

La solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$

PATRICK MAESTRO, GERARD DEMAZEAU, ET MICHEL POUCHARD

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de BORDEAUX I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex, France.

Received March 27, 1981; in final form June 15, 1981

A new solid solution $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) has been prepared using oxidizing agents under pressure. The magnetic study shows the importance of the spin-orbit coupling and the weakening of the ferromagnetic interactions with increasing iridium content.

Le dioxyde de chrome, l'un des rares oxydes ferromagnétiques à température ambiante, a fait l'objet de nombreux travaux du fait de ses applications en tant que matériau pour l'enregistrement magnétique (1-5). De structure rutile, ($a = 4,421 \text{ \AA}$, $c = 2,916 \text{ \AA}$), il est métastable à pression ordinaire. Etant donné l'intérêt de ses propriétés magnétiques quelques solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ont été antérieurement étudiées (6-13). Nous avons nous-mêmes récemment porté notre attention sur la substitution du chrome +IV par un cation de configuration électronique anisotrope tel que le rhodium +IV ($t_{2g}^2 e_g^0: {}^2T_{2g}$) au sein de la maille rutile de CrO_2 (14). Cette étude nous a conduits à la mise au point d'un nouveau matériau de formule $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$ susceptible d'applications pour l'enregistrement magnétique (15).

Afin d'accroître l'anisotropie magnéto-cristalline du dioxyde de chrome, il était particulièrement opportun de faire appel pour la substitution à des cations dont la constante de couplage spin-orbite était importante. Notre choix s'est tout naturellement porté sur l'iridium, élément homologue du rhodium, mais comportant une

constante de couplage ζ beaucoup plus élevée (5000 cm^{-1} environ au lieu de 1570 au degré d'oxydation +IV) (16).

Amemiya *et al.* avaient signalé l'emploi de composés de l'iridium lors de la synthèse hydrothermale de CrO_2 à partir de CrO_3 (17). Etant donné la solubilité de CrO_3 (17), la préparation du dioxyde dépendait des conditions de germination et de croissance de microcristallites au sein de la solution aqueuse. Les auteurs attribuaient uniquement un rôle de modérateur de croissance à l'iridium sans qu'apparaisse de substitution au sein de la maille de CrO_2 (18, 19).

Dans une étude générale consacrée aux dopants de CrO_2 , Shannon *et al.* (20) avaient mentionné cependant l'apparition de faibles quantités d'iridium (2-5 mole%) dans le réseau rutile, le champ coercitif observé était nettement inférieur toutefois à celui de CrO_2 pur obtenu dans les mêmes conditions expérimentales ($H_c \approx 240 \text{ Oe}$ pour $x \approx 0.04$ au lieu de 380 Oe).

I. Préparation et dosage

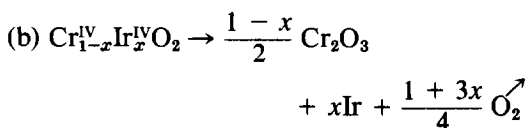
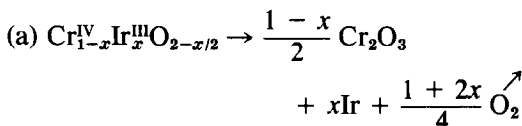
Les divers termes de la solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ ont été obtenus par oxydation

sous pression d'oxygène d'un mélange de sesquioxyde de chrome et de chlorure d'iridium IrCl_3 en proportions voulues. La pression d'oxygène nécessaire à la stabilisation du chrome +IV et de l'iridium +IV était obtenue par décomposition hydrothermale d'acide perchlorique dilué (HClO_4 N/3) (21). Les conditions expérimentales sont voisines de celles utilisées pour la préparation de $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$ ($400^\circ\text{C} < t < 580^\circ\text{C}$, $2 \text{ kbar} < P < 3 \text{ kbar}$ et recuit à 500°C et 40 kbar en présence de KClO_3) (14).

