

Sur de Nouveaux Ferrites Oxyfluorés d'Yttrium ou de Gadolinium à Structure Grenat

A. MORELL, B. TANGUY, F. MENIL, ET J. PORTIER

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33 405-Talence, France

Received February 27, 1973

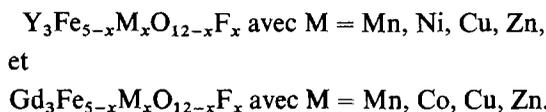
Les grenats oxyfluorés $Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ et $Gd_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = \text{élément } 3d$) résultent d'une substitution partielle des ions O^{2-} par des ions F^- dans les composés $Y_3Fe_5O_{12}$ et $Gd_3Fe_5O_{12}$. La compensation de charge cationique s'effectue par remplacement des ions Fe^{3+} par des ions divalents Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} . Le site occupé par certains de ces ions (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) est déterminé par mesures d'aimantation ou effet Mössbauer.

The oxyfluoride garnets of formula $Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ and $Gd_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = 3d$ transition element) result from partial substitution of O^{2-} by F^- in $Y_3Fe_5O_{12}$ and $Gd_3Fe_5O_{12}$ oxides. The cationic charge compensation is obtained by replacing the Fe^{3+} ions by divalent ions as Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} or Zn^{2+} ions. The site occupied by some of these ions (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) is determined by magnetic or Mössbauer measurements.

Depuis la découverte des ferrites à structure grenat par Bertaut et Forrat (1) de très nombreuses recherches leur ont été consacrées. Elles portent généralement sur des phases purement oxygénées. Les travaux relatifs aux ferrites grenats oxyfluorés sont peu nombreux en revanche. Les premiers datent des travaux d'Ichinose et de Kurihara relatifs aux phases $Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12-x}F_x$ (2) et $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = V, Sb$) (3). Quelques années plus tard Francillon, Lories et Villers ont étudié les phases $Ln_{3-x}Ca_xFe_5O_{12-x}F_x$ ($Ln = Sm, Gd, Dy, Er, Yb$) (4). Dans ces grenats, la diminution de charge anionique due au remplacement de l'oxygène par le fluor est compensée soit par la substitution du calcium à la terre rare dans les sites dodécaédriques, soit par la substitution couplée: $3Y^{3+} + Fe^{3+} + (O^{2-}) = 3Ca^{2+} + M^{5+} + (F^-)$ dans deux types de sites cationiques différents.

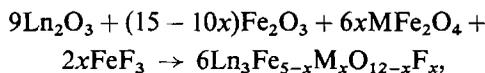
Récemment les grenats oxyfluorés $Y_3Fe_{5-x}O_{12-x}F_x$ et $Gd_3Fe_{5-x}O_{12-x}F_x$ ont été préparés et étudiés au laboratoire (5, 6). Pour la première fois, la compensation de charge cationique ne porte plus sur la terre rare, mais s'obtient exclusivement par remplacement du fer trivalent par des ions Fe^{2+} en sites tétraédriques.

Il nous a semblé intéressant d'étendre ces études en réalisant la compensation de charge par d'autres ions divalents. Ces substitutions nous ont conduit à deux familles de grenats oxyfluorés de formules générales:



Mode d'obtention

Le schéma réactionnel utilisé est le suivant:



avec $Ln = Y$ ou Gd et $M = Mn, Co, Ni, Cu$ ou Zn . Les oxydes d'yttrium, de gadolinium et de fer étaient des produits commerciaux titrant 99.5% en Y_2O_3 , Gd_2O_3 et Fe_2O_3 . Les spinelles MFe_2O_4 étaient préparés par voie aqueuse afin d'accroître leur réactivité; l'eau d'absorption était éliminée par traitement sous vide jusqu'à 200°C. Le fluorure FeF_3 était obtenu par action à 200°C pendant 24 hr du gaz fluorhydrique sur le chlorure

ferrique anhydre fraîchement sublimé sous vide, il titrait 99.5% en FeF_3 .

