

Communication / Preliminary communication

Synthèse et étude des propriétés magnétiques des solutions solides $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{M}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ avec $\text{M} = \text{Ca}$ et Pb

Mayouf Sellami ^{a,*}, Ninh Nguyen ^b, Ahmed Bekka ^a, Nouredine Bettahar ^a

^a *Laboratoire de physicochimie des matériaux–catalyse et environnement, département de chimie, faculté des sciences, université des sciences et de la technologie d’Oran, BP 1505, 31000 El-Mnaouer, Oran, Algérie*

^b *Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux, ENSICAEN–CNRS UMR 6508, 6, bd du Maréchal-Juin, 14050 Caen cedex 04, France*

Reçu le 19 juillet 2005 ; accepté après révision le 24 janvier 2006

Disponible sur internet le 10 mars 2006

Résumé

Des solutions solides de type pyrochlore, de formule chimique générale $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{M}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Pb^{2+}), ont été synthétisées par réaction chimique à haute température à l’état solide. Les deux solutions cristallisent dans le système cubique, de groupe d’espace $Fd\bar{3}m$. Les domaines d’homogénéité obtenus sont $0 \leq x \leq 0,30$ et $0 \leq x \leq 0,26$ pour le calcium et le plomb, respectivement. Une diminution régulière du paramètre de maille a été observée pour la solution solide au calcium. L’état d’oxydation +5 de l’antimoine a été mis en évidence par spectrométrie Mössbauer de ^{121}Sb . Les mesures de susceptibilité magnétique ont montré que le moment effectif du cuivre dans ces composés diminue lors de la substitution du bismuth par le calcium. **Pour citer cet article : M. Sellami et al., C. R. Chimie 9 (2006).**

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Synthesis and magnetic properties study of solids solutions $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{M}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ with $\text{M} = \text{Ca}$ et Pb . The solid solutions with pyrochlore-like structure and general chemical formula $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{M}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Pb^{2+}) have been synthesized by solid-state chemical reaction at high temperature. The two solutions crystallize in the cubic system, with $Fd\bar{3}m$ space group. Domains of homogeneity are $0 \leq x \leq 0.30$ and $0 \leq x \leq 0.26$ for calcium and lead, respectively. A regular decreasing of the cell parameter has been observed in the calcium solid solution. The state oxidation +5 of antimony has been put in evidence by the Mössbauer spectrometry of ^{121}Sb . Magnetic susceptibility measurements showed that the effective magnetic moment of copper in these compounds decreases when bismuth is substituted for calcium. **To cite this article: M. Sellami et al., C. R. Chimie 9 (2006).**

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Bismuth ; Cuivre ; Calcium ; Plomb ; Pyrochlore ; Solution solide ; Oxyde ; Susceptibilité magnétique ; Spectrométrie Mössbauer de ^{121}Sb

Keywords: Bismuth; Copper; Calcium; Lead; Pyrochlore; Solid solution; Oxide; Magnetic susceptibility; Mössbauer spectrometry of ^{121}Sb

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : mourad7dz@yahoo.fr (M. Sellami).

1. Introduction

Les oxydes des métaux de transition présentant plusieurs états d'oxydation ont fait l'objet de nombreuses études. Notamment, les phases de type pérovskites au cuivre supraconductrices à haute température critique ont été d'un grand intérêt, tant sur le plan de la recherche fondamentale que des applications technologiques. Les oxydes de structure du type pyrochlore connaissent aussi des applications intéressantes [1]. Le pyrochlore est un minéral naturel répondant à la formule $(\text{Na,Ca,U})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ [JCPDS/13-254]. Il a été le premier composé d'une famille de formulation $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$. Le système cristallin est cubique, de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et de paramètre de maille $a \approx 10 \text{ \AA}$; la maille comporte huit unités formulaires [2].