Après fusion alcaline oxydante (K_2CO_3 + Na_2CO_3) ($700 < t < 800^\circ\text{C}$), seul le chrome passe en solution sous forme d'ions chromate. Un contrôle radiocristallographique montre que le résidu insoluble est constitué d'iridium métallique. Un dosage d'oxydo-réduction du chrome +VI permet donc de déterminer la concentration en chrome pour chaque composition.

La valeur du taux de substitution x a été vérifiée à la microsonde électronique sur les échantillons obtenus, IrCl_3 étant pris comme témoin. Elle ne diffère pas, aux erreurs expérimentales près, de celle qu'on peut déduire par dosage de chrome d'une composition nominale $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$.

Vu la faible masse atomique de l'oxygène, il importait cependant d'en vérifier le taux exact présent. Les degrés d'oxydation usuels de l'iridium étant +III et +IV, une étude thermogravimétrique à 1100°C a permis pour diverses valeurs de x de relier la perte de masse observée à la variable x dans les deux hypothèses:



L'examen du Tableau I permet de rejeter

TABLEAU I

DOSAGE THERMOGRAVIMÉTRIQUE POUR DIFFÉRENTES COMPOSITIONS DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$

Masse éch. (mg)	x nominal	Δm_{exp} ($\pm 0.1 \text{ mg}$)	Δm_{calc} (b)	Δm_{calc} (a)
65,3	0,1	7,1	6,93	6,45
52,7	0,2	6,0	6,02	5,34
58,2	0,3	6,9	7,02	6,02
47,4	0,4	5,9	5,95	4,99
53	0,5	6,8	6,88	5,65
60,2	0,6	7,9	8,02	6,49
63,8	0,7	8,8	8,69	6,94
52,3	0,8	7,2	7,25	5,73
68	0,9	9,5	9,58	7,5

complètement l'hypothèse (a) correspondant à la présence d'iridium +III.

II. Etude radiocristallographique

Les diffractogrammes des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ caractérisent une structure rutile. Nous les avons indexés par isotypie. Malgré la différence de taille du chrome +IV ($r \approx 0,55 \text{ \AA}$) et de l'iridium +IV ($r = 0,625 \text{ \AA}$) (22, 23), nous n'avons pu mettre en évidence une éventuelle distorsion de la maille quadratique ou l'existence d'une maille multiple.

L'évolution des paramètres a et c de la maille rutile ainsi que celle du rapport c/a sont données à la Fig. 1. L'accroissement des paramètres avec x s'explique par l'augmentation de la taille moyenne du cation. S'ils suivent approximativement une loi de Vegard pour $0 < x \leq 0,2$, leurs valeurs sont en revanche nettement supérieures pour $x > 0,2$. Le même comportement est observé pour c/a .

III. Propriétés Magnétiques

a. Résultats expérimentaux

La Fig. 2 représente l'évolution de l'aimantation en fonction du champ à $4,2 \text{ K}$ pour diverses compositions. On constate

