

## Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub>계의 비화학량론과 물리적 성질에 관한 연구

呂鐵鉉\* · 柳匡鉉 · 金星津<sup>†</sup> · 崔勝哲<sup>‡</sup> · 張舜浩<sup>#</sup>

연세대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup>이화여자대학교 자연과학대학 화학과

<sup>‡</sup>아주대학교 공과대학 재료공학과

<sup>#</sup>한국전자통신연구소

(1994. 5. 10 접수)

## A Study of the Nonstoichiometry and Physical Properties of the Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub> System

Chul Hyun Yo\*, Kwang Hyun Ryu, Sung Jin Kim<sup>†</sup>,

Seung Chul Choi<sup>‡</sup>, and Soon Ho Chang<sup>#</sup>

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

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

<sup>‡</sup>Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 441-749, Korea

<sup>#</sup>Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-606, Korea

(Received May 10, 1994)

**요약.** Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub>계에 대한 각 조성의 시료를 1200°C 대기압하에서 반응물을 가열하여 합성하였고 X-선 분말 회절분석을 통하여 고용체가 합성되었음을 확인하였다. X-선 회절분석 결과  $x=0.00$ 과  $0.25$ 는 팔면체장이 뒤뜰린 orthoferrite형의 사방정계이며  $x=0.50$ 과  $0.75$ 의 조성을 갖는 화합물은 단순입방정계이다. 고용체내의 Fe 이온은 Fe<sup>3+</sup>와 Fe<sup>4+</sup> 이온의 혼합환자가 상태로 존재하기 때문에 Fe<sup>4+</sup> 이온의 몰비와 산소 공위로부터 비화학량론적 조성식들을 결정하였다. Mössbauer 분광분석결과 A자리에 Ca<sup>2+</sup> 또는 Sr<sup>2+</sup> 이온이 치환된 계들과는 달리 Ba<sup>2+</sup> 이온이 치환된 화합물들은 FeO<sub>6</sub>와 FeO<sub>4</sub> 뿐만 아니라 FeO<sub>5</sub>이 5배위장이 형성됨을 알 수 있었다. 또한  $x=0.25$ 와  $0.50$  조성들은 초상자성의 스펙트럼을 보이는데 이는 Fe<sup>4+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 이온간의 강자성 상호작용을 하는 영역을 형성하기 때문이다. 모든 시료의 전기전도도는 반도체 범위내에 속한다. 시료는 O<sup>2-</sup> 이온을 매개로 한 Fe 이온간의 전자전달과정에서 Fe<sup>4+</sup> 이온은 전자 받게 준위로 작용하기 때문에 Fe<sup>4+</sup> 이온이 증가함에 따라 전기전도도의 활성화에너지가 감소된다.

**ABSTRACT.** A series of samples in the Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub> system has been prepared by heating the reactants to 1200°C under an ambient atmosphere, and the solid solutions were identified by X-ray power diffraction analysis. The crystal systems of samples with  $x=0.00$  and  $0.25$  were found to be orthorhombic whose local symmetry is similar to the distorted octahedra with orthoferrite type one, whereas those with  $x=0.50$  and  $0.75$  to be the cubic system. Since Fe ions in the solid solutions are a mixed valence state between Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>4+</sup> ions, the nonstoichiometric chemical formulas could be determined from the mole ratio of Fe<sup>4+</sup> ion and oxygen vacancies. According to the Mössbauer spectroscopic analysis, the presence of 5-coordinated FeO<sub>5</sub> was evidenced only in the barium compounds along with FeO<sub>6</sub> and FeO<sub>4</sub>, but not in the strontium and calcium compounds. The samples with  $x=0.25$  and  $0.50$  show a spectrum of superparamagnetism, which might be due to the formation of a domain of the ferromagnetic interaction between the Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>4+</sup> ions. The electrical conductivities of all samples are within semiconducting range. Since the Fe<sup>4+</sup> ion acts as an electron acceptor level during the electron transfer between the

Fe through intermediate  $O^{2-}$  ions, the activation energy of the compounds decreases with the increment of  $Fe^{4+}$  content.