Lors de travaux antérieurs [3], un nouveau composé pyrochlore à base de cuivre, d'antimoine et de bismuth de formule $(\text{Bi}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ a été mis en évidence, avec un paramètre de maille $a = 10,430(1) \text{ \AA}$. Dans ce composé, le bismuth, de rayon ionique élevé, occupe le site A, de coordinence VIII, et l'antimoine, de rayon ionique faible, occupe le site B, de coordinence VI octaédrique, en accord avec les conditions de stabilité de la structure pyrochlore. Le cuivre est distribué entre les deux sites A et B en proportions égales, comme il a été déjà signalé dans les travaux de Champarnaud et al. [4]. La résistivité électrique du composé à température ambiante est de l'ordre de $10^5 \Omega \text{ cm}$ et la valeur du moment effectif μ_{Cu} du cuivre, égale à $2,27 \mu_{\text{B}}$, nettement supérieure à celle observée habituellement pour Cu^{2+} , à savoir $1,73 \mu_{\text{B}}$.

Dans ce travail, nous avons entrepris de synthétiser deux nouvelles solutions solides $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ et $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ et d'étudier leurs propriétés magnétiques et électriques.

2. Expérience

Les composés polycristallins ont été synthétisés par la méthode classique de réaction à l'état solide des oxydes Sb_2O_3 (99 %), Bi_2O_3 (99,9 %), CuO (99 %), CaO (99 %) et PbO (98 %) (Aldrich Chemical Company Ltd). Les précurseurs pesés selon les proportions stœchiométriques requises ont été intimement mélangés par un broyage minutieux dans un mortier en agate, jusqu'à l'obtention d'un mélange parfaitement homogène. Celui-ci subit un premier chauffage à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h, avant d'être de nouveau broyé. Les échantillons subissent ensuite deux cycles de chauffage-broyage à une température de

$900 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 h. Les échantillons sont finalement broyés finement et compactés sous forme de pastilles de 13 mm de diamètres lesquelles sont soumises à un frittage à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h.

La caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique à poudre de type X'pert opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) et utilisant la longueur d'onde λ du cuivre.

Les mesures électriques ont été effectuées par la méthode des quatre pointes à température ambiante. Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées à l'aide d'une balance de Faraday dans une gamme de température comprise entre 80 et $600 \text{ }^\circ\text{K}$. La détermination du degré d'oxydation de l'antimoine dans les composés a été effectuée par spectrométrie Mössbauer de ^{121}Sb .

3. Résultats et discussion

3.1. Diffraction des rayons X

La solution solide $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ existe dans le domaine $0 \leq x \leq 0,30$. La Fig. 1 donne l'allure du diffractogramme du composé $x = 0$. Au-delà de cette fraction, on assiste à un mélange de phase. En effet, le diffractogramme de la composition $x = 0,40$ (Fig. 1) montre la présence de raies supplémentaires. Le Tableau 1 regroupe les positions 2θ , l'intensité relative et les indices de Miller des principales raies indexées dans une structure pyrochlore du composé à $x = 0$.

Les phases obtenues pures cristallisent dans le système cubique avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. L'affinement du paramètre de maille révèle une diminution régulière de celui-ci, en accord avec la différence entre les rayons ioniques du bismuth ($R_{\text{VIII}} = 1,17 \text{ \AA}$) et du calcium ($R_{\text{VIII}} = 1,12 \text{ \AA}$) [5] (Fig. 2).

La solution solide au plomb $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ est formée jusqu'à $x = 0,26$. L'évolution du paramètre de maille a affiné en fonction du taux x de plomb semble être irrégulière, bien que le rayon ionique du plomb ($R_{\text{VIII}} = 1,29 \text{ \AA}$) soit supérieur à celui du bismuth (Tableau 2).

L'évolution irrégulière du paramètre de maille a été déjà rencontrée dans des travaux où le plomb, un cation à paire d'électrons non liés inerte « E*Pb » substituant partiellement le bismuth un cation à paire d'électrons non engagés « E*Bi » [6], qui aurait pour conséquence deux effets contradictoires :

- la diminution de la distorsion ferait diminuer le paramètre a de maille ;

- la taille plus grande de l'ion Pb ferait augmenter le paramètre a .

Il y a probablement une compétition entre l'effet de taille et l'effet de la paire d'électrons non liée.

