

Sr_{1-x}Y_xMnO₃의 합성 및 조성에 따른 결정구조와 전기적 성질변화

朴昭靜 · 金星璋*

이화여자대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 6. 3 접수)

Synthesis, Structure and Electrical Properties of Sr_{1-x}Y_xMnO₃ System

So-Jung Park and Sung-Jin Kim*

Department of Chemistry, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

(Received June 3, 1994)

요 약. Sr_{1-x}Y_xMnO₃($x=0.0\sim 1.0$)을 citrate법으로 합성하고 조성에 따른 구조적 전기적 성질의 변화를 알아보았다. X-ray diffraction method에 의해 각 산화물의 구조를 결정한 결과, Sr_{1-x}Y_xMnO₃ system은 조성에 따라 4L-hexagonal perovskite($x=0.0\sim 0.3$) 구조, rhombohedral perovskite($x=0.3\sim 0.7$) 구조를 거쳐 hexagonal nonperovskite($x=0.7\sim 1.0$) 구조까지 3가지의 다른 결정구조를 갖는 것으로 관찰되었다. 이러한 Sr_{1-x}Y_xMnO₃ system의 구조 변화는 yttrium 이온의 크기에 따른 Mn-Mn간 금속 결합 안정도의 변화와 manganese 이온의 산화가 상태에 의한 영향으로 설명된다. Perovskite상에서는 yttrium 양이 증가함에 따라 cell parameter가 증가하는 경향을 보였으며, 이는 Mn⁴⁺ 대신 Mn³⁺가 증가함에 따른 것으로 믿어진다. Sr-MnO₃의 Sr²⁺ 자리에 Y³⁺를 치환할수록 conductivity가 크게 증가하는 것이 관찰되었다. 4L-hexagonal 구조를 갖는 Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO₃와 pseudocubic perovskite 구조를 갖는 Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO₃의 온도에 따른 전기저항 측정결과, Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO₃에서 더 큰 energy gap을 갖는 것으로 관찰되었으며, 이 결과는 4L-hexagonal 구조가 metal-metal 결합에 의해 안정화되어 있기 때문인 것으로 설명된다.

ABSTRACT. The Sr_{1-x}Y_xMnO₃ ($x=0.0\sim 1.0$) system was synthesized using amorphous citrate process. The stability of various structures and the electronic transport properties of this system were investigated. X-ray diffraction study indicated that the Sr_{1-x}Y_xMnO₃ system has three different structures depending on composition, namely, 4L-hexagonal perovskite (when x is less than 0.3), pseudocubic perovskite (when x is 0.3~0.7), and hexagonal nonperovskite (when x is larger than 0.7) structures. The structural changes and electronic properties were interpreted based on two factors, i.e., the size of cations and the oxidation state of manganese ion. When the concentration of Y substitution exceeds 30%, the Mn-Mn repulsive interaction dominates over intermetallic attraction, and thus structure changes to pseudocubic perovskite. In perovskite phase the unit cell dimensions increases with increasing Mn³⁺ ions due to yttrium substitution. The band gap of Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO₃ is greater than that of Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO₃. The greater band gap of Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO₃ indicates that the 4L-hexagonal structure is more stabilized than cubic perovskite due to the Mn-Mn bond.

서 론

ABO₃형의 perovskites나 pseudoperovskites라 알려진 화합물들은 이들이 갖는 잠재적인 전기적, 자

기적 유용성 때문에 지난 수십년간 흥미있는 연구 대상이 되어 왔다.

