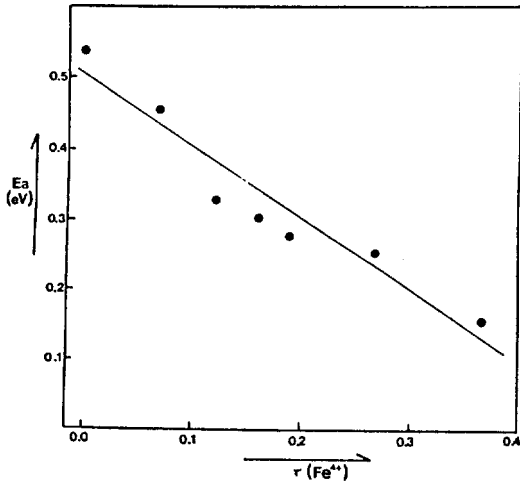


Fig. 5. Plots of activation energy vs. τ for the $\text{Sr}_x\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ systems.

의 비등방성이 철이온에 작용하기 때문이라고 생각된다.

온도변화에 따른 각 조성의 전기전도도를 고찰하기 위하여 Fig. 4에 log conductivity vs. $1000/T$ 의 도시를 나타내었다. $x=0.0$ 을 제외한 모든 조성의 시료들은 측정온도구간에서 반도체성을 보이고 있으며, Table 4에는 직선의 기울기로부터 Arrhenius 식을 이용하여 구한 전기전도도에 대한 활성화에너지를 수록하였는데 Sr의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 갖고 있다. Fig. 5에서 Fe^{4+} 이온의 몰비와 활성화에너지에 대한 관계성을 도시하였는데 본질적으로 고용체 내에 Fe^{4+} 이온의 농도가 증가할수록 활성화에너지는 점차적으로 감소하고 있다. 이러한 현상은 (La, Sr) FeO_3 계에서 τ 값이 0.0에서 0.4까지 증가할 때 활성화에너지는 감소하는 반면 0.4 이상의 τ 값 영역에서는 다시 증가한다는 Norbert²⁵의 연구결과와 잘 일치하기 때문에 $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ 계의 전기전도 메카니즘 (electrical conduction mechanism)은 전도성 전자가 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 이온자리를 건너뛰는 “건너뛰기 (hopping) 전도메카니즘”이라는 사실을 확인할 수 있었다.

이상에서 $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ 계에 관하여 논의한 바에 따르면 ErFeO_3 - SrFeO_3 - $\text{SrFeO}_{2.5}$ 의 고용체는 어느 조성으로도 합성이 가능하며 대기 중에서 제조할 경우 Fe^{4+} 이온의 몰비를 0.4 정도까지 생

성시킬 수 있고, 사면체자리와 팔면체자리의 철이온을 구분한 가정의 조성식²⁰, $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+})_y(\text{Fe}^{4+})_{1-y}\text{O}_{3-y}$ 에서 전기전도도 메카니즘은 팔면체자리의 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 이온간을 전도성 전자가 건너뛰는 hopping이었다.

이 연구는 1988~1990년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과임. 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, and Y. Takeda, *J. Solid State Chem.*, **39**, 75 (1981).
2. S. Reich, S. Shtrikman, and D. Treves, *J. Appl. Phys.*, **36**, 140 (1965).
3. S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1236 (1956).
4. M. Eibschütz, S. Shtrikman, and D. Treves, *Phys. Rev.*, **156**, 562 (1967).
5. T. R. Clevenger, *J. Am. Cer. Soc.*, **46**, 207 (1963).
6. T. Takeda and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **33**, 973 (1972).
7. J. C. Grenier, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, "Structure and Bonding 47", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).
8. S. J. Lee, W. B. Pyun, E. S. Lee and C. H. Yo, *J. Nat. Sci. Res. Ins.*, **21**, 27 (1988).
9. D. K. Smith, *Acta Cryst.*, **15**, 1146 (1962).
10. H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 515 (1957).
11. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, and D.N.E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2429 (1964).
12. J. B. MacChesney, R. C. Sherwood, and J. F. Potter, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1907 (1965).
13. T. Takeda, Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **33**, 967 (1972).
14. Y. Takada, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada, and M. Shimada, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 61 (1978).
15. Y. Takada, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, and T. Takada, *Mat. Res. Bull.*, **12**, 923 (1977).
16. P. Ganguly and C. N. R. Rao, *J. Solid. State Chem.*, **53**, 193 (1984).
17. R. A. Mohanram, L. Ganapathi, P. Ganguly, and C. N. R. Rao, *J. Solid. State Chem.*, **63**, 139 (1986).
18. C. N. R. Rao and J. M. Thomas, *Acc. Chem. Res.*, **18**,

- 113 (1985).
19. U. Shimony and J. M. Knudsen, *Phys. Rev.*, **144**, 361 (1966).
20. J. C. Grenier, Norbert Ea, M. Pouchard, and MM. Abou-Sekkina, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 1301 (1984).
21. C. H. Yo, S. J. Lee, S. H. Chang, and M. S. Pyon, *J. Nat. Sci. Res. Ins.*, **12**, 65 (1983).
22. C. H. Yo, E. S. Lee, and M. S. Pyon, *J. Solid. State Chem.*, **73**, 411 (1988).
23. T. Y. Tien and E. C. Subbarao, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1041 (1963).
24. J. Komorniki, L. Fournés, J. C. Grenier, F. Menil, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 967 (1981).
25. Norbert EA, Ph. D. thesis, L'Université de Bordeaux I, France (1982).