## 서 론

페롭스카이트 구조를 갖는  $ABO_3$  화합물은 A자리 이온의 반경이 매우 크기 때문에 B자리 전이금속의 높은 산화상태가 안정화될 수 있다<sup>1-3</sup>. 특히 철이온을 포함하는 페롭스카이트 산화물 및 그와 관련된 산화물은 이러한 산화상태에 의하여 나타나는 독특한 전기전도성 때문에 sensor<sup>4</sup>와 전극물질<sup>5</sup>로 응용에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. A자리 이온을 2+인 알칼리토금속 이온으로 치환함에 따라 B자리 이온의 혼합원자가 상태가 형성되는데 이는 유전성, 자기성, 전기전도도 등 여러가지 물성에 많은 영향을 미친다. 또한 전기전도도는 B 이온의 산화상태 뿐만 아니라 격자내의 Fe-O-Fe 상호작용의 정도와 산소 공위에 의해 큰 영향을 받는다고 보고되었다<sup>6</sup>.

$LnFeO_3$ (Ln: 희토류 금속)인 오르토펜라이트(orthoferrite)의 공간군은  $Pbnm$ 으로써 Fe 이온의 팔면체 장은 지그재그로 뒤틀린 구조를 갖는다<sup>7</sup>. 각 팔면체의 중심에 있는 Fe(III)는 산소이온을 매개로 하여 이웃한 Fe(III) 이온과 초교환 상호작용(super exchange interaction)을 통하여 반강자성(antiferromagnetic) 스핀 배열을 한다.  $NdFeO_3$  경우  $FeO_6$  부격자의 팔면체가 뒤틀림에 따라 알짜 자기모멘트(net magnetic moment)는 완전히 0이 되지 않고 약강자성(weak ferromagnetism)이 나타난다. Hornreich 등의 연구<sup>8</sup>에 의하면  $NdFeO_3$ 의 경우 자화율 측정 결과 690 K의 전이 온도를 갖는 약강자성이라고 보고하였다.  $BaFeO_{3-y}$ 는  $y$ 값의 변화에 따라 단사정계(monoclinic), 사방정계(orthorhombic), 정방정계(tetragonal), 육방정계(hexagonal), 입방정계(cubic) 등의 다양한 구조를 갖는다<sup>9-11</sup>.

$LnFeO_3$ 의  $Ln^{3+}$  자리에  $Ba^{2+}$  이온을 치환시킬 때 생성되는  $Fe^{4+}$  이온 또는 산소공위가 형성될 것으로 예측되는데 이는 각 화합물의 특성에 많은 영향을 미칠 것으로 생각된다. Gibb와 Matsuo는  $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-y}$ 계에 대한 Mössbauer 분광분석 결과  $Fe^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Fe^{6+}$ 의 과정을 통한 하전 불균등화(charge disproportionation)에 의해  $Fe^{5+}$  이온이 존재할 수도 있다고 보고하였다<sup>12,13</sup>. 또한 Parras에 의하면

$BaFeO_{3-y}$ ,  $SrFeO_{3-y}$ , 및  $CaFeO_{3-y}$ 와는 달리 Fe 이온은  $FeO_6$ 와  $FeO_4$  뿐만 아니라 5배위의  $FeO_5$  부격자를 형성한다고 제안하였다<sup>11,14</sup>.

본 연구에서는  $NdFeO_3$ 의  $Nd^{3+}$  이온자리에  $Ba^{2+}$  이온으로 치환할 때 형성되는  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{4+}$  이온들의 혼합원자가 상태를 Mohr열 적정으로 분석한다. Mössbauer 분광분석을 통하여 철이온의 혼합원자가 상태와 산소이온과의 배위상태를 확인하고 이를 통하여 전기전도도와 자기성 등의 물성 변화를 논의하고자 한다.

## 실 험

$Nd_{1-x}Ba_xFeO_{3-y}$ 계의  $x=0.00, 0.25, 0.50$  및  $0.75$ 에 해당하는 조성들의 고용체를 제조하기 위하여 출발 물질인  $BaCO_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 각 조성에 해당하는 적정량을 정확히 평량하여 묽은 질산용액에 녹인 후 이 용액을 열판(hot plate)에서 가열하고 모래중탕(sand bath)에서 건조시킨다. 이 분말을 잘 연마한 후  $800^\circ C$ 에서 약 4시간 열처리하고 다시 잘 연마한 후  $1200^\circ C$  대기중에서 24시간 가열한다. 균일한 고용체가 합성될 때까지 평량, 연마(grinding) 및 가열의 과정을 반복한다. 이 때 가열된 시료는 대기중에서 급냉각(quenching)시켰다.