Perovskites(ABO₃)의 이상적인 결정구조는 등방형

(cubic form)으로 강한 ionic bond로 인해 전자기동이 어려워 다른 ceramics와 마찬가지로 전기적인 절연체들이다. 그러나 많은 perovskites가 이상적인 구조로부터 벗어나며 약간의 구조나 조성의 변화로 인해 insulators에서 semiconductors, superionic conductors, metal-like conductors, high temperature superconductors에 이르는 넓은 영역의 성질들을 나타낸다¹². 즉 perovskite형 화합물은 A 또는 B 자리의 양이온들을 치환시켜 화학조성과 물성들을 다양하게 바꿀 수 있다. 아주 작은 화학 조성의 변화에 따른 구조 및 물성의 변화는 B 양이온을 중심으로 이루어진 octahedra가 면을 공유하거나 꼭지점을 공유하는 등의 다양한 변화를 갖는 것에 기인하며, 산소의 defect, A 이온의 크기에 따른 B 이온 주위의 symmetry 변화와 연관되는 경우도 있다. 지난 반세기 동안 치환에 의한 다양한 효과와 물성의 변화에 대한 지식을 얻고, 이 지식을 바탕으로 원하는 방향으로의 물성의 조절방법을 알아내기 위해 치환 효과에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 최근에는 대체에너지 개발 분야에서 고온 고체 연료 cell의 안정성과 최적의 전기적 특성을 갖는 양극물질을 찾는 시도로 doped manganite에 관한 연구가 수행되고 있다³.

Perovskites의 물성은 제조방법에 따라서도 달라지기 때문에 제조방법이 차지하는 비중은 매우 크다⁴. Perovskites 물질의 다양한 제조방법 중 가장 간편한 방법으로 금속 산화물이나 금속염을 화학양론적 비로 혼합하여 높은 온도에서 가열하는 고체상 반응의 제조법을 들 수 있는데, 이 방법은 많은 경우 매우 높은 온도가 요구되고 얻어진 시료의 표면적이 작아서 응용면에서 실용적이지 못하다. 반면 시료의 제조에 특수한 장치는 필요로 하지 않으면서도 비교적 낮은 온도에서 매우 미세하고 균일한 powder를 얻을 수 있는 방법으로 citrate 합성법을 들 수 있다. 이 방법에서는 금속 질산염의 혼합용액에 complexing agent로 citric acid를 넣고 각 금속이 모두 citric acid와 complex를 이루는 pH가 되도록 진한 암모니아수로 pH를 조절한 후 가열한다. 이때 물이 증발되면서 viscous mass가 형성되어 부풀고 곧 연소가 일어난다. 연소 후 생긴 amorphous product를 가열하여 남아있는 유기물 등을 날려 보내는 과정을

거친다⁵.

본 연구에서는 고체연료전지의 양극물질로 가장 잠재력이 있는 물질중의 하나인 $Sr_{1-x}Y_xMnO_3$ 산화물을 citrate 합성법으로 제조하고, 조성에 따른 구조와 전기적 성질의 변화를 알아보았다.

실 험

$Sr_{1-x}Y_xMnO_3$ ($x=0.0\sim 1.0$)를 citrate 합성법으로 제조하였다. 출발물질은 Y_2O_3 (고순도화학연구소), $Sr(NO_3)_2$ (Aldrich chemical company), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (약리화학공업주식회사)로, 이들을 원하는 비로 진한 질산에 녹였다. Complexing agent로 각각 양이온 1몰당 citric acid 1몰이 되도록 citric acid를 첨가하였다. 이 용액을 진한 암모니아수로 공침 pH (6.5~7.0)^{3,5}가 되도록 중화하였다. Citric acid와 암모니아수 첨가는 ice bath 안에서 하였다. 중화시킨 용액을 가열하여 물을 증발시키면 viscous mass가 형성되고 부풀다가 연소가 일어난다. 이때 생긴 생성물을 모아 남아있는 탄소 등을 태우기 위해 하소하고 다시 소결하였다. 반응온도는 $YMnO_3$ 의 경우 $850^\circ C$ 에서 24시간 가열한 후 pellet을 만들어 $1000^\circ C$ 에서 35시간 동안 다시 가열하였으며 나머지 $Sr_{1-x}Y_xMnO_3$ 는 $950^\circ C$ 에서 24시간 가열한 후 pellet을 만들어 $1000^\circ C$ 에서 24시간 가열하였다.

구조결정을 위해 X-ray diffraction pattern을 Siemens D500 X-ray powder diffractometer의 Co K α radiation을 사용하여 0.02° (2 θ)마다 data를 수집하였다. X-ray diffraction pattern을 Rietveld 식 full-profile fitting 방법으로 분석하여 구조를 결정하였다.

합성한 시료중 $Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO_3$, $Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$ 의 온도에 따른 전기저항의 변화를 상온에서부터 액체 질소 온도 범위내에서 standard four probe method로 측정하였다.