3.2. Spectrométrie Mössbauer de ^{121}Sb

Les spectres Mössbauer de ^{121}Sb obtenus à température ambiante, pour les trois composés $x = 0$; $x_{(\text{Ca})}$

$= 0,23$ et $x_{(\text{Pb})} = 0,26$ (Fig. 3), se présentent sous la forme d'un singulet. Les analyses de ces spectres ont mis en évidence la présence d'un seul site d'antimoine dans la maille. Les valeurs du déplacement isomérique (δ), comprises entre 8,48 et 8,55 mm/s (Tableau 3) par rapport à InSb, sont en accord avec l'état d'oxydation +5 de l'ion Sb dans tous les échantillons, tandis que les valeurs observées pour l'éclatement quadripolaire (Δ) sont nulles, mettant en évidence une répartition sphérique des charges autour des noyaux Sb.

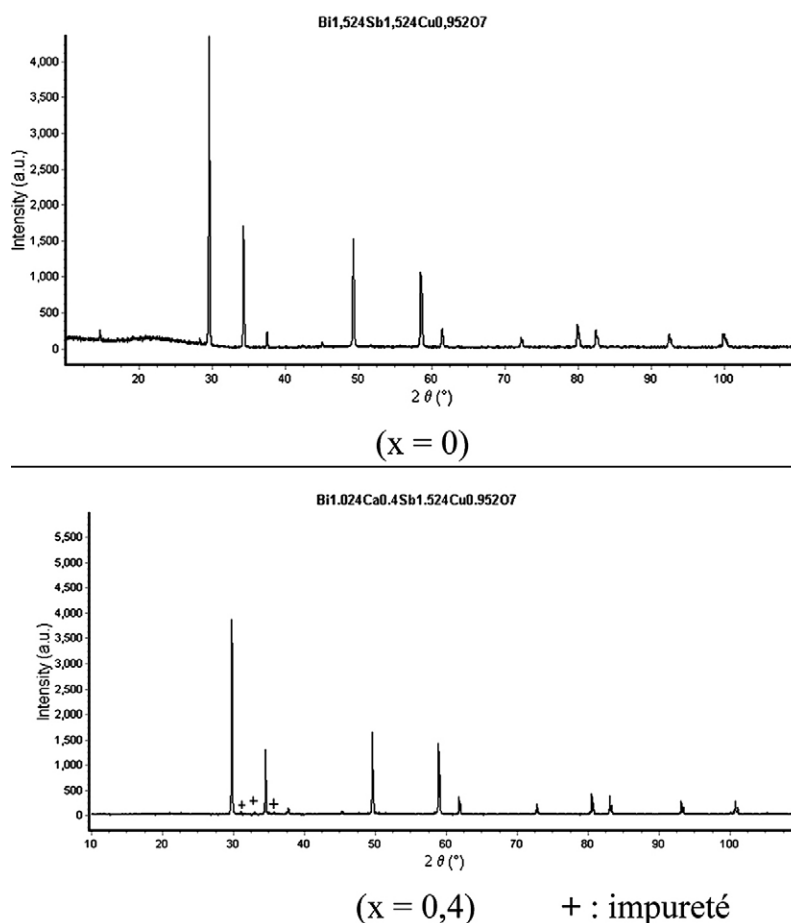


Fig. 1. Diffractogrammes des rayons X des composés $x = 0$ et 0,40 de la solution solide $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$.

Tableau 1

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2θ (°)	14,64	28,47	29,72	34,35	37,64	45,17	49,43	58,80	61,60	72,42	80,06	82,71	92,64	99,64
II_{max}	3,11	1,76	100	33,43	5,12	1,58	41,37	40,25	8,85	4,00	7,32	5,98	2,88	2,89
hkl	111	311	222	400	331	511	440	622	444	800	662	840	844	10 22

Tableau 2

Fraction x	0	0,1	0,15	0,20	0,23	0,26
Paramètre a (Å)	10,430(1)	10,441(5)	10,435(9)	10,446(6)	10,4357(9)	10,435(1)

