

## Propriétés Cristallographiques, Magnétiques, et Electriques de L'Orthovanadite de Lanthane $\text{LaVO}_3$ .

P. DOUGIER ET P. HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Received December 26, 1973

La perovskite  $\text{LaVO}_3$  a été étudiée entre 77 et 700°K par diffraction X et par mesures de susceptibilité magnétique, de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique. Les diverses propriétés mises en évidence sont en bon accord avec le modèle d'électrons localisés de Goodenough ( $b < b_c$ ). La conduction extrinsèque de type  $p$  due vraisemblablement à des trous  $\text{V}^{4+}$  est décrite de façon satisfaisante par un mécanisme de sauts thermiquement activés de petits polarons.

The  $\text{LaVO}_3$  perovskite has been investigated between 77 and 700°K by X-ray diffraction, and magnetic susceptibility, electrical conductivity and thermoelectric power measurements. The observed properties fit with Goodenough's localized electron model ( $b < b_c$ ). The  $p$ -type extrinsic conductivity probably due to  $\text{V}^{4+}$  holes is well described by a thermally activated hopping mechanism of small polarons.

Dans le contexte général d'une étude de l'évolution d'un état d'électrons localisés vers un état d'électrons collectifs dans les composés oxygénés du vanadium possédant la structure perovskite, nous nous sommes intéressés aux propriétés physiques de l'orthovanadite de lanthane  $\text{LaVO}_3$ . Ce composé a été relativement peu étudié et des différences notables apparaissaient entre les résultats annoncés.

Reuter et Wollnik ont signalé pour  $\text{LaVO}_3$  un comportement semiconducteur avec une énergie d'activation mesurée sur barreau fritté de 0.20 eV (1). Nous-mêmes au cours d'un précédent travail avons trouvé, également sur barreau fritté, une valeur plus faible (0.10 eV) (2). Rogers et al. effectuant des mesures sur cristaux, ont constaté que la variation thermique de la résistivité comportait plusieurs accidents, l'un d'eux associé à une transition cristallographique pseudo-cubique  $\rightleftharpoons$  pseudoquadratique à  $T_T \approx 130^\circ\text{K}$ ; à partir des portions linéaires de la courbe, ils ont déterminé des énergies d'activation

différant sensiblement de celles obtenues sur barreaux frittés (3). Les mesures magnétiques ont également conduit les auteurs précédents à des résultats contradictoires.

Le Tableau I rassemble les divers résultats obtenus précédemment. Il semble que les contradictions observées soient intimement liées aux techniques de préparation des échantillons et qu'elles résultent en particulier d'écarts à la stoechiométrie. Nous avons donc repris cette étude en nous efforçant de limiter ceux-ci le plus possible.

### Résultats Experimentaux

$\text{LaVO}_3$  a été préparé à l'état pulvérulent par réaction en phase solide d'un mélange équimolaire de sesquioxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  préalablement recuit 24 hr à 1200°C sous courant d'oxygène sec, et d'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_3$  obtenu par réduction à l'hydrogène du pentoxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  à 500°C, puis à 800°C pendant 48 hr. Le mélange, convenablement broyé et pastillé, a alors subi plusieurs traitements thermiques

TABLEAU I

Réf.	Mesures de transport		Mesures magnétiques		
	$T^\circ\text{K}$	$\Delta E(\text{meV})$	Méthode	$T_N^\circ\text{K}$	$\chi(T)$ à $T > T_N$
1	$77 < T < 500$	200	Balance magnétique	$\approx 225$	C-W $p_{\text{eff.}} = 2.78\mu_B$ $\theta_p = -320^\circ\text{K}$
2	$77 < T < 400$	100	„	$< 150$	C-W $p_{\text{eff.}} = 2.83\mu_B$ $\theta_p = -400^\circ\text{K}$
3	$120 < T < 130$	$\geq 200$	Magnétomètre		Pas de loi de
	$130 < T < 270$	2	à	137	C-W
	$270 < T < 670$	160	éch. vibrant		

entrecoupés de nouveaux broyages, à  $1300^\circ\text{C}$  sous courant d'un gaz réducteur contenant 85% d'argon U et 15% d'hydrogène.