결과 및 고찰

합성한 $Sr_{1-x}Y_xMnO_3$ 의 X-ray diffraction pattern을 Fig. 1에 나타내었다. 각 조성에 따른 결정구조는 Rietveld식 full-profile analysis 방법으로 분석하였고, 이때 refine된 parameter들은 scale factor, zero

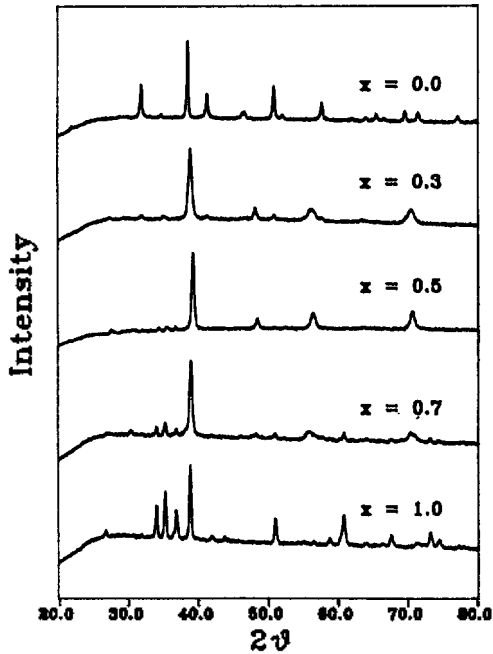


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for Sr_{1-x}Y_xMnO₃.

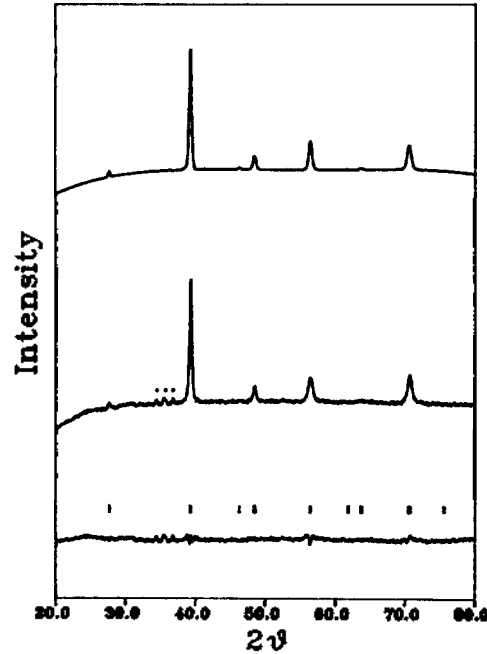


Fig. 3. Calculated (top), observed (middle), and difference (bottom) X-ray diffraction profiles for Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO₃. Vertical strokes indicate the calculated Bragg peak positions. Dot marks indicate reflection from YMnO₃ impurity phase.

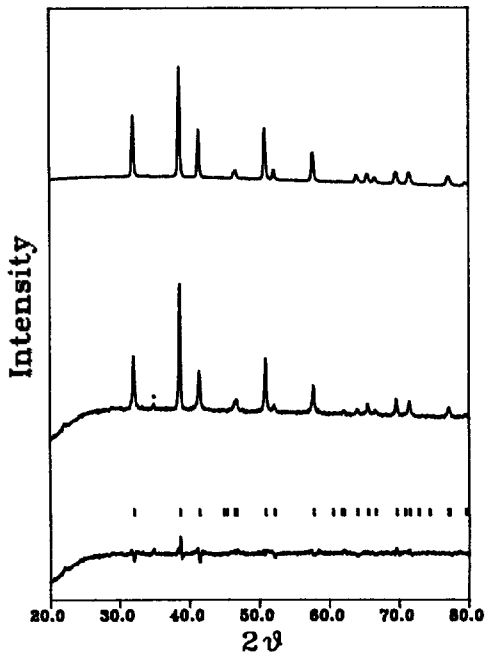


Fig. 2. Calculated (top), observed (middle), and difference (bottom) X-ray diffraction profiles for SrMnO₃. Vertical strokes indicate the calculated Bragg peak positions. A dot mark indicates reflection from K_β line of the strongest peak.