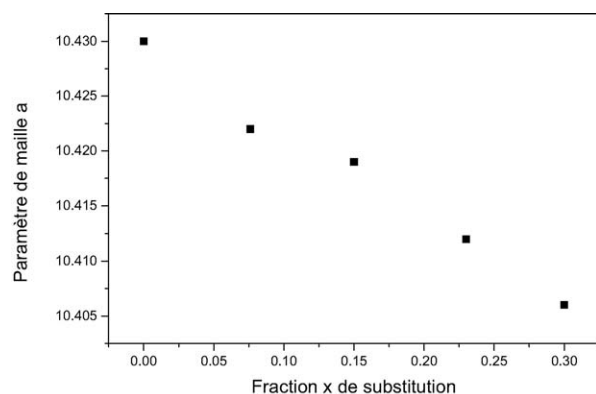


Fig. 2. Variation du paramètre de maille a en fonction de la fraction x de substitution de la solution solide $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{0,476})\text{-}[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$.

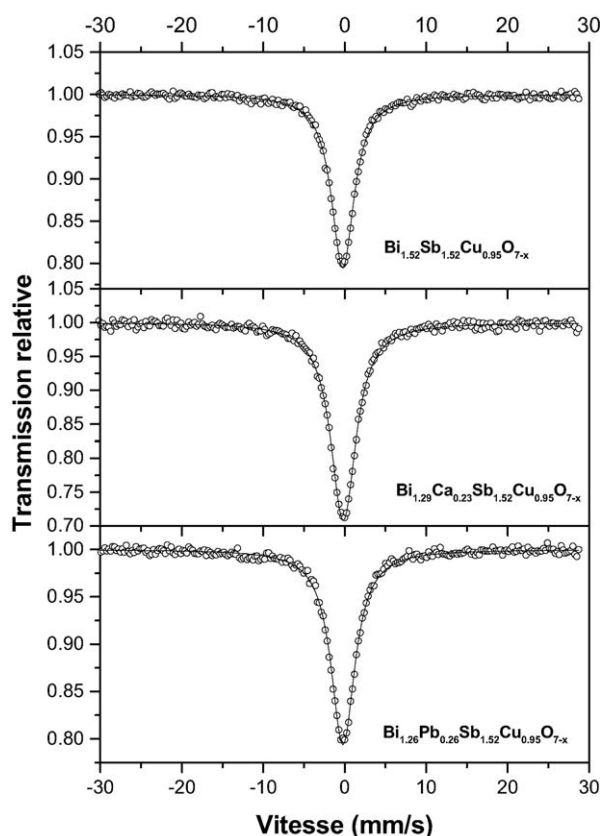


Fig. 3. Spectres Mössbauer de ^{121}Sb à 293 °K des composés $x = 0$; $x_{\text{Ca}} = 0,23$ et $x_{\text{Pb}} = 0,26$.

Tableau 3

Composés	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Attribution
$\text{Bi}_{1,52}\text{Sb}_{1,52}\text{Cu}_{0,95}\text{O}_7$	+8,479 (7)	–	1,57 (2)	Sb^{V}
$\text{Bi}_{1,29}\text{Ca}_{0,23}\text{Sb}_{1,52}\text{Cu}_{0,95}\text{O}_7$	+8,552 (9)	–	1,66 (3)	Sb^{V}
$\text{Bi}_{1,26}\text{Pb}_{0,26}\text{Sb}_{1,52}\text{Cu}_{0,95}\text{O}_7$	+8,505 (9)	–	1,74 (3)	Sb^{V}

δ = déplacement isomérique par rapport à InSb ; Δ = éclatement quadripolaire ; Γ = largeur de raie à mi-hauteur.

3.3. Susceptibilité magnétique

La Fig. 4 présente l'évolution des courbes $\chi_M^{-1}(T)$ de la solution solide au calcium. Nous remarquons qu'il existe une diminution de la susceptibilité magnétique lorsque le taux de substitution x augmente. Le calcul de la valeur du moment effectif (M_{Cu}) de l'ion de cuivre dans le domaine paramagnétique (300–600 °K) (Tableau 4) a révélé aussi une décroissance de cette valeur de 2,38 à 1,49 μ_B , quand x croît de 0 à 0,30 respectivement.