Pour éviter l'intervention dans les phénomènes de transport des résistances dues aux joints de grains, nous avons tenté d'obtenir un cristal en utilisant la technique de tirage Czochralsky-Kyropoulos à partir d'un bain fondu de composition  $1\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $1\text{V}_2\text{O}_3$  en présence du mélange gazeux précédent (A: 85%,  $\text{H}_2$ :15%). Le barreau cristallin obtenu comportait malheureusement de nombreuses dislocations, nous avons néanmoins pu en extraire des fragments monocristallins de dimensions suffisantes pour nos mesures.

L'analyse chimique a été effectuée sur une quantité significative de cristaux (800 mg environ). Les taux pondéraux en lanthane, en vanadium et en oxygène, déterminés respectivement par fluorescence X, spectrophotométrie, et thermogravimétrie sous oxygène sont donnés au Tableau II. Bien que les valeurs obtenues soient en très bon accord, une faible proportion des sites du lanthane semble être innocuée.

Les spectres de diffraction X ont été

TABLEAU II

	% exp.	% théor.
La	$58.3 \pm 0.1$	58.40
V	$21.50 \pm 0.2$	21.42
O	20.25	20.18

obtenus à l'aide de la radiation  $K_\alpha$  du cuivre. Toutes les raies du diffractogramme à température ambiante sont indexables, conformément aux travaux de Yakel et de Bertaut et Forrat, sur la base d'une maille perovskite cubique de paramètre double de celui de la maille perovskite simple:  $a = 2a_c = 7,838 \pm 0,005 \text{ \AA}$  (4, 5). Comme le souligne Geller, on peut également considérer  $\text{LaVO}_3$  comme isostructural de  $\text{GdFeO}_3$  orthorhombique, avec une déformation trop faible pour être totalement observable (6). Le spectre de poudre de  $\text{LaVO}_3$  peut alors être indexé à l'aide d'une maille quadratique de dimensions:

$$a \simeq b \simeq \frac{c}{\sqrt{2}} = 5.542 \text{ \AA}, \quad c = 7.838 \text{ \AA}.$$

Une étude fine sur monocristal actuellement en cours au laboratoire devrait nous permettre de trancher.

Par suite de la présence de deux électrons localisés dans des états  $t_{2g}$  triplement dégénérés de l'ion  $\text{V}^{3+}$ , une distorsion cristallographique abaissant la symétrie était à prévoir à basse température (7). L'indexation du diffractogramme à  $77^\circ\text{K}$  se déduit aisément de celle du spectre à température ambiante si l'on considère qu'il résulte d'une déformation quadratique de la maille cubique de paramètre  $2a_c$ ; il correspond alors aux paramètres:

$$a = 7.868 \pm 0.005 \text{ \AA},$$

$$c = 7.738 \pm 0.005 \text{ \AA} \text{ avec } \frac{c}{a} < 1.$$

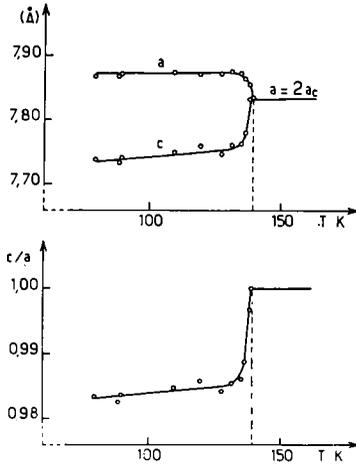


FIG. 1. Variation thermique des paramètres et du rapport  $c/a$ .

L'évolution des paramètres et du rapport  $c/a$  en fonction de la température mettent clairement en évidence une transition du premier ordre à  $T_T = 139 \pm 1^\circ\text{K}$  (Fig. 1).

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées entre 100 et 700°K sur cristal et sur barreau fritté comportant un taux de compacité d'environ 80%; la technique de mesure précédemment décrite a subi quelques modifications, les contacts sur cristaux étant

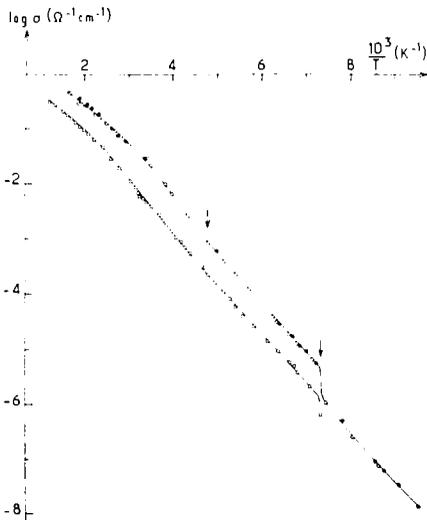


FIG. 2. Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température absolue.  $\circ$  cristal 1;  $\bullet$  cristal 2;  $\square$  barreau fritté.