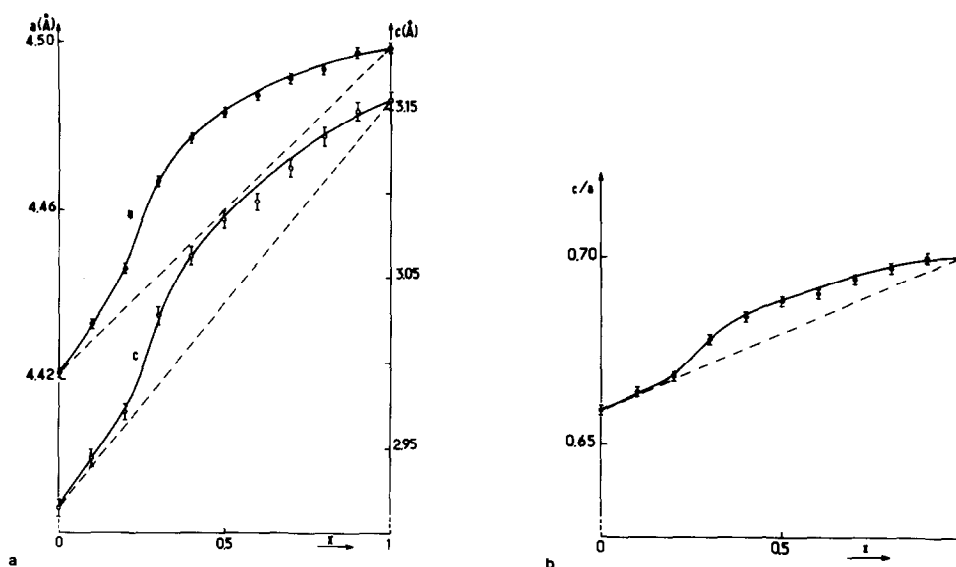


FIG. 1. Variation avec x des paramètres a et c (a) et de c/a (b) pour la solution $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$.

que même pour une valeur déjà élevée du champ appliqué ($H \approx 20$ kOe) on n'atteint pas la saturation, ce qui empêche toute détermination de l'aimantation à saturation σ_s .

La Fig. 3 donne la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire corrigée du diamagnétisme des ions pour diverses compositions.

Les valeurs de la température de Curie extrapolées à partir des données para-

magnétiques de la Fig. 3 figurent au Tableau II (T_C diminue quand x augmente). Au delà de $x \approx 0,4$ la détermination de T_C devient très imprécise, l'existence d'un ordre ferromagnétique étant même très improbable dès $x \approx 0,30$ si l'on examine la courbe $\sigma_x = f(H)$ de la Fig. 2.

b. Rappel des propriétés des dioxydes de chrome et d'iridium

Les propriétés du dioxyde de chrome

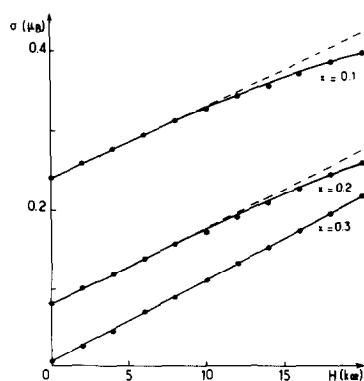


FIG. 2. Variation de l'aimantation avec le champ à 4,2K pour diverses compositions de la solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$.

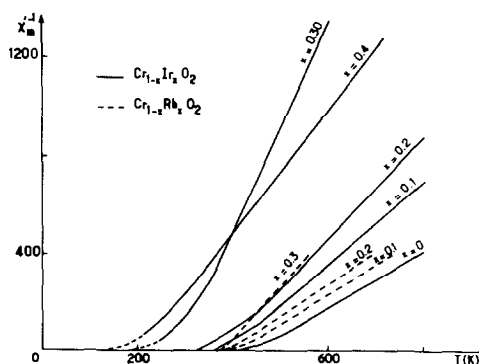


FIG. 3. Variation de l'inverse de la susceptibilité molaire (corrigée des susceptibilités diamagnétiques) avec la température pour les phases $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$. Comparaison avec $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$.

TABLEAU II
VARIATION AVEC x DES TEMPÉRATURES DE CURIE
DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ ET $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$

x	T_c (K)	
	$\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$	$\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$
0	398	398
0,1	350	385
0,2	310	380
0,3	(210)	370

explicitées précédemment par Goodenough (24) ont été décrites lors de l'étude de la solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$ (14). On note la présence d'un électron localisé dans une orbitale t_{1g} dans la direction de l'axe c (Fig. 4) et un électron délocalisé dans une bande π^* à demi-remplie. Les couplages au sein de cette bande ($n_i = \frac{1}{2}$) sont ferromagnétiques conformément au diagramme de phases (énergie de transfert b —nombre d'électrons par orbitale d doublement dégénérée) proposé par Goodenough (24). Ils tendent en outre à polariser ferromagnétiquement les électrons localisés en d_{xy} , bien que les couplages entre ceux-ci devraient être antiferromagnétiques. Un accroissement anormal du paramètre c apparaît en dessous de la température de Curie de manière à minimiser cette tendance à l'antiferromagnétisme.