Ces résultats montrent que, pour les composés $x = 0$ et 0,15, ces valeurs sont plus élevées que la valeur théorique de l'ion Cu^{2+} ($M = 1,73 \mu_B$), si on ne tient compte que du couplage entre les spins ($M = 2\sqrt{S(S+1)}$, $S = 1/2$). Plusieurs hypothèses pourraient être avancées :

- soit cette augmentation de M est due au fait que ces composés contiennent un excès d'oxygène δ , qui engendre une oxydation partielle du Cu^{2+} en Cu^{3+} , comme dans le cas de nombreux composés de type pyrochlore [7–10]. Mais, en tenant compte des valeurs du moment effectif habituellement observées pour les ions Cu^{3+} et Cu^{2+} (2,83 et 1,73 μ_B respectivement) et de celle de notre composé non substitué ($x = 0$ et $M_{\text{Cu}} = 2,38 \mu_B$), l'estimation sur la charge de l'ion Cu dans ce composé a conduit à une charge +2,59 ; nous serions donc en présence d'une phase à valence mixte du cuivre, avec $\delta = 0,329$. Cette dernière valeur nous semble élevée pour un composé synthétisé à l'air comme celui-ci. Il est à noter aussi que nous n'avons pas pu déterminer ce taux δ par un dosage de type iodométrique ou par une ATG en atmosphère réductrice à cause de la faible solubilité de ces produits en solution et de la volatilité du bismuth, respectivement ;
- soit les valeurs élevées de M_{Cu} dans $x = 0$ et 0,15 sont liées au schéma d'énergie des ions Cu^{2+} occupant ensemble avec les ions Bi^{3+} un site de symétrie cubique (coordination VIII). Cette symétrie implique à ces ions Cu^{2+} la configuration $e_g^4 t_{2g}^5$ donnant l'existence d'un trou dans la bande t_{2g} , cela pouvait entraîner un couplage spin-orbite qui, par conséquent, pourrait faire augmenter la valeur du moment effectif de Cu^{2+} de ces phases ;

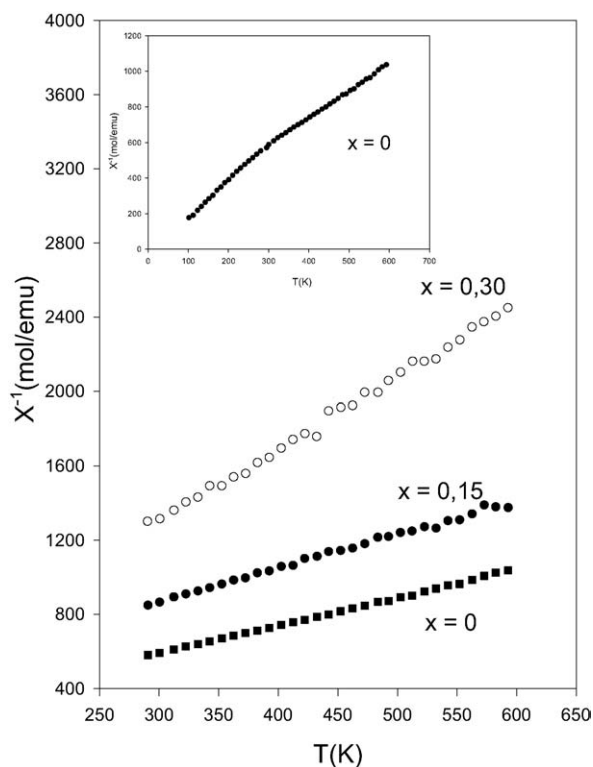


Fig. 4. Inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température de la solution solide $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{0,476})_x[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$.