point, back ground parameter, cell parameter, atomic position 등이었다. Sr_{1-x}Y_xMnO₃ system에서 x가 0.3 이하일 경우 MnO₆의 octahedra들이 면을 공유하는 층과 꼭지점을 공유하는 층이 번갈아 쌓이는 four-layer hexagonal(space group: P6₃/mmc, 이하 4L-hexagonal이라 부름) 구조를 갖는 것으로 관찰되었다. 반면 x가 0.7 이상에서는 Mn 주위의 coordination 수가 5인 non-perovskite 구조(space group: P6₃/cm)가 관찰되었다. 위의 두 조성 사이에는(x값이 0.3과 0.7 사이) 넓은 homogeneous 영역이 존재하며, 이 영역에서는 cubic perovskite가 약간 찌그러진 rhombohedral 구조(space group: R $\bar{3}C$)를 갖는 것으로 관찰되었다. SrMnO₃, Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO₃, YMnO₃ phase들의 계산된 powder pattern, 관찰된 powder pattern, Bragg angle, 계산치와 실험치의 차이들을 Fig.2~4에 각각 나타내었다. Sr²⁺와 Y³⁺가 넓은 영역에 걸쳐 solid solution을 형성하는 영역에서, Y³⁺의 치환 양이 증가할수록 hexa-

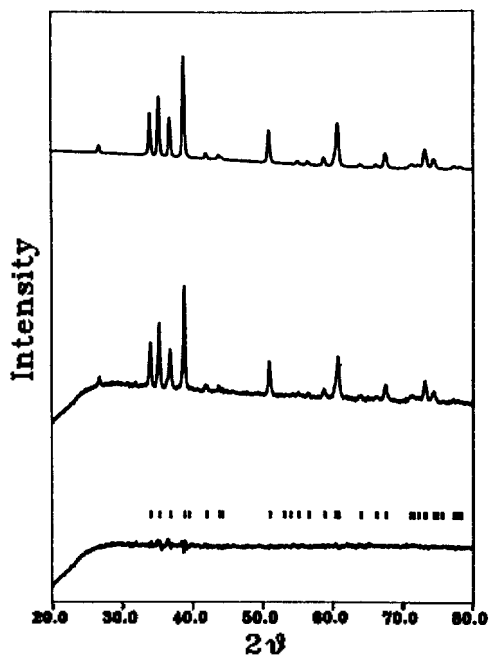


Fig. 4. Calculated (top), observed (middle), and difference (bottom) X-ray diffraction profiles for YMnO_3 . Vertical strokes indicate the calculated Bragg peak positions.

gonal unit cell parameter a 가 증가함을 알 수 있었다. 반면 parameter c 의 증가는 error 범위내에서 관찰되지 않았다(Fig. 5). Y^{3+} 의 치환에 따른 unit cell parameter의 변화는 치환되는 이온의 size effect와 B 자리의 mixed valence의 생성에 의한 두 가지 영향으로 설명될 수 있다. 즉 첫번째로 예상되는 영향은 크기가 작은 Y^{3+} 가 Sr^{2+} 대신 치환됨에 따라 cell parameter가 작아지는 것이고, 다른 하나는 Mn^{3+} 가 생성에 따라 Mn^{4+} 경우보다 Mn-O간 거리가 멀어져 단위 octahedra의 크기가 커짐에 따라 cell parameter가 커지는 것이다. Fig. 5에서 parameter a 의 변화는 두번째 요인의 영향이 지배적으로 작용하여 치환 양에 따라 늘어나는 것으로 여겨진다. 이와는 달리 parameter c 는 parameter a 와 같은 뚜렷한 경향을 보이지 않는다. 이는 이온의 크기가 작은 Y^{3+} 가 hexagonal unit cell의 c 축을 따라 위치하여 Mn^{3+} 에 의한 영향을 상쇄하기 때문인 것으로 여겨진다. 이와 비슷한 해석이 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system에서 제안된 바 있다⁶.