Dans IrO_2 l'iridium +IV comporte, du

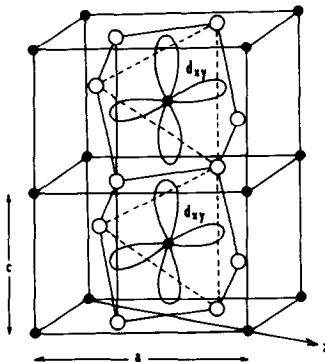


FIG. 4. Structure rutile de CrO_2 .

fait de la forte valeur du champ cristallin, une configuration électronique à spin faible ($t_{2g}^2 e_g^0$). Comme dans le cas de RhO_2 , la valeur élevée du rapport c/a ($c/a = 0.709$) peut s'expliquer par la répulsion entre les deux électrons localisés dans les orbitales d_{xy} que stabilise toutefois un léger aplatissement de l'octaèdre MO_6 . Les autres électrons sont alors délocalisés au sein d'une bande π^* aux $\frac{3}{4}$ remplie.

c. Discussion

1. Etude des interactions ferromagnétiques au sein de $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$

Dans le domaine de composition voisin de CrO_2 la présence d'iridium induit, comme dans le cas du rhodium au sein de $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$, une compression le long de l'axe c des octaèdres oxygénés des deux atomes de chrome +IV situés de part et d'autre. Ce phénomène devrait être d'autant plus sensible que la taille de l'ion inséré est plus importante ici ($r_{\text{Ir}^{+IV}} \approx 0.625$ Å, $r_{\text{Rh}^{+IV}} \approx 0.60$ Å) (22, 23). Cette compression conduit pour ces atomes de chrome +IV à une configuration $\pi^*_{\alpha}{}^2 d_{xy}^0$ (Fig. 5B). L'accroissement du nombre de chromes +IV localement perturbés par la présence d'iridium équivaut en fait à une élévation progressive du niveau de Fermi de la bande π^*_{α} du chrome +IV du réseau (Fig. 5C). Ce niveau est naturellement susceptible d'évoluer diversement avec le taux et la nature du métal M introduit.

Pour de faibles teneurs en M ($x < 0,1$ par

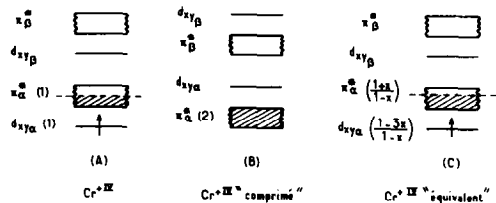


FIG. 5. Configurations électroniques du chrome +IV au sein de CrO_2 et de $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ (si on considère $(1-x)$ Cr + IV, $2x$ ont un voisin Ir selon c , $(1-3x)$ Cr + IV n'ont que des chromes voisins.

exemple) la distance importante entre atomes M conduit à des niveaux localisés au sein de ces cations (Rh^{4+} , Ir^{4+}).

Dans la bande π_α^* , le nombre n_l d'électrons par atome de chrome IV et par orbitale d est donné par l'expression:

$$n_l = \frac{1+x}{2(1-x)}$$

dans l'approximation d'une symétrie ponctuelle D_{4h} entraînant la double dégénérescence des orbitales d_{zx} et d_{yz} .

L'examen du diagramme de Goodenough ($b - n_l$) (24) montre bien que le point représentant la phase $\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ doit se déplacer du segment où se situe l'oxyde CrO_2 de départ ($n_l = \frac{1}{2}$) vers des valeurs de n_l supérieures à $\frac{1}{2}$. Il s'en suit que le point représentatif de la solution solide se déplace dans une région de ferromagnétisme à moment réduit. La diminution de T_C , relativement brutale aux faibles valeurs de x , est en parfait accord avec cette hypothèse.

Pour des taux en métal M plus importants, la formation d'une bande π_{M-O}^* est d'autant plus sensible que l'extension des orbitales d est plus importante ($5d > 4d$).