CuK $\alpha$ 선을 이용한 X-선 회절분석을 통하여 고용체 형성을 확인하고 각 시료의 격자상수와 결정구조를 확정하였다. 시료내의 Fe 이온의 산화상태를 결정하기 위하여 Mohr열 적정으로 화학분석을 하였다<sup>2</sup>. 화학분석으로 각 시료에 대한  $Fe^{4+}$  이온의 몰비인  $\tau$ 값, 산소비화학량인  $y$ 값 및 비화학량론적 화학식을 결정하였다. Mössbauer 분광분석으로 철이온의 혼합원자가 상태와 산소 배위 상태를 확인하였다. Mössbauer 분광분석의  $\gamma$ -선원은 Rh에 확산시킨  $^{57}Co$  동위원소를 이용하였고, Fe-foil을 이용한 속도메기기를 통하여 속도에 대한 정확한 보정이 이루어졌다. 전기전도도 측정을 위한 펠렛시료는 분말시료를 펠렛으로 압축성형한 후 분말시료 제조시와 같은 조건에서 소결하여 제조한다. 다결정(polycrystalline)의 펠렛시료를 4단자 직류법을 이용하여

Table 1. Lattice parameters and crystal system of the Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub> system

x value	Lattice parameter (Å)			Crystal system
	a	b	c	
0.00	5.624	5.619	7.625	Orthorhombic
0.25	5.474	5.572	7.767	Orthorhombic
0.50	3.925	—	—	Cubic
0.75	3.965	—	—	Cubic

Table 2. x, τ, y values, and nonstoichiometric chemical formulas of the Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub> system

x value	τ value	y value	Nonstoichiometric chemical formula
0.00	0.00	0.00	NdFeO <sub>3.00</sub>
0.25	0.02	0.11	Nd <sub>0.75</sub> Ba <sub>0.25</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.98</sub> Fe <sup>4+</sup> <sub>0.02</sub> O <sub>2.89</sub>
0.50	0.26	0.12	Nd <sub>0.50</sub> Ba <sub>0.50</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.74</sub> Fe <sup>4+</sup> <sub>0.26</sub> O <sub>2.88</sub>
0.75	0.20	0.27	Nd <sub>0.25</sub> Ba <sub>0.75</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.80</sub> Fe <sup>4+</sup> <sub>0.20</sub> O <sub>2.77</sub>

78~1000 K의 온도영역과 대기압하에서 전기전도도를 측정하였다.

### 결과 및 고찰

Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub>계에 대한 X-선 회절분석으로 고용체가 형성되었음을 확인하였고 x값에 따른 격자상수와 결정계는 Table 1에 수록하였다. x=0.00과 0.25 조성 시료는 오르토펜라이트(orthoferrite)형 사방정계 구조의 뒤틀린 페로스카이트이다. x=0.50과 0.75는 단순 입방정계로써 Ba와 Nd 이온이 질서화(ordering)를 이룬 초격자(superlattice)에 의한 피이크(peak)가 나타난다. Nd<sup>3+</sup> 자리에 이온반경이 큰 Ba<sup>2+</sup> 이온이 치환됨에 따라 오르토펜라이트 구조에서 FeO<sub>6</sub> 축의 뒤틀림이 감소하여 x=0.50과 0.75 화합물은 입방정계를 형성한다.

Mohr염 분석결과 x=0.00은 Fe<sup>4+</sup> 이온을 포함하지 않은 화학량론적 조성식 NdFeO<sub>3.00</sub>으로 표현되고, 그 외의 모든 시료는 비화학량론적 조성식을 갖는다. x값에 따른 Fe<sup>4+</sup> 이온의 몰비인 τ값, 산소비 화학량인 y값 및 비화학량론적 조성식을 Table 2에 수록하였다. τ값은 x=0.50에서 최대가 되었고, y값은 x값이 증가함에 따라서 증가하는 경향을 나타낸다.