TABLEAU III

$T^\circ\text{K}$	$\Delta E(\text{meV})$
$100 < T < 137$	$171 \pm 5$
$139 < T < 210$	$176 \pm 5$
$210 \lesssim T \lesssim 300$	$209 \pm 5$

réalisés à la laque d'argent (8, 9). Les variations thermiques de la conductivité représentées à la Fig. 2 pour les deux types d'échantillons présentent un coefficient  $(d\sigma)/(dT)$  largement positif. Le léger écart entre les valeurs absolues est imputable aux joints de grains de l'échantillon polycristallin.

Deux accidents sont remarquables, le premier d'amplitude  $\Delta\sigma = 5.10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  lors du passage à la transition cristallographique, le second à environ 210°K. Les énergies d'activation  $\Delta E_i$  déterminées à partir des portions linéaires des courbes sont pratiquement les mêmes pour les deux types d'échantillons. Leurs valeurs sont données au Tableau III.

Le pouvoir thermoélectrique  $\alpha$ , mesuré sur cristal, est largement positif et sensiblement constant ( $\alpha \simeq 280 \mu\text{V}^\circ\text{K}^{-1}$ ) (Fig. 3). Son évaluation à basse température était limitée cependant par la résistivité élevée de l'échantillon.

La détermination de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a été effectuée sur poudre (cristaux broyés) à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant

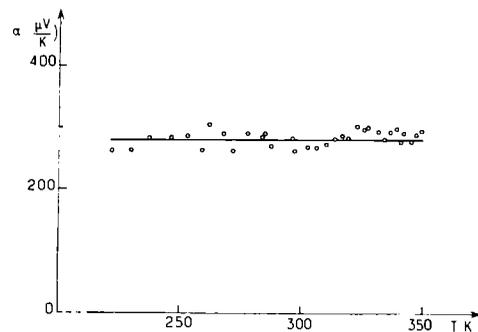


FIG. 3. Variation du pouvoir thermoélectrique avec la température.

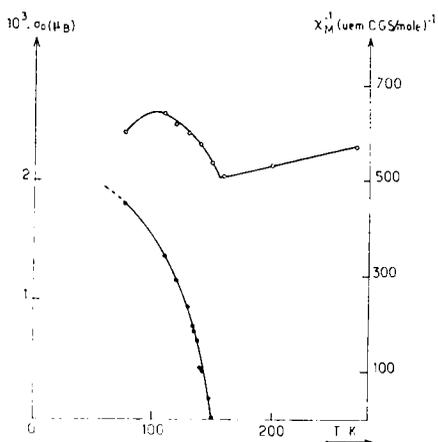


FIG. 4. Variation thermique de l'aimantation à saturation et de l'inverse de la susceptibilité molaire.

de 77 à 300°K et d'une balance magnétique de 300 à 1100°K.

LaVO<sub>3</sub> est antiferromagnétique avec un point de Néel à  $156 \pm 5^\circ\text{K}$ . Une composante ferromagnétique apparaît en dessous de cette température, les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué étant de la forme  $\sigma = \sigma_0 + \chi H$ . La Fig. 4 représente les variations de  $\sigma_0$  et de l'inverse de la susceptibilité molaire  $\chi_M^{-1}$  avec la température. Cette dernière est également donnée à la Fig. 5 pour un large domaine de température. Au-delà de la température d'ordre LaVO<sub>3</sub> manifeste un paramagnétisme qui varie linéairement avec la température dans les intervalles  $420 < T < 800^\circ\text{K}$  et  $T > 840^\circ\text{K}$  séparés par un accident à 820°K environ

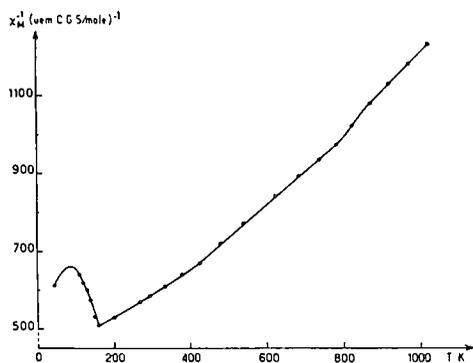


FIG. 5. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire.