Les mélanges étaient préparés par broyage sous atmosphère anhydre des oxydes et du fluorure en proportions stoechiométriques. Ils étaient alors placés dans des tubes de platine et dégazés sous vide à 200°C environ. Ces tubes étaient scellés sous atmosphère d'argon. Chaque échantillon ainsi préparé subissait trois traitements thermiques :

un préchauffage à 700°C pendant 15 hr.

une chauffe de 15 hr à une température qui dépendait de la substitution envisagée, elle était comprise entre 1200 et 1350°C . Cette chauffe était suivie d'une trempe à l'air; elle était répétée jusqu'à obtention d'une phase unique, le produit de réaction étant longuement broyé entre chaque traitement thermique.

un recuit à 1000°C pendant 15 hr suivi d'un refroidissement de $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ jusqu'à 600°C . L'échantillon était maintenu à cette température pendant 24 hr, puis trempé à l'air. Ce traitement thermique avait pour but de stabiliser les ions dans leurs sites préférentiels.

Les tubes de platine étaient pesés avant et après chaque traitement thermique de façon à vérifier que le fluorure ne s'était ni hydrolysé ni volatilisé après une éventuelle déchirure du tube.

Etude Radiocristallographique

Cette étude a été réalisée à l'aide d'une chambre photographique Debye-Scherrer. Le rayonnement utilisé est la raie K_α du fer.

Les spectres obtenus caractérisent la formation d'une phase unique de structure grenat pour les valeurs de x rassemblées au Tableau I.

Les méthodes de préparation mises en œuvre n'ont pas permis la substitution de Fe^{3+} par Mg^{2+} et Co^{2+} dans le cas de l'yttrium ni par Mg^{2+} et Ni^{2+} dans celui de gadolinium.

TABLEAU I

LIMITES DE SUBSTITUTION DES PHASES
 $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ET $\text{Gd}_3\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$

M	$\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$	$\text{Gd}_3\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$
Mg	$x = 0$	$x = 0$
Mn	$0 \leq x \leq 0.40$	$0 \leq x \leq 0.50$
Co	$x = 0$	$0 \leq x \leq 0.40$
Ni	$0 \leq x \leq 0.50$	$x = 0$
Cu	$0 \leq x \leq 0.75$	$0 \leq x \leq 0.75$
Zn	$0 \leq x \leq 0.70$ (6)	$0 \leq x \leq 0.35$

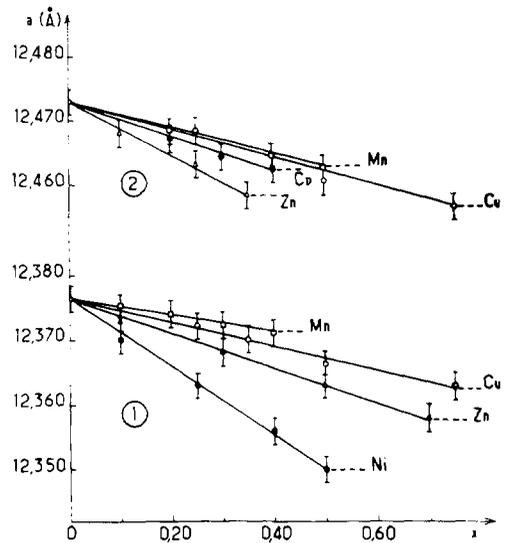


FIG. 1. Variation du paramètre des phases (1) $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($M = \text{Mn, Ni, Cu, Zn}$); (2) $\text{Gd}_3\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($M = \text{Mn, Co, Cu, Zn}$).

La variation du paramètre en fonction de x confirme les limites de composition observées (Fig. 1). Dans chaque cas le paramètre décroît faiblement, bien que la substitution corresponde au remplacement d'ions Fe^{3+} par des cations de plus grande taille. Une telle évolution a également été observée par Ichinose et Kurihara dans les grenats $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ (2), ainsi que dans les phases $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ et $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ que nous avons étudiées précédemment (5, 6). Elle résulte très certainement de l'influence prédominante de la substitution oxygène-fluor.