Mössbauer 분광분석 결과는 Fig. 1에서 보는 바와

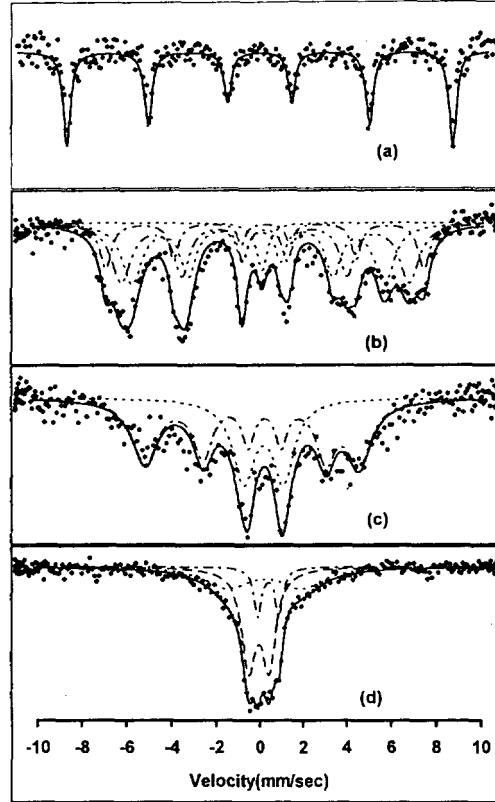


Fig. 1. Mössbauer spectra for the Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub> system at room temperature: (a) NdFeO<sub>3.00</sub>, (b) Nd<sub>0.75</sub>Ba<sub>0.25</sub>FeO<sub>2.89</sub>, (c) Nd<sub>0.50</sub>Ba<sub>0.50</sub>FeO<sub>2.88</sub>, and (d) Nd<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>FeO<sub>2.77</sub>.

같이, isomer shift(δ), quadrupole splitting(ΔE<sub>Q</sub>) 및 hyperfine splitting(H<sub>hf</sub>)을 Table 3에 나타내었다. NdFeO<sub>3.00</sub>은 팔면체장에 존재하는 Fe<sup>3+</sup> 이온에 의한 6-line 피이크가 나타난다. 이성질체이동(isomer shift), 0.362 mm/sec와 내부자기장(hyperfine splitting), 51.8T로부터 x=0.00 조성의 화합물에는 팔면체장에 존재하는 Fe<sup>3+</sup> 이온만이 존재함을 알 수 있다. 이 사실은 Mohr염 분석 및 X-선 회절분석과도 잘 일치한다. 또한 스펙트라에서 오르토펜라이트 구조인 팔면체 자리의 축의 뒤틀림에 따라서 Fe<sup>3+</sup> 이온자리에 전기장 기울기가 형성되기 때문에 사중극자분열(quadrupole splitting)이 나타난다. NdFeO<sub>3.00</sub>은 산소이온을 매개로 한 Fe 이온간의 상호작용 즉 Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Fe<sup>3+</sup>의 강한 초교환 상호작용에 의하여 높은 자기전이온도(magnetic transition tempera-

Table 3. The parameters of Mössbauer spectra for the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}$  system

$x$ value	$\delta$ (mm/sec)	$\Delta E_Q$ (mm/sec)	$H_{\text{int}}$ (T)
0.00	0.362	0.017	51.8
0.25	0.301	-0.001	44.8
	0.293	0.034	40.6
	0.254	-0.385	35.7
	0.050	-	-
0.50	0.364	0.931	44.1
	0.003	0.854	-
0.75	0.410	0.982	-
	0.240	-3.470	-
	-0.041	-0.942	-

ture)를 갖는다. 자기측정 결과 이 화합물의 자기전이 온도는 710 K이고 약강자성을 나타낸다. 그러나  $x \geq 0.25$  조성의 시료는  $\text{Fe}^{4+}$  이온의 양이 증가함에 따라  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{4+}$ 의 강자성 상호작용이 형성되기 때문에  $\text{Fe}^{3+}$  이온간의 반강자성 상호작용이 감소하여 자기전이온도가 낮아진다. Mössbauer 분광분석 결과에서 이상질체 이동으로 볼 때 Gibb 등이 제안한 하전불균등화(charge disproportionation)<sup>12,13</sup>에 의한  $\text{Fe}^{5+}$  이온의 형성은 확인할 수 없었다.