(Fig. 5). Les constantes de Curie associées à ces deux portions linéaires de courbe sont respectivement  $C_1 = 1.18$  et  $C_2 = 1.00$ , les températures de Curie paramagnétiques correspondantes  $\theta_{p_1} \simeq -400^\circ\text{K}$  et  $\theta_{p_2} \simeq -200^\circ\text{K}$ .

## Discussion

De nombreux oxydes d'éléments de transition comportent une distorsion cristallographique spontanée à basse température. Goodenough en a dressé un catalogue et a proposé une interprétation pour une configuration  $d^2$  en site octaédrique (10, 7). Dans le cas de LaVO<sub>3</sub> cette distorsion structurale résulterait d'une déformation coopérative des sites octaédriques par suite de la création d'un ordre électronique entre orbitales localisées. L'abaissement de symétrie renforcerait la stabilisation due à la levée de la triple dégénérescence orbitale de l'état fondamental  ${}^3T_{1g}$  de l'ion  $V^{3+}$  par le couplage spin orbite. Les quatre états  $J = 3/2$  stabilisés par rapport aux deux états  $J = 1/2$  sont alors à moitié remplis par les deux électrons  $d$  du vanadium 3+, résultat qui implique un nombre  $n_d = 1$  d'électron  $d$  par orbitale et par atome. Les orbitales  $d$  à demi remplies sont couplées magnétiquement par l'intermédiaire d'orbitales  $p_\pi$  de l'oxygène le long de chaque direction [100], [010] ou [001] conduisant à un antiferromagnétisme de type G à  $T < T_N$ , structure dans laquelle chaque atome de vanadium est entouré par six proches voisins possédant une direction de spin opposée.

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer la création d'une composante ferromagnétique: en l'absence de porteurs de charge mobiles l'existence d'un vecteur de Dzialoshinskii  $\mathbf{D}_{ij}$  qui détermine le terme antisymétrique de l'hamiltonien de superéchange, en présence de porteurs mobiles un double échange ferromagnétique (11, 12). Bien que la présence de trous  $V^{4+}$  mobiles dus à des lacunes de lanthane soit tout à fait possible, la disparition très rapide, lorsque  $x$  augmente, de la composante ferromagnétique dans le système  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  semble exclure toutefois ce mécanisme de double échange (13). Le mécanisme prépondérant est donc vraisemblablement le superéchange anisotrope (14).

Par analogie avec les orthoferrites de terres rares  $\text{LnFeO}_3$ , on peut penser que la direction d'aimantation du vanadium due aux interactions d'échange est dirigée suivant l'axe  $a$ , la composante ferromagnétique étant orientée selon  $c$  (15-22).

Dans le domaine paramagnétique l'accident de susceptibilité à 820°K paraît correspondre à l'annulation du couplage spin orbite, les moments magnétiques effectifs de part et d'autre étant respectivement:  $p_1 = (8C_1)^{1/2} = 3.07 \mu_B$  et  $p_2 = (8C_2)^{1/2} = 2.83 \mu_B$ . L'analyse thermique différentielle ne présente aucun pic à cette température; elle nous a permis cependant de mettre en évidence une transition réversible à 1140°K, probablement pseudo-cubique  $\rightleftharpoons$  rhomboédrique; l'étude de cette transition est actuellement en cours.

La faiblesse des énergies d'activation mesurées (~0.2 eV) et le pouvoir thermoélectrique largement positif suggèrent une conduction extrinsèque de type  $p$  due à des défauts de réseau. La présence d'ions  $V^{4+}$  consécutifs à des lacunes de lanthane est très probable, le déficit cationique qui est susceptible de comporter la phase  $\text{La}_{1-x}\text{VO}_3$  correspondant à un domaine d'existence étendu ( $0 < x \leq 0.10$ ) (2).