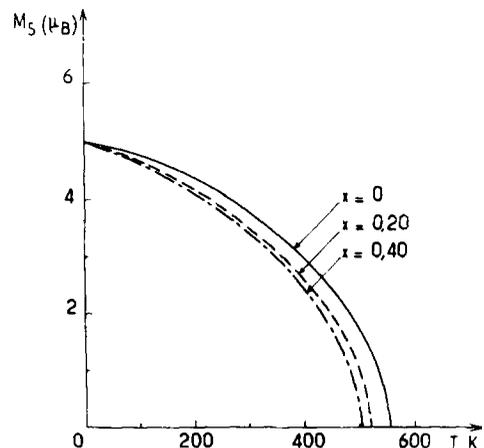


FIG. 2. Variation thermique de l'aimantation spontanée de $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$.

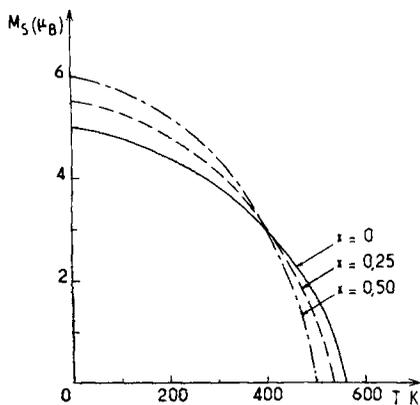


FIG. 3. Variation thermique de l'aimantation spontanée de $Y_3Fe_{5-x}Ni_xO_{12-x}F_x$.

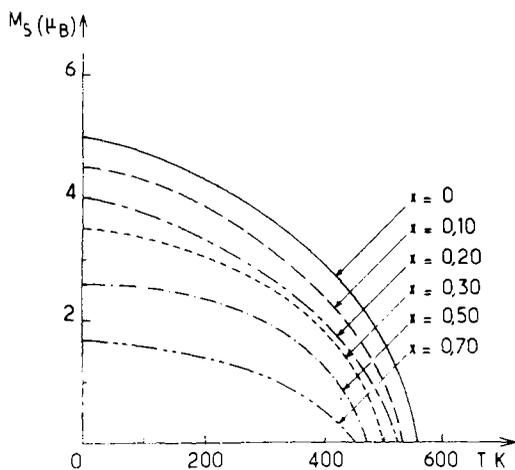


FIG. 4. Variation thermique de l'aimantation spontanée de $Y_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$.

Etude Magnétique

L'étude magnétique des grenats oxyfluorés correspondant à la substitution d'ions Fe^{3+} par Mn^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} nous a semblé particulièrement intéressante. D'une part en effet l'ion Mn^{2+}

est isoélectronique de Fe^{3+} , d'autre part les ions Ni^{2+} et Zn^{2+} ont une tendance marquée à occuper des sites cristallographiques différents: Ni^{2+} ($3d^8$) est fortement stabilisé en site octaédrique par le champ cristallin et l'ion Zn^{2+} ($3d^{10}$) occupe généralement les sites tétraédriques (hybridation sp^3).

Les mesures d'aimantation ont été effectuées de 4.2 à 600 K pour des champs variant de 0 à 21 000 Oe à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner.

Les phases $Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = Mn, Ni, Zn$)

Les Figs. 2, 3 et 4 donnent la variation thermique de l'aimantation spontanée M_s de divers échantillons appartenant aux séries $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12-x}F_x$, $Y_3Fe_{5-x}Ni_xO_{12-x}F_x$ et $Y_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$.

Le Tableau II rassemble pour différentes compositions la valeur $M_{s(0)}$ de l'aimantation à saturation extrapolée à 0 K. On note que dans la série relative à l'ion Mn^{2+} , $M_{s(0)}$ prend une valeur constante égale à celle du grenat oxygéné, et ce quel que soit x . Lors de la substitution par Ni^{2+} , $M_{s(0)}$ augmente avec x , alors que lors du remplacement par Zn^{2+} $M_{s(0)}$ diminue régulièrement lorsque x croît.