$x=0.25$  시료에서는 3개의 6-line과 1개의 단일 피이크가 나타남을 알 수 있다. 1개의 단일 피이크는  $\text{Fe}^{4+}$  이온에 의한 초상자성(super paramagnetism)이 형성되기 때문에 나타나는 것으로 볼 수 있다. 또한 3개의 초미세 갈라짐(hyperfine splitting)은  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 배위수에 따른 것으로 생각된다. 즉 Paras에 의해 제안된 바와 같이  $\text{FeO}_6$ 와  $\text{FeO}_4$ 는 물론  $\text{FeO}_5$ 에 의한 피이크로 생각된다.  $\text{LnFeO}_3$ 에  $\text{Ca}^{2+}$  또는  $\text{Sr}^{2+}$  이온이 치환되는 경우와는 달리  $\text{Ba}^{2+}$  이온이 치환될 때 5배위 수를 갖는  $\text{Fe}^{3+}$  이온이 존재하기 때문에 3개의 6-line이 나타난다.  $x=0.50$ 의 경우 1개의 초미세 갈라짐과 함께 1개의 사중극자 분열(quadrupole splitting)에 의한 피이크가 나타난다. 6-line은  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 반강자성 상호작용에 의해 내부자기장이 형성되기 때문에 나타나는 피이크이고, 2-4-line은  $x=0.25$ 에서 나타난 단일 피이크와 마찬가지로 초상자성에 의한 피이크로 생각된다.  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 의 반강자성 상호작용이 크게 작용하는 입자내에  $\text{Fe}^{4+}$  이온이 형성됨에 따라  $\text{Fe}^{3+}-$

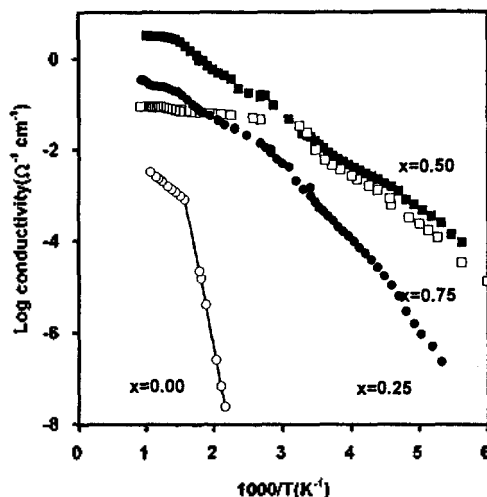


Fig. 2. Plot of log conductivity vs.  $1000/T$  for the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}$  system.

Table 4. Activation energy for the electrical conductivity of the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}$  system

$x$ value	Activation energy (eV)
0.00	1.59
0.25	0.36
0.50	0.20
0.75	0.22

$\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{4+}$ 의 강자성 상호작용을 하는 영역(domain)이 형성된다. 이들 영역내에서 강자성 상호작용을 통해 배열되어 있는 스핀이 열적동요(thermal fluctuation)에 의해 초상자성 피이크를 나타낸다.  $x=0.75$ 는 Mössbauer 분광분석 온도인 상온에서 상자성을 띠기 때문에 6-line 갈라짐은 나타나지 않았다. 또한  $\text{Fe}^{3+}$  이온의  $\text{FeO}_6$ 와  $\text{FeO}_4$ 에 의한 피이크는 구별되지 않고 하나의 피이크로 나타난다. 이는 5배위와 4배위를 하고 있는  $\text{Fe}^{3+}$  이온주위의 산소공위가 온도효과에 의하여 구별되지 않고 한 가지의 피이크로 나타난 것으로 볼 수 있다.

$\text{Nd}^{3+}$  이온 자리에  $\text{Ba}^{2+}$  이온이 치환되어 감에 따라 전기중성화 조건을 만족시키기 위해  $\text{Fe}^{4+}$  이온이 생성되거나 산소공위가 형성되는데 이는 전기전도도에 크게 영향을 미칠 것으로 예측된다.  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}$ 계에 대한 전기전도도 측정결과를 Fig. 2에 도시하였고 이로부터 구한 전기전도도 활성화에너지