L'égalisation des niveaux de Fermi pour les électrons collectifs de Cr et de M conduit logiquement à un transfert électronique du chrome (bande π_α^*) vers M (bande π_β^*) si cette dernière est plus stable. Tel devrait être en particulier le cas du rhodium pour lequel le transfert $\text{Cr} + \text{IV} + \text{Rh} + \text{IV} \rightarrow \text{Cr} + \text{V} + \text{Rh} + \text{III}$ a bien été observé précédemment par mesures de susceptibilités magnétiques à haute température (14). En revanche, dans le cas de l'iridium, on peut prévoir, sur la base d'une comparaison des potentiels standards d'électrode en milieu basique ($E_{\text{RhO}_2/\text{RH}_2\text{O}_3}^\circ = 0,9\text{V} > E_{\text{IrO}_2/\text{Ir}_2\text{O}_3}^\circ = 0,1\text{V}$ (29) entraînant $E_F(\text{Ir}) > E_F(\text{Rh})$, une stabilité moins importante des orbitales $5d$ de l'iridium, limitant fortement un tel transfert d'électrons.

La Fig. 6 schématise l'évolution de la structure de bandes pour les deux do-

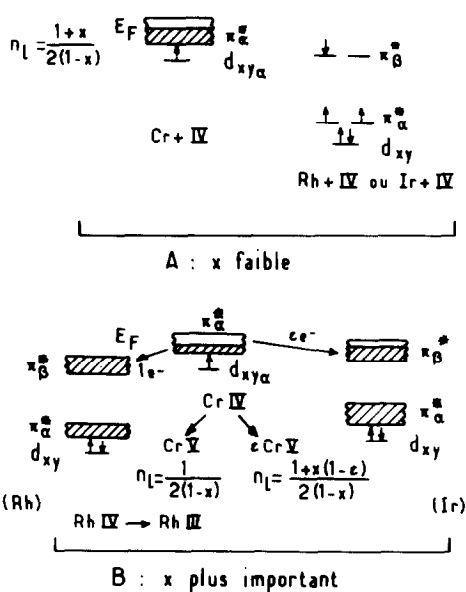


FIG. 6. Evolution avec x de la structure de bandes idéalisée pour les solutions solides.

maines de composition. Elle suggère que l'atténuation du ferromagnétisme avec x doit être beaucoup plus marquée pour l'iridium que pour le rhodium ($|n_l(\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2) > n_l(\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2)|$) (Fig. 6, Ref. (24)). C'est d'ailleurs ce qu'indiquent les propriétés magnétiques mesurées (Tableau II). Une telle évolution du comportement magnétique découle également du nombre plus important de couplages anti-ferromagnétiques pour $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ (14).

2. Evolution de l'aimantation

Le Tableau III donne l'évolution de la constante de couplage spin-orbite pour les divers degrés d'oxydation du rhodium et de l'iridium.

Du fait de l'importance de ζ pour l'iridium +IV, et du caractère antiferromagnétique des couplages entre chromes et iridiums voisins, les moments magnétiques ont de moins en moins tendance à s'aligner dans le sens du champ quand x augmente. Ce phénomène entraverait la saturation et expliquerait l'allure de $\sigma_x = f(H)$ observée à la Fig. 2.

TABLEAU III
VALEURS DU COUPLAGE SPIN-ORbite POUR
LE RHODIUM ET L'IRIDIUM AUX DEGRÉS
D'OXYDATION USUELS

	ζ (cm^{-1})	Réf.
Rh(+III)	1360	(25)
Rh(+IV)	1570	(25)
Ir(+III)	2000	(26)
Ir(+IV)	5000	(16)
Ir(+V)	7485	(27)

La possibilité de formation de phases ferromagnétiques à moment résultant réduit ou à structure spirale conformément au diagramme de Goodenough (24) est en plein accord également avec l'absence de saturation observée.

3. Evolution de la susceptibilité magnétique

La Fig. 3 met en évidence des valeurs anormalement faibles tant des constantes de Curie que de la susceptibilité magnétique pour des diverses compositions étudiées.