L'interprétation de ces résultats se déduit de celle proposée par Neel (7) pour les ferrites oxygénés. Sous l'effet d'une interaction d'échange fortement négative entre les ions en sites (a) et (d), les moments correspondants ont tendance à s'ordonner antiparallèlement. Les moments à saturation absolue des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} étant tous deux égaux à $5 \mu_B$, la substitution d'un ion par l'autre ne modifie pas $M_{s(0)}$ quel que soit le site occupé par Mn^{2+} .

Dans le cas de l'ion Ni^{2+} à spin élevé pour lequel le moment à saturation absolue est généralement de $2.2 \mu_B$, la valeur de l'aimantation à saturation absolue $M_{s(0)}$ s'exprime pour le grenat oxyfluoré par les relations suivantes:

TABLEAU II

VARIATION DE L'AIMANTATION À SATURATION ABSOLUE $M_{s(0)}$ EXPRIMÉE EN MAGNÉTONS DE BOHR ($\pm 0.2 \mu_B$) EN FONCTION DE LA COMPOSITION DANS LES PHASES $Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = Mn, Ni, Zn$)

$x:$	0	0.10	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.70
Mn	5.0	5.1	5.1		5.0	5.0		
Ni	5.0	5.2		5.5		5.8	6.0	
Zn	5.0	4.5	4.0		3.5		2.6	1.7

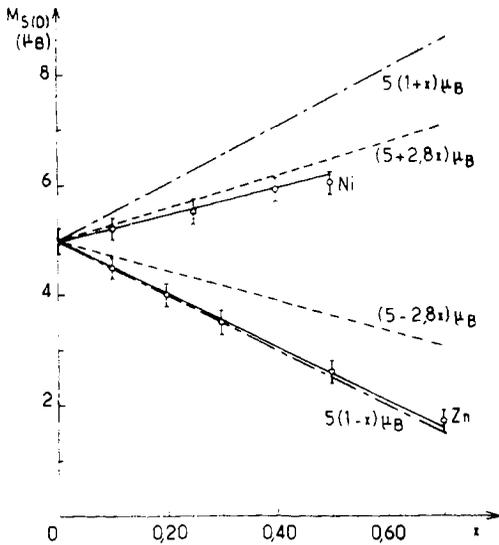


FIG. 5. Variation de l'aimantation à saturation absolue des phases $Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = Ni, Zn$).

$(5 - 2.8x)\mu_B$ si les ions Ni^{2+} vont dans les sites tétraédriques.

$(5 + 2.8x)\mu_B$ s'ils vont dans les sites octaédriques.

L'expérience montre donc que les ions Ni^{2+} se placent pratiquement tous dans les sites octaédriques, ainsi que le laissait prévoir l'influence du champ cristallin (Fig. 5).

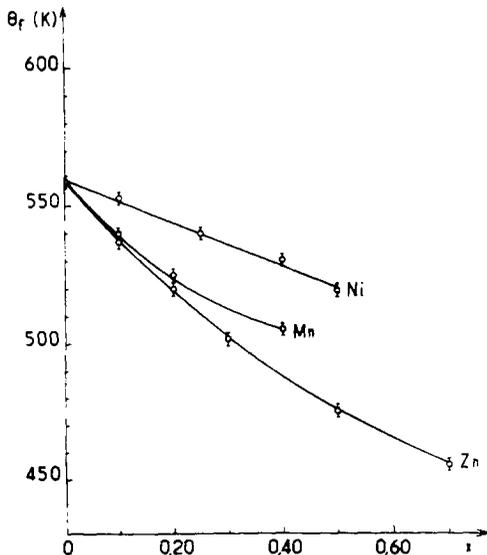


FIG. 6. Evolution de la température de Curie des phases $Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = Mn, Ni, Zn$).

Dans le cas de $Y_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$ le moment à saturation absolue s'exprime par:

$5(1 - x)\mu_B$ si les ions Zn^{2+} se placent dans les sites tétraédriques.

$5(1 + x)\mu_B$ s'ils sont en sites octaédriques. Les résultats expérimentaux montrent que les ions Zn^{2+} se placent effectivement dans les sites (d) de la structure grenat (Fig. 5).