Dans l'hypothèse où les défauts responsables de la conduction sont des trous positifs piégés au voisinage des ions  $V^{3+}$ , ce qui est formellement équivalent à l'existence d'ions  $V^{4+}$ , le processus de conduction consisterait selon Verwey en sauts de porteurs  $p$  entre sites vanadium voisins (23). La densité des lacunes de lanthane étant faible, on pourrait supposer que chacune est isolée et qu'elle a tendance à piéger les trois ions  $V^{4+}$  auxquels elle donne naissance, ceux-ci se déplaçant en son voisinage suivant le mécanisme (1) proposé à la Fig. 6. Le nombre de centres  $V^{4+}$  libérés de cette association aux lacunes augmenterait alors avec la température selon une loi exponentielle. Le fait que le pouvoir thermoélectrique soit constant dans tout l'intervalle de température considéré permet de penser qu'en fait le nombre de porteurs est indépendant de la température et que les énergies d'activation mesurées concernent leur mobilité au sein du réseau (schéma 2, Fig. 6).

Gurney et Mott ont montré pourquoi la

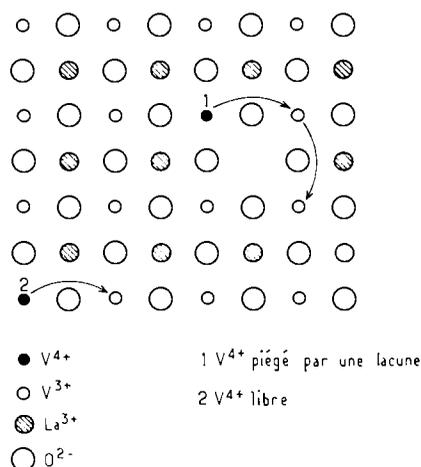


FIG. 6. Représentation schématique du mécanisme de saut.

mobilité comportait une énergie d'activation (24). Dans un cristal ionique, un trou positif peut être piégé par la polarisation qu'il induit s'il demeure sur un même site pendant un temps supérieur à la période de vibration du réseau; les trous ainsi piégés ne peuvent se déplacer que si l'interaction des vibrations du réseau et du potentiel de déformation entraîne à un moment donné des réarrangements atomiques tels que le porteur de charge ait le même potentiel électronique sur le site qu'il occupe et sur les sites voisins disponibles. L'ensemble cation-trou positif piégé constitue un petit polaron. L'énergie d'activation  $\epsilon_A$  pour ce processus de conduction peut être définie comme étant le travail effectué pour permettre le mouvement du trou; elle est donc associée à la mobilité des porteurs et non à l'augmentation de leur nombre.

Le traitement thermodynamique de la diffusion des trous conduit, par l'intermédiaire de la relation d'Einstein entre le coefficient de diffusion et la conductivité, à une expression de la forme:

$$\sigma = \frac{ne^2 a^2 v_o}{kT} \exp\left(-\frac{\epsilon_A}{kT}\right) \quad (1)$$

avec:  $n$  = densité des porteurs de charge;  $e$  = charge de l'électron;  $a$  = distance minimale entre cations de même nature;  $v_o$  = fréquence de sauts du trou positif à température infinie.

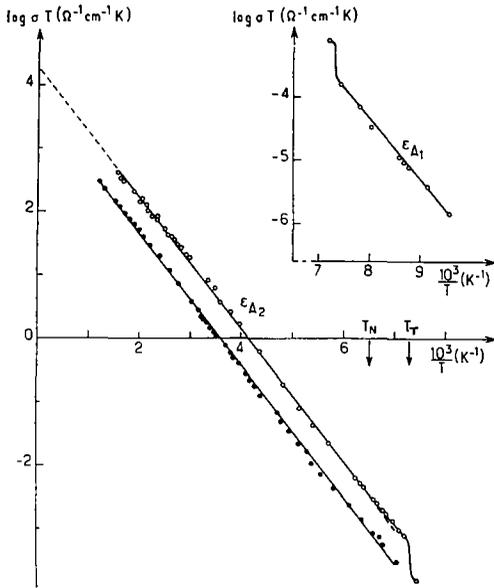


Fig. 7. Variation du logarithme du produit conductivité température en fonction de l'inverse de la température absolue. ○ cristal; ● barreau fritté.