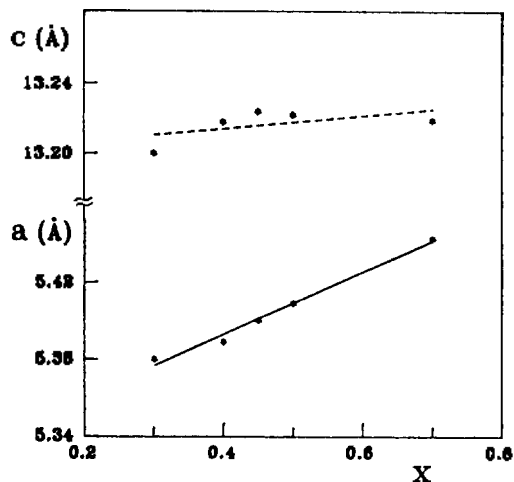


Fig. 5. Variation of hexagonal unit cell parameters in $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$. The standard deviations of parameter a and c are 0.003 and 0.008 Å, respectively.

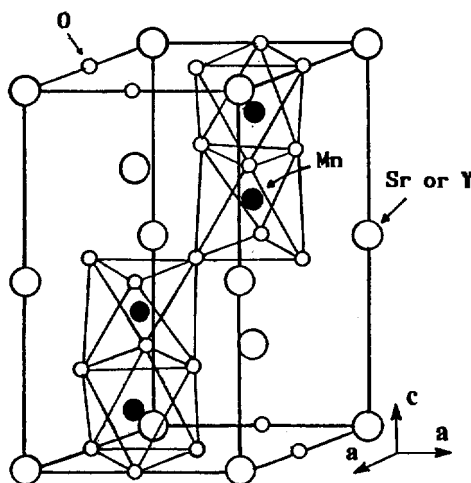


Fig. 6. The structure of hexagonal perovskite $P6_3/mmc$.

$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ system에서 x 가 0.3일 때를 경계로 4L-hexagonal perovskite 구조에서 pseudocubic perovskite로 결정구조 변화를 일으키는 것은 metal간 결합의 안정성이란 각도에서 설명할 수 있다. 즉 B 양이온의 octahedra는 면을 공유하거나 꼭지점을 공유하여 연결될 수 있는데, 전자는 metal간 attractive interaction에 의해 안정화되는 구조이고 후자는 metal간 repulsion을 최소로 하는 구조이다. SrMnO_3 의 구조는 Fig. 6에서 보듯이 octahedra가

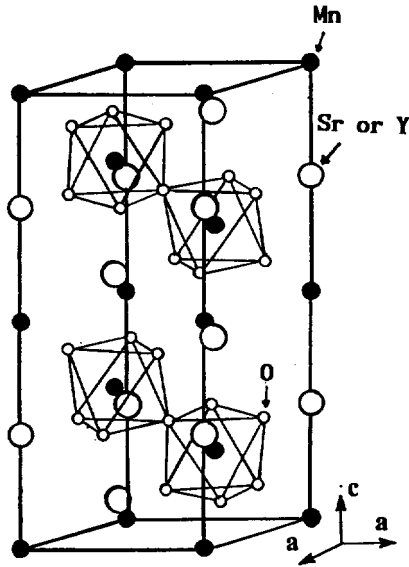
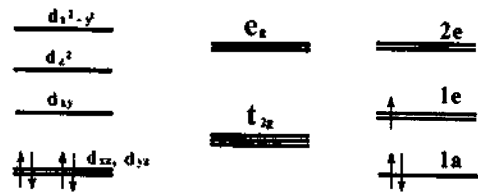


Fig. 7. The structure of rhombohedral perovskite R₃C (hexagonal unit cell).

면과 꼭지점을 번갈아 공유하는 층이 이어져 4층이 단위 cell을 이루는 4-layer 구조이며 이때 Mn-Mn 거리는 2.28 Å이다. 여기에 Sr²⁺가 Y³⁺로 일정량 이상 치환되면서 octahedra가 꼭지점으로만 연결된 rhombohedral 구조를 갖게 된다. 참고로 α-Mn metal에서 가장 가까운 Mn간 거리는 2.24 Å이다. BaMnO₃은 면을 공유하는 방식으로만 이루어진 2-layer 구조를 갖는 것으로 알려져 있다. SrMnO₃가 BaMnO₃와 같이 면을 공유하는 방식으로만 이루어진 2-layer 구조를 이루지 않는 것은 SrMnO₃가 2-layer 구조를 가질 경우 Sr의 size가 너무 작기 때문에 Mn-Mn 거리가 지나치게 가까워져 metal간 반발력이 지배적으로 되기 때문인 것으로 알려진 바 있다⁷. 또한 CaMnO₃는 octahedra가 꼭지점만을 공유하여 이루어진 cubic 구조를 갖는데 이것은 Ca의 size가 Sr보다 더욱 작기 때문에 전혀 metal-metal간 결합이 없는 구조를 갖는 것으로 여겨진다. 즉 BaMnO₃, SrMnO₃, CaMnO₃ series에서 A 양이온의 크기가 작아질수록 octahedra의 면을 공유하는 구조가 불안정하게 되어 꼭지점을 공유하는 구조를 갖게 되며, SrMnO₃는 BaMnO₃와 CaMnO₃ 양극단의 구조를 절충하여 면을 공유하는 층과 꼭지점을 공유하는 층을 번갈아 갖고 있다. SrMnO₃에 이온반경이 작은