La Fig. 6 donne l'évolution des températures de Curie θ_f en fonction de x . On note que dans tous les cas θ_f diminue quand le taux en fluor augmente. Une telle évolution avait déjà été observée pour la série $Y_3Fe_5O_{12-x}F_x$ (6). Elle est due de toute évidence soit à la diminution du nombre d'électrons célibataires ($Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$) soit au caractère ionique croissant des liaisons cation-oxygène. De plus le fluor est moins favorable que l'oxygène aux couplages par superéchange en raison de la plus grande localisation électronique qu'il impose. Une diminution de la température de Curie avait d'ailleurs été observée par Ichinose et Kurihara (2) pour les phases $Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12-x}F_x$ dans lesquelles le taux en fer trivalent n'est pas modifié.

Le fait que la température de Curie des phases $Y_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$ soit inférieure à celle des deux autres séries confirme notre interprétation: en effet l'ion Zn^{2+} est diamagnétique ($S = 0$), il ne peut qu'en résulter un affaiblissement global des interactions magnétiques.

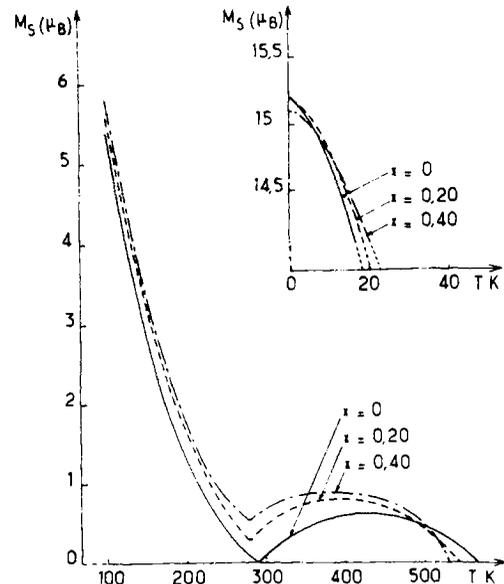


FIG. 7. Variation thermique de l'aimantation spontanée de $Gd_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12-x}F_x$.

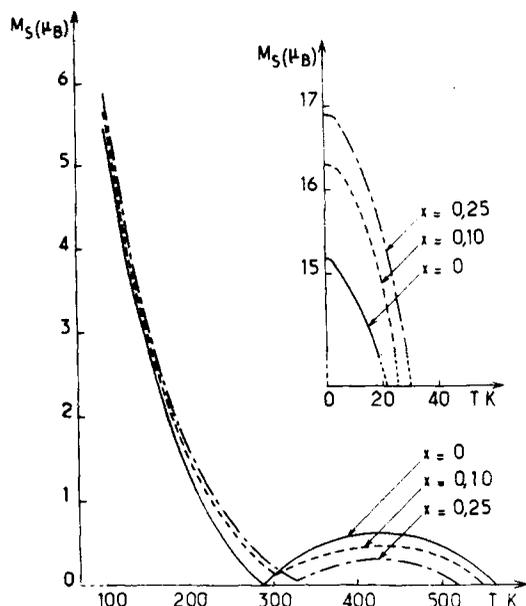


FIG. 8. Variation thermique de l'aimantation spontanée de $Gd_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$.

Cependant, pour une même valeur de x , la température de Curie des phases contenant le manganèse est inférieure à celle des phases relatives au nickel. Cette évolution peut s'expliquer par le fait que la liaison $Ni^{2+}-O$ est plus covalente que $Mn^{2+}-O$. Ce résultat est général: on sait que la température de Néel θ_N de l'oxyde NiO est supérieure à celle de MnO [$\theta_N(NiO) = 520$ K; $\theta_N(MnO) = 122$ K (8)].

Les Phases $Gd_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = Mn, Zn$)

Les Figs. 7 et 8 donnent les variations thermiques de l'aimantation spontanée M_s des deux grenats $Gd_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12-x}F_x$ et $Gd_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$ pour quelques valeurs de x . Les valeurs des aimantations à saturation absolue $M_{s(0)}$ sont rassemblées au Tableau III.