On constate que la variation de  $\log [\sigma T]$  en fonction de  $1/T$  doit être linéaire, l'ordonnée à l'origine  $\log [\sigma T]_{T \rightarrow \infty}$  permettant de calculer la fréquence de saut  $\nu_o$ .

La variation de  $\log [\sigma T]$  en fonction de  $1/T$  représentée à la Fig. 7 satisfait à la relation (1) aussi bien pour un cristal que pour un barreau fritté. D'un point de vue quantitatif, seules les valeurs déterminées à partir des mesures sur cristal ont été retenues; elles sont données au Tableau IV.

On peut remarquer que l'énergie d'activation  $\epsilon_A$  qui est l'enthalpie nécessaire au mécanisme est plus faible à  $T < T_T$  qu'à  $T > T_N$ , et que la discontinuité de  $\log [\sigma T]$  à la température de transition ( $T_T = 139^\circ\text{K}$ ) semble correspondre dans nos conditions

TABLEAU IV

$T$	$\epsilon_A$ meV	$(\sigma T)_{T \rightarrow \infty} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$
$T < T_T$	$190 \pm 5$	$1.8 \times 10^4$
$T > T_N$	$203 \pm 5$	$1.5 \times 10^3$

expérimentales à une variation de la mobilité plutôt qu'à celle du nombre de porteurs. Le faible accroissement de l'enthalpie ( $\Delta\epsilon_A \approx 10^{-2}$  eV = 230 cal mole<sup>-1</sup>) au passage à la température d'ordre magnétique est de l'ordre de grandeur de  $kT_N \approx 312$  cal mole<sup>-1</sup> et peut donc être associé à la destruction de l'alignement des spins.

Pour un semiconducteur extrinsèque non dégénéré dont l'intégrale de transfert  $b$  est inférieure à la valeur critique  $b_c$  du modèle de Goodenough, le coefficient Seebeck est donné par la formule de Heikes (25, 26):

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[ \left( \frac{S_R^*}{k} \right) - \log \frac{c}{1-c} \right]. \quad (2)$$

Dans cette expression,  $S_R^*$  représente l'entropie effective du réseau transportée par les porteurs (pour les oxydes  $(S_R^*)/(k)$  est  $< 10$   $\mu\text{V}^\circ\text{K}^{-1}$  et indépendant de la température), et  $c$  la fraction des sites qu'ils occupent. Si  $c$  est indépendant de la température,  $\alpha$  est donc sensiblement constant.

La valeur mesurée du coefficient Seebeck  $\alpha \approx 280$   $\mu\text{V}^\circ\text{K}^{-1}$  conduit à un nombre  $c = 0.037$  de sites  $\text{V}^{4+}$  par maille, soit  $n = 6.2 \cdot 10^{20}$  trous  $\text{cm}^{-3}$ . Ce nombre d'ions  $\text{V}^{4+}$  correspond à un taux en lacunes de lanthane de 1.3%, taux qui est de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur les résultats analytiques.

On peut s'attendre à une fréquence de sauts  $\nu_o \approx z \nu_R$  où  $z$  est le nombre de proches voisins ( $z = 6$ ) et  $\nu_R$  la fréquence de Reststrahl. Le calcul de  $\nu_o$  au-dessus du point de Néel conduit à une valeur  $\nu_o \approx 10^{13}$  s<sup>-1</sup> qui correspond à celles généralement obtenues pour des sauts activés par les vibrations optiques du réseau (27). Pour la phase de basse température ( $T < T_T$ ), le calcul de  $\nu_o$  n'est pas significatif car  $\nu_o$  présente certainement une forte anisotropie par suite de la distortion.

La mobilité de déplacement calculée à 300°K ( $\mu_D^{300} \approx 1 \approx 10^{-4}$   $\text{cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) est caractéristique de la formation de petits polarons et d'une intégrale de transfert  $b$  inférieure à la valeur critique  $b_c$ .

Un modèle de conduction par sauts thermiquement activés de petits polarons décrit donc nos résultats expérimentaux de façon satisfaisante.

## Conclusions

Les propriétés cristallographiques et physiques de la perovskite  $\text{LaVO}_3$  sont bien décrites par un modèle d'électrons localisés correspondant à une intégrale de transfert  $b < b_c$  dans le diagramme de Goodenough.