Tableau 4

Fraction x	0	0,15	0,30
Moment effectif M_{Cu} (μ_B)	2,38	2,06	1,49
Valeur de δ calculée	+0,329	+0,181	-0,1818

- soit dans le site cubique, la présence de l'ion Cu^{2+} beaucoup plus petit que l'ion Bi^{3+} entraîne un réarrangement des voisins du cuivre et par conséquent, peut conduire à une coordinence tétraédrique plus adaptée à la taille de cet ion. Avec cette symétrie, le moment magnétique effectif de l'ion Cu^{2+} peut varier d'une manière notable en fonction de la température et il peut atteindre une valeur élevée (2,25 μ_B à 300 °K) [11]. La légère courbure observée à basse température (< 300 °K) sur les courbes $\chi_M^{-1}(T)$ de nos composés (encart de la Fig. 4) semble être en accord avec cette considération. Cependant, même si dans ces phases, 50 % des ions cuivre avaient cette coordinence, cela ne pourrait pas faire augmenter la valeur du moment effectif total, observé pour l'ensemble des deux types de sites de cuivre dans la structure, jusqu'à 2,38 μ_B .

De plus, l'observation d'une diminution importante de M_{Cu} dans les phases substituées au calcium laisse penser que le taux d'oxygène est réduit lorsqu'on substitue un ion trivalent (Bi^{3+}) par un ion divalent (Ca^{2+}). Cela pourrait éventuellement entraîner une réduction de la charge du cuivre, notamment pour le composé $x = 0,30$, dont le M_{Cu} a une valeur particulièrement faible (1,49 μ_B). Cependant, nous n'avons pas pu vérifier ces réductions du taux d'oxygène et de la charge du cuivre par les méthodes de dosage habituelles, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Dans la solution solide $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{0,476})_x[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$, la variation du moment effectif du cuivre avec la substitution du bismuth par le plomb est moins marquée qu'avec la substitution par le calcium ci-dessus. La Fig. 5 donne l'allure de la courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température pour $x = 0$ et $x = 0,26$; la valeur de M_{Cu} décroît de 2,38 à 2,11 μ_B , respectivement. Cela nous laisse penser que le taux d'oxygène est moins affecté par la substitution au plomb que par celle au calcium. Cet effet est probablement dû à l'oxydation d'une partie du Pb^{2+} en Pb^{4+} ($R_{\text{PbVI}} = 0,775$ Å) occupant le site B, tandis qu'une partie du cuivre passerait en site A. L'occupation du site B par le plomb a été déjà observée dans quelques composés de type pyrochlore, de formule $\text{Ln}_2\text{Pb}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$) [12] et $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Ru}$ et Pb) [13,14] et se rencontre aussi dans des composés au plomb en coordinence VI, de formule A_2PbO_4 ($\text{A} = \text{Ca}$ [15], Sr [16] et Cd [17]). Par ailleurs, le plomb peut aussi occuper le site A : on peut donner l'exemple de $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 1$, $\text{B} = \text{Ru}, \text{Re}$ et Ir) [18]. Cela nous laisse penser que le plomb serait distribué dans les deux sites du composé selon la formule $(\text{Bi}_{1,524-x}^{3+}\text{Pb}_{x-y}^{2+}\text{Cu}_{0,476+y}^{2+})(\text{Sb}_{1,524}^{5+}\text{Cu}_{0,476-y}^{2+}\text{Pb}_y^{4+})\text{O}_{2-7+\delta}$.

Les mesures électriques effectuées sur tous les échantillons à température ambiante par la méthode des quatre pointes donne une résistivité de l'ordre de 10^5 Ω cm.

4. Conclusion

Dans ce travail, deux solutions solides de type pyrochlore ont été synthétisées. La solution solide $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{0,476})_x[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ avec $0 \leq x \leq 0,30$ est caractérisée par une diminution régulière du paramètre a de la maille cubique et du moment effectif du cuivre en fonction de la fraction x de substitution. En revanche, pour la solution solide $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{0,476})_x[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}]\text{O}_{7+\delta}$ avec $0 \leq x \leq 0,26$, l'évolution du paramètre de maille n'est pas régulière ; elle est corrélée à