Dans le cas de $Gd_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$, les valeurs de $M_{s(0)}$ permettent de connaître la répartition des ions Zn^{2+} entre les sites octa-

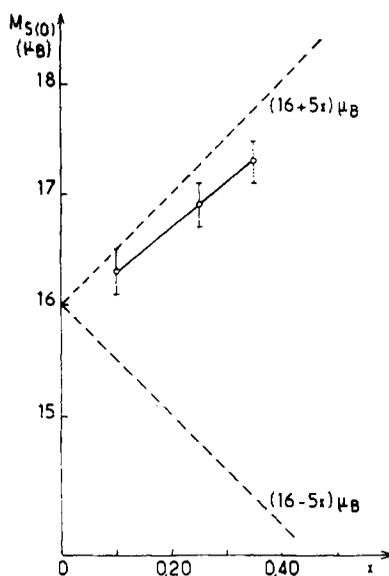


FIG. 9. Variation de l'aimantation à saturation absolue de $Gd_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$.

édriques et tétraédriques de la maille grenat. Les aimantations à saturation absolue des ions Gd^{3+} , Fe^{3+} et Zn^{2+} étant respectivement de 7, de 5 et de $0 \mu_B$:

$M_{s(0)} = (16 + 5x)\mu_B$ si la substitution de Fe^{3+} par Zn^{2+} a lieu en sites tétraédriques.

$M_{s(0)} = (16 - 5x)\mu_B$ si elle se fait au contraire dans les sites octaédriques.

L'expérience montre que les ions Zn^{2+} se placent, du moins pour l'essentiel, dans les sites tétraédriques (Fig. 9). Ce résultat confirme celui observé précédemment pour la phase $Y_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$.

La Fig. 10 donne l'évolution des température de Curie θ_f . On note, comme pour les phases yttriques, que θ_f diminue quand le taux en fluor augmente.

Le grenat de gadolinium se distingue de celui d'yttrium par l'existence d'une température de compensation θ_c . Dans les phases oxyfluorées

TABLEAU III

VARIATION DE L'AIMANTATION À SATURATION ABSOLUE $M_{s(0)}$ EXPRIMÉE EN $\mu_B (\pm 0.2 \mu_B)$ EN FONCTION DE LA COMPOSITION DANS LES PHASES $Gd_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = Mn, Zn$)

x :	0	0.10	0.20	0.25	0.35	0.40	0.50
Mn	15.2		15.2			15.1	15.1
Zn	15.2	16.3		16.9	17.3		

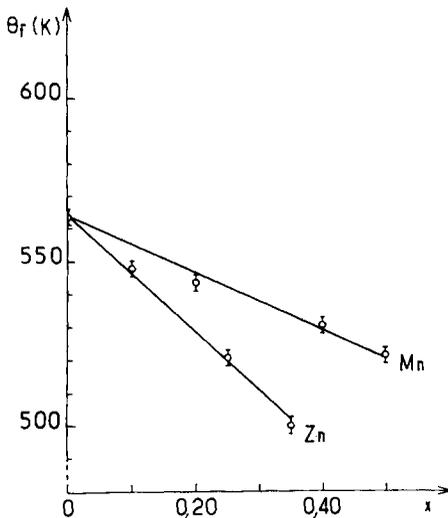


FIG. 10. Evolution de la température de Curie des phases $Gd_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = Mn, Zn$).

pendant l'aimantation spontanée ne s'annule pas quand l'aimantation rémanente change de signe. Un tel phénomène a déjà été constaté pour