Lors de travaux antérieurs Goodenough, Mott, Pouchard, Demazeau, et Hagenmuller avaient expliqué la différence de comportement magnétique des oxydes LaNiO_3 et LaCuO_3 caractérisés par un fort paramagnétisme de Pauli, par la nature des corrélations électroniques. La susceptibilité de LaCuO_3 ($3d^9$) est plus faible que celle de LaNiO_3 ($3d^7$) et sa variation thermique plus importante. Si les corrélations sont ferromagnétiques entre orbitales σ^* au quart-remplies du nickel +III, en revanche elles sont antiferromagnétiques entre orbitales σ^* à demi-remplies du cuivre +III. Les auteurs en déduisaient que la diminution des corrélations ferromagnétiques au sein d'une bande de conduction se traduisait notamment par un affaiblissement de la susceptibilité.

Par rapport à CrO_2 l'affaiblissement des

corrélations ferromagnétiques dans la bande π_α^* est moindre pour $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$ que pour $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$. Il en résulte que la susceptibilité magnétique doit être plus faible dans la solution solide à l'iridium que dans celle au rhodium pour une même valeur de x et à même température, caractéristique clairement visible à la Fig. 3.

IV. Propriétés électriques

La variation thermique du logarithme de la conductivité électrique pour les diverses compositions, déterminée entre 77 et 300K par la méthode des quatre pointes sur poudres comprimées, est donnée à la Fig. 7. On constate que le comportement thermique de la conductivité des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ est voisin de celui d'un métal. Les valeurs de σ sont plus élevées que celles observées pour $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$.

Lorsque x est faible, chaque atome d'iridium présent dans le réseau est entouré de 10 atomes de chrome (Fig. 8). La probabilité pour que deux atomes d'iridium soient voisins augmente naturellement avec x . Il est quatre fois plus probable que les

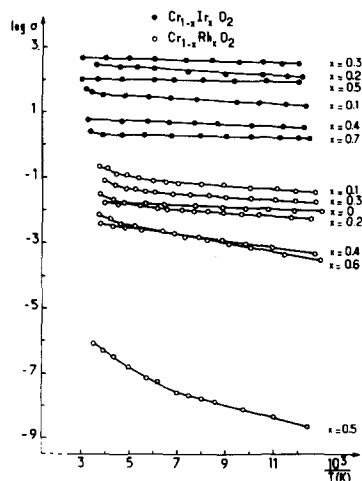


FIG. 7. Variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses valeurs de x pour les phases $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ et $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$.

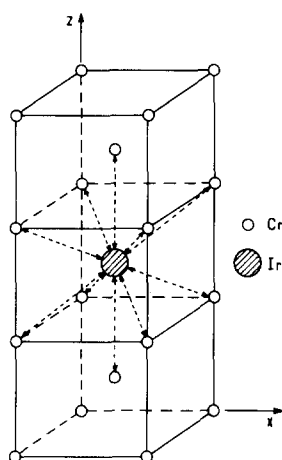


FIG. 8. Environnement de l'iridium par le chrome dans les solutions solides diluées $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$.

interactions entre iridiens voisins résultent alors d'un recouvrement entre bandes π^* que d'un recouvrement entre orbitales d_{xy} . Etant donné l'extension importante des orbitales $5d$ de l'iridium, la formation d'orbitales iridium-oxygène devra conduire à un accroissement notable de la conductivité pour $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ lorsque $x > 0,1$. L'augmentation de la conductivité sera plus importante pour une même valeur de x que celle observée pour $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$, puisque les orbitales $4d$ du rhodium ont une plus faible extension en accord avec les résultats expérimentaux.

V. Conclusions

L'étude de la solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ a montré l'influence sur les propriétés magnétiques d'une part de l'anisotropie de la configuration électronique de l'iridium $+IV$ ($t_{2g}^5 e_g^0 \cdot 2T_{2g}$) d'autre part de l'importance du couplage spin-orbite. Une comparaison avec la solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$ a permis de souligner le rôle particulièrement important de ce dernier facteur. L'anisotropie magnétocristalline est donc renforcée au sein de $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ et on peut prévoir un accroissement du champ

coercitif dans le domaine de composition où le matériau est ferromagnétique ($x < 0,3$).