La conduction semble résulter de la présence d'impuretés, très probablement des trous positifs consécutifs à l'existence de lacunes de lanthane. Ces trous piégés sur les sites du vanadium constituent des petits polarons  $\text{V}^{4+}$ . En nombre apparemment constant dans l'intervalle de températures considéré dans ce travail, leur mobilité nécessite une énergie d'activation  $\varepsilon_A$ . La valeur de  $\varepsilon_A$  mesurée est compatible avec une intégrale de transfert  $b \lesssim b'_c < b_c$ , où  $b'_c$  est la valeur critique pour la formation de petits polarons.

Bien que cette interprétation des résultats repose en partie sur une extrapolation jusqu'à 100°K de la constance du pouvoir thermo-électrique, la variation linéaire de  $\log[\sigma T]$  en fonction de  $1/T$  sur tout le domaine de température semble la justifier. Un étude à très basse température se heurte à la valeur élevée de la résistivité mais reste cependant dans le cadre de nos préoccupations. L'étude systématique des propriétés de transport dans le système  $\text{La}_{1-x}\text{VO}_3$  pour des taux croissants en lacunes devrait permettre d'éclairer certains points; cette étude est actuellement en cours au laboratoire.

## Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement le Dr. J. B. Goodenough pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues avec lui, et pour l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de ce travail.

## Références

1. B. REUTER ET M. WOLLNIK, *Naturwiss.* **17**, 569 (1963).
2. P. DOUGIER ET A. CASALOT, *J. Solid State Chem.* **2**, 396 (1970).
3. D. B. ROGERS, A. FERRETTI, D. H. RIDGLEY, R. J. ARNOTT, ET J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1431 (1966).
4. H. L. JR. YAKEL, *Acta Cryst.* **8**, 394 (1955).
5. F. BERTAUT ET F. FORRAT, *J. Phys. Radium* **17**, 129 (1956).
6. S. GELLER, *Acta Cryst.* **10**, 243 (1957).
7. J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* **171**, 466 (1968).
8. A. CASALOT, thèse de doctorat es sciences, Université de Bordeaux I, 1968.
9. J. LAPLUME, *L'Onde Électrique* **335**, 113 (1955).
10. J. B. GOODENOUGH, *Mater. Res. Bull.* **2**, 165 (1967).
11. I. E. DZIALOSHINSKII, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
12. C. ZENER, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
13. P. DOUGIER, travaux en cours.
14. T. MORIYA, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
15. R. M. BOZORTH, *Phys. Rev. Letters* **1**, 362 (1958).
16. W. C. KOELHER, E. O. WOLLAN, ET M. K. WILKINSON, *Phys. Rev.* **118**, 58 (1960).
17. D. TREVES, *J. Appl. Phys.* **36**, 1033 (1965).
18. G. A. SMOLENSKII, V. A. BOKOV, ET A. I. MITSEK, *Bull. Acad. Sci. URSS, Phys. Ser.* **28**, 521 (1964).
19. G. A. SMOLENSKII, V. M. YUDIN, E. S. SHER, ET YU. E. STOLYPIN, *Soviet Phys. JETP* **16**, 622 (1963).
20. G. GUIOT-GUILLAIN, *C. R. Acad. Sci.* **237**, 1654 (1954).
21. G. GORODETSKY ET D. TREVES, *Phys. Rev.* **135**, A97 (1964).
22. G. A. SMOLENSKII, V. A. BOKOV, S. A. KIZAEV, E. I. MALTZEV, G. M. NEDLIN, V. P. PLAKHTY, A. G. TUTOV, ET V. M. YUDIN, *Proc. Intern. Conf. Magn. Nottingham* (1964) Inst. Phys. London (1965), 354.
23. E. J. W. VERWEY, P. W. HAAYMAN, F. C. ROMEYN, ET G. W. OOSTERHOUT, *Philips Res. Rept.* **5**, 173 (1950).
24. N. F. MOTT ET R. W. GURNEY, "Electronic Processes in Ionic Crystals" Dover, New York (1964).
25. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes des métaux de transition" (Gauthier Villars, Ed.), Paris (1973).
26. R. R. HEIKES ET W. V. URE, "Thermoelectricity" Interscience New York, (1961).
27. R. R. HEIKES ET W. D. JOHNSTON, *J. Chem. Phys.* **26**, 582 (1957).