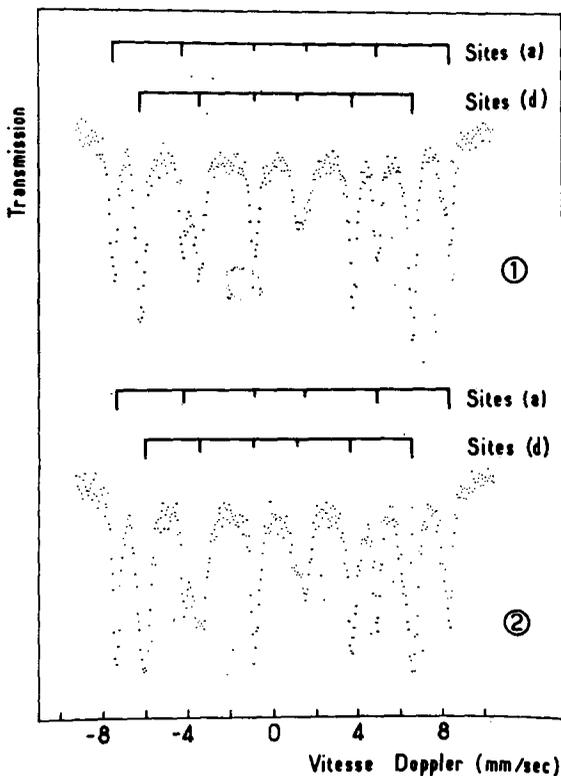


FIG. 11. Spectres Mössbauer de $Y_3Fe_5O_{12}$ (1) et de $Y_3Fe_{4.60}Mn_{0.40}O_{11.60}F_{0.40}$ (2).

$Gd_3Fe_5O_{12-x}F_x$ (5). Nous attribuons cette propriété, qui ne disparaît pas totalement malgré des traitements thermiques répétés, à l'existence de microdomaines comportant de légères fluctuations de composition.

La température de compensation de la phase $Gd_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12-x}F_x$ diminue très faiblement quand x croît ($\theta_c = 290$ K pour $x = 0$; $\theta_c = 276$ K pour $x = 0.50$). Par contre, dans le cas de $Gd_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$ θ_c croît de façon importante avec le taux en fluor ($\theta_c = 290$ K pour $x = 0$; $\theta_c = 345$ K pour $x = 0.35$). Ce dernier résultat s'explique si on remarque que la substitution oxygène-fluor ne modifie que très peu l'aimantation du sous-réseau de gadolinium, alors que le moment résultant des sous-réseaux (a) et (d) diminue considérablement par introduction de Zn^{2+} dans les sites prédominants (d).

Etude par Effet Mössbauer de $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12-x}F_x$

Nous avons déterminé la distribution du manganèse dans les grenats oxyfluorés par

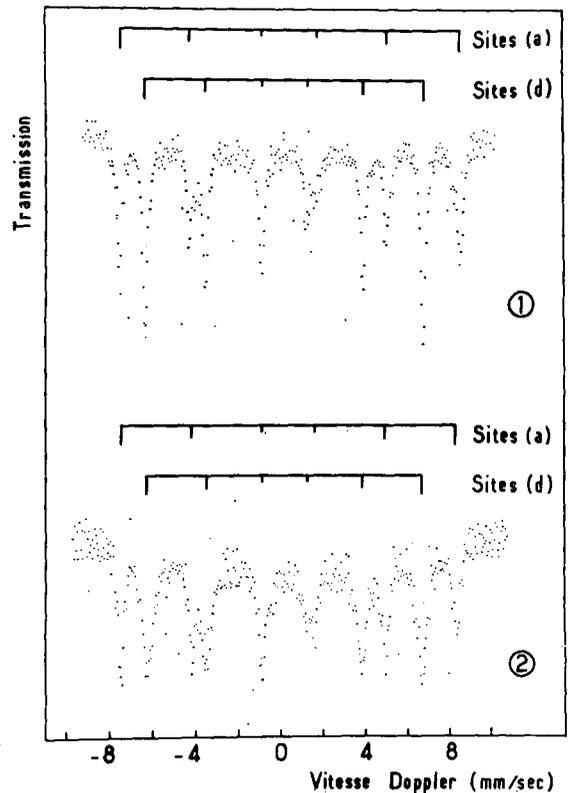


FIG. 12. Spectres Mössbauer de $Gd_3Fe_5O_{12}$ (1) et de $Gd_3Fe_{4.60}Mn_{0.40}O_{11.60}F_{0.40}$ (2).

résonance Mössbauer, puisque les méthodes magnétiques ne permettaient pas de résoudre ce problème de manière rigoureuse.