Il est donc possible d'envisager, pour de faibles taux d'iridium, l'utilisation de $\text{Cr}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ comme composant pour l'enregistrement magnétique.

Remerciements

Les auteurs remercient la DGRST et l'ANVAR pour leur soutien dans la mise au point de matériaux pour l'enregistrement magnétique ainsi que la Société Rhône-Poulenc pour une bourse thèse (P.M.).

Références

1. F. J. DARNELL, *J. Appl. Phys.* **32**(7), 1269 (1961).
2. D. E. SPELIOTIS, *IEEE Trans. Magn.* **4**(3), 553 (1968).
3. A. A. VAN DER GIESSEN, *Rev. Phys. Appl.* **9**, 869 (1974).
4. G. BATE, *IEEE Trans. Magn.* **14**(4), 136 (1978).
5. A. R. CORRADI, *IEEE Trans. Magn.* **14**(5), 655 (1978).
6. B. KUBOTA, T. NISHIKAWA, ET A. YANASE, *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 2340 (1961).
7. K. SIRATORI ET S. IIDA, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 210 (1960).
8. R. DRUILHE, G. VILLERS ET P. GIBART, Séminaire de Chimie de l'Etat Solide, CDU et SEDES, **1**, 161 (1966-67).
9. G. VILLERS, P. GIBART, R. DRUILHE, ET P. BURLET, *J. Appl. Phys.* **39**(2), 590 (1968).
10. B. L. CHAMBERLAND, W. H. CLOUD, ET C. G. FREDERICK, *J. Solid State Chem.* **8**, 238 (1973).
11. E. HIROTA, T. MIHARA, T. KAWAMATA, ET M. ASANUMA, *Japan J. Appl. Phys.* **9**(6), 647 (1970).
12. A. SUNDHOLM, S. ANDERSSON, A. MAGNELI, ET B. O. MARINDER, *Acta Chem. Scand.* **12**(6), 1343 (1958).
13. K. YABUTA, N. KINOMURA, S. SHIMADA, F. KANAMARU, ET M. KOIZUMI, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1335 (1978).
14. G. DEMAZEAU, P. MAESTRO, TH. PLANTE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 1139 (1980).
15. G. DEMAZEAU, P. MAESTRO, TH. PLANTE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **14**, 121 (1979).
16. B. N. FIGGIS, "Introduction to Ligand Field." Wiley, New York (1966).

17. M. AMEMIYA, S. ASADA, ET Y. ICHINOSE, *J. Canad. Ceram. Soc.* **42**, 45 (1973).
18. B. KUBOTA, T. NISHIKAWA, A. YANASE, T. MIHARA, ET S. IIDA, *J. Amer. Ceram. Soc.* **46**(11), 550 (1963).
19. T. KAWAMATA, E. HIROTA, T. MIHARA, ET Y. TERADA, *Japan. J. Appl. Phys.* **12**, 1737 (1973).
20. R. D. SHANNON, B. L. CHAMBERLAND, ET C. G. FREDERICK, *J. Phys. Soc. Japan*, **31**(6), 1650 (1971).
21. G. DEMAZEAU, P. MAESTRO, TH. PLANTE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **3**, 353 (1978).
22. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
23. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
24. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes des métaux de transition", p. 70. Monographies de Chimie Minérale Gauthier-Villars, Paris (1973).
25. T. M. DUNN, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1441 (1961).
26. J. OWEN, *Faraday Soc. Disc.* **26**, 174 (1958).
27. K. HAYASHI, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **15**(4), 461 (1980).
28. J. B. GOODENOUGH, N. F. MOTT, M. POUCHARD, G. DEMAZEAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **8**, 647 (1973).
29. W. J. LATIMER, "Oxidation potentials." Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1952).