지를 Table 4에 수록하였다. Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub>계에 해당하는 모든 시료는 온도가 상승함에 따라 전기 전도도가 증가하는 반도체 경향을 나타내고 있다. Fe<sup>3+</sup> 이온만이 존재하는 NdFeO<sub>3.00</sub>의 경우 Fe<sup>3+</sup> 이온의 d-전자는 편재화(localized)되어 있기 때문에 활성화에너지는 1.54 eV로써 매우 큰 값을 나타내었다. Goodenough에 의하면 SrFeO<sub>3.0</sub>의 경우 전도성띠(conduction band)는  $\pi_B^*$ 이고, 이는 Fe 이온의  $t_B^*$  오비탈에 부합되는 것으로써 전기전도도는  $\pi_B^*$  띠의 형성 정도에 의존한다고 제안하였다. 그러나 NdFeO<sub>3.00</sub>의 경우 Fe 이온의 d-전자는 편재화되어 있기 때문에  $\pi_B^*$  띠를 형성하지 못하여 높은 활성화에너지를 갖는다.

$x > 0.00$  이상의 시료는 Mohr염 분석 및 Mössbauer 분석 결과에서 보듯이 Fe<sup>4+</sup> 이온을 포함하고 있다. 전기전도도는 Fe 이온의  $e_g$  오비탈과 산소 이온의 p 오비탈의  $\sigma$  결합을 통한 전자전달에 의해 나타난다고 설명될 수 있다. 산소이온을 매개로 한 Fe 이온간의 전자전달 과정에서 Fe<sup>4+</sup>( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) 이온  $e_g$  오비탈의 전자구멍(electron hole)이 전자 받게 준위(electron accept level)로 작용하여 전기전도도 활성화에너지를 감소시킨다. Fe<sup>4+</sup> 이온이 전자 받게 준위로써 작용함으로써 Fe 이온의 d 전자를 비편재화시킨다. 또한 Fe<sup>4+</sup> 이온의 양이 증가함에 따라 Fe-O의  $\sigma$  결합의 세기가 증가하고 이에 따라 전자전달 과정이 용이해진다. 따라서 Fe<sup>4+</sup> 이온의 양이 증가할수록 전기전도도는 증가하고 활성화에너지는 감소한다. 또한  $\tau$ -값이 가장 큰  $x=0.50$  화합물의 활성화에너지가 최소화됨을 알 수 있다. B자리에 Fe 이온을 포함하고 있는 페롭스카이트 산화물의 전기전도도는 Fe 이온의 혼합원자가 상태에 따라 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

이 연구는 92년도 한국과학재단 연구비(과제번호

92-25-00-02) 지원에 의한 결과임.

### 인 용 문 헌

1. Buffat, B.; Demazeau, G.; Pouchard, M.; Dance, J. M.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1983**, *50*, 33.
2. Yo, C. H.; Lee, E. S.; Pyun, M. S. *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 411.
3. Ryu, K. H.; Roh, K. S.; Lee, S. J.; Yo, C. H. *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*(2), 550.
4. Hombo, J.; Nishimura, K. *Denky Kagaku* **1987**, *55*, 307.
5. Matsumoto, Y.; Sugiyama, K.; Sato, E. *J. Solid State Chem.* **1988**, *74*, 117.
6. Hombo, J.; Matsumoto, Y.; Kawano, T. *J. Solid State Chem.* **1990**, *84*, 138.
7. Coppens, P.; Eibschütz, M. *Acta Cryst.* **1965**, *19*, 524.
8. Hornreich, R. M.; Komet, Y.; Yaeger, I. *J. Magnetism* **1973**, *4*, 313.
9. Parras, M.; Fournes, L.; Grenier, J.-C.; Pouchard, M.; Vallet, M.; Calbet, J. M.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 261.
10. Grenier, J.-C.; Wattiaux, A.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P.; Parras, M.; Vallet, M.; Calbet, J.; Alario-Franco, M. A. *J. Solid State Chem.* **1989**, *80*, 6.
11. Parras, M.; Vallet, M.; Alario-Franco, M. A.; Grenier, J. C.; Hagenmuller, P. *Mat. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1413.
12. Gibb, T. C.; Matsuo, M. *J. Solid State Chem.* **1989**, *81*, 83.
13. Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Lightfoot, P.; Matsuo, M. *J. Solid State Chem.* **1990**, *85*, 38.
14. Roh, K. S.; Ryu, K. H.; Yo, C. H. *J. Mater. Sci.* **1994**, (in press).