On sait qu'un composé magnétiquement ordonné contenant du fer dans un seul type de site conduit à un spectre Mössbauer à six raies. Si, comme dans le cas des grenats les ions Fe^{3+} occupent deux types de sites, le spectre Mössbauer comportera douze raies, six correspondant à l'environnement octaédrique, les six autres à l'environnement tétraédrique. Le rapport des aires de ces deux groupes de raies est proportionnel aux quantités d'ions Fe^{3+} occupant les deux types de sites.

Les Figs. 11 et 12 représentent les spectres Mössbauer des grenats $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{11.60}\text{F}_{0.40}$ d'une part et ceux de $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Gd}_3\text{Fe}_{4.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{11.60}\text{F}_{0.40}$ d'autre part. Le rapport des surfaces des raies correspondant aux ions Fe^{3+} en sites tétraédriques à celles relatives à Fe^{3+} en sites octaédriques subit un accroissement de $19 \pm 6\%$ quand x passe de 0 à 0.40 dans les deux grenats oxyfluorés d'yttrium et de gadolinium.

L'accroissement de ce rapport doit théoriquement être de 25% si la totalité des ions Mn^{2+} occupe les sites octaédriques. Dans le cas où ces ions se placent tous dans les sites tétraédriques, ce rapport subit une diminution de 13.3%. Cette étude montre donc que les ions Mn^{2+} occupent préférentiellement les sites (a) de la structure grenat. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où l'ion Mn^{2+} est plus gros que l'ion Fe^{3+} qu'il remplace.

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un dispositif classique fonctionnant selon le mode multiéchelle. Le spectre du fer élémentaire à 295 K a permis de calibrer l'échelle des vitesses, le zéro de cette échelle correspondant au milieu du spectre.

Conclusions

Nous avons préparé les grenats oxyfluorés de formules générales:

$\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, et

$\text{Gd}_3\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$.

Dans chaque cas le paramètre de la maille diminue lorsque le taux en fluor croît.

L'évolution thermique de l'aimantation spontanée des phases où M est le manganèse, le nickel ou le zinc montrent que:

le nickel divalent occupe les sites octaédriques, alors que le zinc divalent se place en sites tétraédriques de la maille grenat.

dans tous les cas la température de Curie θ_f diminue lorsque x croît. Nous avons proposé une explication à ce phénomène.

la température de compensation θ_c de $\text{Gd}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ diminue faiblement lorsque x augmente, par contre, celle de $\text{Gd}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Zn}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ croît considérablement avec x , propriété que justifie la nouvelle distribution cationique.

Une étude par effet Mössbauer des phases $\text{Ln}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$) montre que l'ion Mn^{2+} occupe préférentiellement les sites octaédriques.

Remerciements

Nous remercions la D.R.M.E. pour le soutien matériel à ce travail.

References

1. F. BERTAUT ET F. FORRAT, *C.R. Acad. Sci.* **242**, 382 (1956).
2. N. ICHINOSE ET K. KURIHARA, *J. Phys. Soc. Jap.* **20**, 1530 (1965).
3. N. ICHINOSE, *Jap. J. Appl. Phys.* **5**(6), 461 (1966).
4. M. FRANCILLON, J. LORIER, ET G. VILLERS, *C.R. Acad. Sci.* **266**, 1372 (1968).
5. J. PORTIER, B. TANGUY, A. MORELL, R. PAUTHENET, R. OLAZCUAGA, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **270**, 821 (1970).
6. B. TANGUY, J. PORTIER, A. MORELL, R. OLAZCUAGA, M. FRANCILLON, R. PAUTHENET, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 63 (1971).
7. L. NEEL, *Ann. Phys.* **3**, 137 (1948).
8. J. B. GOODENOUGH, "Metallic Oxides, Progress in Solid State Chemistry," Vol. 5, p. 267. Pergamon Press, Elmsford, NY (1971).