Distorted cuboperovskite Octahedral field Trigonal field (Sr_{1-x}Y_xMnO₃, x = 0.3 ~ 0.7) (SrMnO₃)

Fig. 8. Simple qualitative d-orbital energy level diagram.

Y³⁺를 치환하는 경우도 Ca²⁺처럼 이온반경이 작은 알칼리 토금속이 치환되는 경우와 같이, 4L 구조를 유지할 경우 금속간 반발력의 영향이 우세하게 되어서 꼭지점만을 공유하는 방식으로 이어진 rhombohedral 구조(Fig. 7)로의 변화를 갖게 되는 것으로 해석된다. 한편, A자리에 알칼리 토금속이 치환되는 경우와는 달리 Sr_{1-x}Y_xMnO₃ system이 rhombohedral 구조를 갖는 데에는 +2가 이온이 +3가 이온으로 치환됨에 따라 생기는 manganese 이온의 mixed valence state의 영향이 동시에 작용하는 것으로 여겨진다. 즉 Sr_{1-x}Y_xMnO₃ system에서 A 양이온 자리의 +2가 이온이 +3가 이온으로 치환됨에 따라 charge compensation을 위해 Mn⁴⁺ 대신 Mn³⁺와 Mn³⁺의 mixed valence가 형성된다.

특정 결정구조의 안정성을 energy면에서 고려해 볼 수 있는데, crystal field의 개념을 도입하면 d-orbital의 energy 상태가 coordination 수와 국부대칭성에 따라 영향을 받는 것을 이해할 수 있다. Fig. 8에 결정구조의 변화에 따른 d-orbital energy level들의 상대적인 변화를 도식하였다⁹. Fig. 8의 energy level에 전자가 채워지는 경우를 고려하면, SrMnO₃에서는 Mn⁴⁺로 d³이므로 metal bonding을 이룰 경우 energy gain이 생긴다. 그러나 SrMnO₃에 Y³⁺로 치환되면 Mn⁴⁺와 Mn³⁺의 mixed valence가 생기고 Mn³⁺는 d⁴로 metal bonding을 이룰 경우 energy gain이 적은 반면 rhombohedral symmetry나 더 낮은 symmetry 경우 energy면에서 안정화가 가능할 것이다. 따라서 이러한 에너지면의 영향이 size 영향과 동시에 작용하여 SrMnO₃의 면을 공유하는 구조에서 꼭지점을 공유하는 구조로의 변화를 일으키게 하는 것으로 여겨진다.

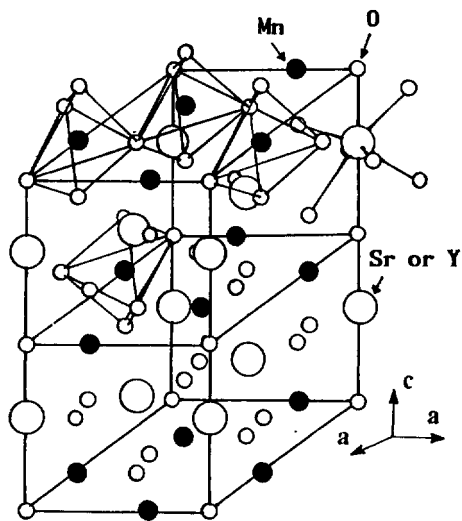


Fig. 9. The structure of hexagonal nonperovskite $P6_3/cm$.