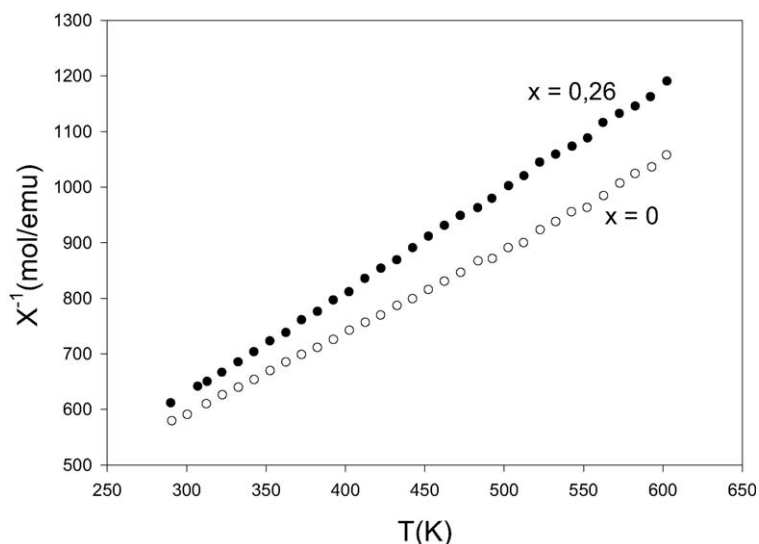


Fig. 5. Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de la solution solide $(\text{Bi}_{1,524-x}\text{Pb}_x\text{Cu}_{0,476})[\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476}\text{O}_{7+\delta}]$; $x = 0$ et $x = 0,26$.

la présence des « paires d'électrons non liées ». La variation du moment effectif du cuivre $M_{\text{Cu}} = f(x)$ est moins forte que dans le cas de la substitution au calcium. La spectrométrie Mössbauer de ^{121}Sb a confirmé le degré d'oxydation +5 de l'antimoine dans ces deux solutions solides. Ces résultats et les mesures de susceptibilité magnétique laissent penser que la substitution du bismuth par le calcium a une influence sur le comportement magnétique du cuivre.

Remerciements

Les auteurs remercient J. Olivier-Fourcade et J.-C. Dumas de l'équipe Mössbauer du laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques, université Montpellier-2, France, pour l'étude en spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb .

Références

- [1] M.A. Subramanian, A.W. Sleight, in: K.A. Schneider, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 642 (and references therein).
- [2] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V.S. Rao, Prog. Solid-State Chem. 15 (1983) 55.
- [3] M. Sellami, A. Bekka, N. Bettahar, C. R. Chimie 8 (2005) 1129.
- [4] J.-C. Champarnaud-Mesjard, M. Manier, B. Frit, J. Alloys Comps 188 (1992) 174.
- [5] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751.
- [6] P.J. Durrant, B. Durrant (Eds.), General and inorganic chemistry, Longmans Green and Co. LTD, 1962, p. 647.
- [7] J.A. Alonson, E. Mzayck, I. Rasinios, M. Ventanilla, Inorg. Chim. Acta 140 (1987) 145.
- [8] M.A. Subramanian, A.W. Sleight, Mater. Res. Bull. 21 (1986) 727.
- [9] A. Driouiche, F. Abraham, M. Touboul, M. Figlarz, Mater. Res. Bull. 26 (1991) 901.
- [10] G. Chen, H. Takenoshita, M. Kasuya, H. Satoh, N. Kamegashira, J. Alloys Comps 228 (1995) 127–131.
- [11] F.E. Mabbs, D.J. Machin (Eds.), Magnetism and transition metal complexes, Chapman and Hall, London, 1973, p. 81.
- [12] A.W. Sleight, Inorg. Chem. 8 (1969) 1807.
- [13] B.D. Dunlap, G.K. Shenoy, J.M. Friedt, M. Meyer, G.J. McCarthy, Phys. Rev. B18 (1978) 1936.
- [14] C.L. Chien, A.W. Sleight, Phys. Rev. B18 (1978) 2031.
- [15] M. Tromel, Natur Wiss. 54 (1967) 17.
- [16] R. Weiss, U.R. Faivre, C. R. Acad. Sci. Paris 248 (1959) 106.
- [17] M. Garcia-Clavel, M. Martinez-Lope, M. Casais-Alvarez, Thermochim. Acta 96 (1985) 139.
- [18] J.M. Longo, P.M. Raccah, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 4 (1969) 191.