또한 이 구조에서 Y^{3+} 로 더 치환됨에 따라 nonperovskite 구조가 나타나는데, 이는 yttrium과 manganese의 이온반경의 차이에 주로 기인하는 것으로 볼 수 있다. Goldschmidt에 의하면 perovskite 구조는 허용한계계수 t 로 표시할 수 있는데, t 는

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2(r_B + r_O)}$$

로 주어지며, t 가 줄어들수록 perovskite 구조는 불안정해진다. 여기서 r_A , r_B , r_O 는 각각 금속이온 A, B와 산소의 이온반경이다^{10,11}. A 양이온이 작아질수록 t 가 작아지게 되고 따라서 이온 반경이 작은 yttrium으로 치환되면서 $x=0.7$ 에서는 perovskite 구조가 불안정해 nonperovskite 구조와 rhombohedral perovskite 구조의 공존상태를 이루다가 $x \approx 1$ 즉 $YMnO_3$ 에서는 nonperovskite 구조의 단일상을 갖게 된다. Fig. 9에 $YMnO_3$ 의 구조¹²를 나타내었다. 이 구조는 그림에서 보듯이, manganese에 대해 5-fold coordination, yttrium에 대해 7-fold coordination polyhedra를 갖고 manganese의 trigonal bipyramid들이 midplane의 corner를 공유하는 구조이다. 이 구조와 perovskite 구조를 비교해 보면, perovskite 구조가 A 양이온에 대해 12-coordination number를 갖는데 비해 $P6_3/cm$ 구조에서는 7-coordination number를 갖는다. 따라서 $YMnO_3$ 의 경우 작은 크기의 Y^{3+} 가 더 안정

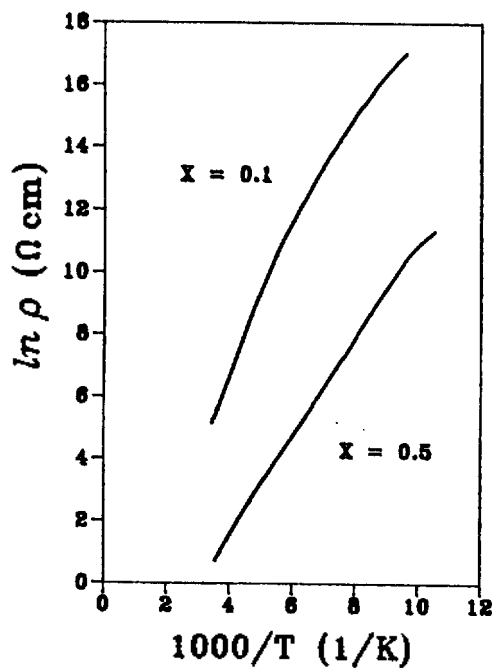


Fig. 10. $\ln \rho$ vs. inverse temperature plot for $Sr_{1-x}Y_xMnO_3$.

Table 1. $Sr_{1-x}Y_xMnO_3$ 의 resistivity와 energy gap

	Resistivity at 15 °C (Ωcm)	Energy gap (eV)
$SrMnO_3$	4.65×10^7	
$Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO_3$	1.60×10^2	0.352
$Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$	2.48	0.267

화될 수 있는 작은 coordination number를 갖는 구조를 갖게 된다.

$SrMnO_3$, $Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO_3$, $Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$ 의 전기 저항을 측정된 결과 $SrMnO_3$ 에 Y^{3+} 가 치환됨에 따라 저항이 급격히 감소함을 관찰할 수 있었고, 이는 Mn^{4+} 와 Mn^{3+} 의 mixed valance 상태가 conduction에 크게 영향을 미치는 것으로 해석된다.

$Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO_3$, $Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$ 의 온도에 따른 전기 저항을 측정하였다. 측정결과, Fig. 10에서 보듯이, 모두 semiconducting 성질을 나타냈다. Table 1에 resistivity와 energy gap을 나타내었다. Rhombohedral perovskite 구조를 갖는 $Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$ 보다 4L-hexagonal 구조를 갖는 $Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO_3$ 가 더 큰 ene-

rgy gap을 갖는 것은 4L-hexagonal 구조가 metal-metal 결합에 의해 안정화되기 때문에 valance band가 안정화되어 valance band와 conduction band의 gap이 커지기 때문인 것으로 여겨진다.

결 론

Sr_{1-x}Y_xMnO₃는 Y³⁺의 치환량에 따라 구조적 성질이 크게 변화된다. Sr_{1-x}Y_xMnO₃ system은 SrMnO₃에서 A 자리가 Y³⁺로 치환됨에 따라 hexagonal perovskite에서 rhombohedral perovskite를 거쳐 hexagonal nonperovskite까지 결정구조가 변화하는 현상을 보인다. SrMnO₃의 구조는 Mn이 중심에 위치하는 octahedra가 면과 꼭지점을 번갈아 공유하여 연결되어 있는 구조로 Sr²⁺가 Y³⁺로 치환되면서 꼭지점만을 공유하여 이어진 rhombohedral 구조를 갖게 된다. 이와 같은 구조변화는 다음 두 가지의 이유가 동시에 작용하기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

1) Y³⁺의 이온 반경이 작아 면을 공유하는 구조를 유지할 경우, Mn간 거리가 정상 metal-metal 결합 길이보다 짧아져 metal간 반발력이 커지므로 반발력을 작게 하는 꼭지점을 공유하는 구조를 갖게 된다.

2) Sr²⁺가 Y³⁺로 치환됨에 따라 Mn⁴⁺ 외에 Mn³⁺의 산화상태가 생겨서 mixed valence를 갖게 되고, Mn⁴⁺는 면을 공유하는 구조에서 energy gain이 있는 반면, Mn³⁺는 d⁴로 distorted cubic perovskite (rhombohedral 구조) symmetry를 갖는 경우 더 안정화될 수 있다.

Rhombohedral 구조를 갖는 영역에서는 Sr²⁺가 Y³⁺로 치환됨에 따라 Y³⁺ 이온의 size 효과보다는 Mn⁴⁺에 비해 이온 반경이 큰 Mn³⁺가 증가하는 효과가 우세하여 cell parameter가 점차 증가하는 경향을 보인다.

또한 rhombohedral 구조가 안정화되는 영역보다 더 Y³⁺가 치환되면 Y³⁺의 작은 이온 반경 때문에 결정격자가 strain을 받게 되고 따라서 더 이상 perovskite 구조가 안정하지 않게 된다.

Manganese 이온의 mixed valence 형성에 따라 conductivity가 크게 증가하는 것을 관찰하였고, 온도에 따른 저항 측정 결과, Sr_{0.9}Y_{0.1}MnO₃, Sr_{0.5}Y_{0.5}MnO₃에서 모두 semiconducting 성질을 나타냈다. 각각의 energy gap은 0.352 eV, 0.267 eV으로, SrMnO₃ 구조에서 더 큰 energy gap을 갖는 것은 그 구조가 metal-metal 결합에 의해 안정화되기 때문인 것으로 여겨진다.

본 연구는 한국과학재단 1992년 특정기초 연구과제(92-25-00-02) 연구비에 의해 수행되었으며, 저자들은 이에 감사를 표한다.

인 용 문 헌

1. Hazen, R. M. *Scientific American* 1988, June, 52.
2. Raffaele, R.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M.; Parris, P. E. *Phys. Rev. B* 1991, 43, 7991.
3. De Haart, L. G. J.; Kuipers, R. A.; De Vries, K. J.; Burggraaf, A. J. *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138, 1970.
4. Bates, J. L.; Chick, L. A.; Weber, W. J. *Solid State Ionics* 1992, 52, 235.
5. Blank, D. H. A.; Kruidhof, H.; Flokstra, J. *J. Phys. D* 1988, 21, 226.
6. Hammouche, A.; Siebert, E.; Hammou, A. *Mat. Res. Bull.* 1989, 24, 367.
7. Negas, T.; Roth, R. S. *J. Solid State Chem.* 1970, 1, 409.
8. Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Jones, C. W. *J. Solid State Chem.* 1988, 74, 60.
9. Whangbo, M. H.; Foshee, M. J.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1723.
10. Stevenson, J. W.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M. *J. Solid State Chem.* 1993, 102, 175.
11. Pollert, E.; Krupicka, S.; Kuzmicova, E. *J. Phys. Chem. Solids* 1982, 43, 1137.
12. Yakel, H. L.; Koehler, W. C.; Bertaut, E. F.; Forrat, E. F. *Acta Cryst.* 1963, 16, 957.