

$(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)의 결정구조와 자기적 특성

조남웅, 유광수, 정형진

한국과학기술연구원, 세라믹스연구부

Crystal Structure and Magnetic Properties of $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)

Nam Woong Cho, Kwang Soo Yoo and Hyung Jin Jung

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

초 록 비정합 결정구조를 갖는 $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)가 1273K에서 La_2S_3 , Cr, S의 혼합물의 반응으로부터 합성되었다. $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)의 XRD 회절 pattern은 monoclinic의 LaS-부격자, triclinic의 CrS_2 -부격자와 그들의 초격자로서 해석되었다. 부격자의 온도의존성을 저온에서 X-선 회절분석으로 조사하였다. 77K~실온의 온도역에서 $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)의 자기자화율을 Faraday balance 법으로 측정하였다. $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)은 실온 σ -H plot에서 paramagnetic한 거동을 나타내었다. 관측된 유효자기 moment(μ_{eff})는 Cr^{3+} 을 spin-only에 의한 것과 La^{3+} 을 spin-only와 orbital에 의한 것으로 계산할 경우 잘 일치되었다.

Abstract The $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$) of the incommensurate misfit layer was synthesized from reactant mixture of La_2S_3 , Cr and S at 1273K. Powder X-ray diffraction of $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$) was indexed as a complex structure consisted with a monoclinic LaS-sublattice, a triclinic CrS_2 -sublattice and their superlattice. The temperature dependence of sublattice dimension was investigated by the X-ray diffraction analysis at low temperature. The magnetic susceptibility of $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$) was measured between 77K and room temperature using a Faraday balance method. $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$) was paramagnetic on a σ -H plot at room temperature. The observed effective magnetic moment(μ_{eff}) was in fair agreement with the value calculated by spin-only contribution for Cr^{3+} , and spin and orbital contribution for La^{3+} .

1. 서 론

두개의 부격자(subcell)의 주기가 유리수의 비를 갖지 못할경우 이들의 격자간은 비정합(incommensurate)적인 관계에 있다고 말한다. 이렇게 하나의 결정구조내에 서로 비정합한 2종류의 주기성이 공존하는 구조를 비정합구조라고 하는데, 최근 이러한 특이한 결정구조에 관심이 모아지고 있다.^{1~5)} 비정합 결정구조를 초공간군(superspace-group) 이론으로써 규정하려는 연구도 진행되고 있으며,^{6), 7)} 이들 구조내의 전하밀도파(Charge Density Wave)의 발견으로 결정학적 분야이외의 물성분야에도 이들 화합물에 관심이 모아지고 있다.⁸⁾

$(\text{LaS})_x\text{MS}_2$ ($M = \text{Ti, V, Cr}$)의 결정구조는 다

른 종류의 부격자층이 적층하는 비정합성 층상결정구조를 취하는 것으로 밝혀졌다.^{9), 10)} 이들 화합물의 부격자들은 NaCl형 결정구조를 갖는 LaS층과 CdI_2 형 결정구조를 갖는 MS_2 층으로 구성된다. X-선 단결정법으로 Kato등¹¹⁾은 $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)를 LaS-와 CrS_2 -부격자(sublattice), 그리고 공통의 초격자(superlattice)로서 결정구조 해석을 하였다 (Fig. 1). LaS-부격자의 격자정수는 $a = 5.936 \text{ \AA}$, $b = 5.752 \text{ \AA}$, $c = 11.036 \text{ \AA}$ 과 $\alpha = 90.39^\circ$, $\beta = 95.30^\circ$, $\gamma = 90.02^\circ$ 이고, CrS_2 -부격자는 $a = 5.936 \text{ \AA}$, $b = 3.435 \text{ \AA}$, $c = 11.053 \text{ \AA}$ 과 $\alpha = 93.29^\circ$, $\beta = 95.29^\circ$, $\gamma = 90.03^\circ$ 를 갖는 것으로 보고되었다. 또한 이들의 “ LaCrS_3 ”의 초격자는 $a = 5.94 \text{ \AA}$, $b = 17.2 \text{ \AA}$, $c = 66.2 \text{ \AA}$ 과 $\alpha = 90.3^\circ$, $\beta = 95.3^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$ 를 나타낸다. a-축에 관해서는

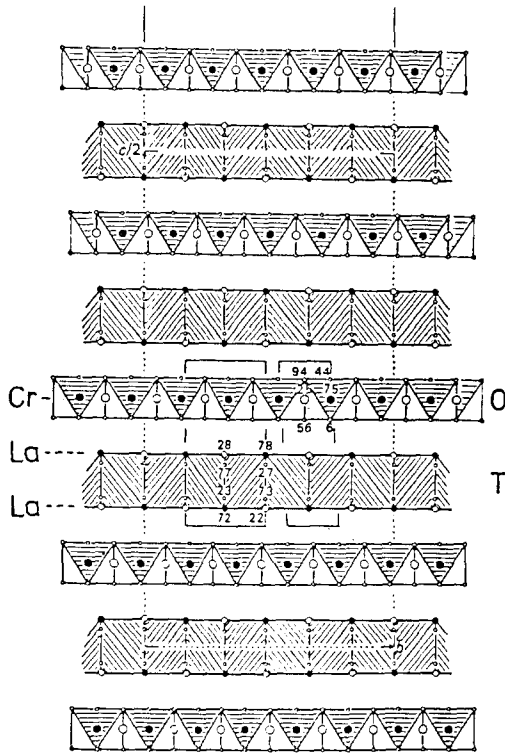


Fig. 1 The crystal structure of $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$) reported by Kato et al¹¹⁾ projected along a . CrS_2 and LaS layers consist of pseudo-orthohexagonal O -cell and pseudo-tetragonal T -cell, respectively. Supercell and subcell outlines are indicated by broken and full lines.

LaS -와 CrS_2 -부격자 모두 같은 크기를 갖고, $3b(\text{LaS}) \neq 5b(\text{CrS}_2)$ 의 비정합적 관계를 갖는 것이 보고되었다. 그러나 이들 관계의 온도의존성에 관해서는 아직 밝혀 있지 않다.

$(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)는 온도변화에 따라서 반도체적인 전기적 특성을 갖고, 실온에서는 절연체의 저항값을 갖는다. 종류가 다른 양부격자간의 관계가 결정구조뿐만 아니라 물성적 특성에 있어서도 커다란 영향을 줄 것으로 기대된다. 종래의 연구에 있어서 이들 결정구조와 물성과의 관계에 대한 연구는 보고되어 있지 않다. 본 연구는 $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)을 합성하여 양부격자 크기의 온도의존성과 온도변화에 따른 자기적 특성을 조사하여 이들간의 관계를 연구하였다.

2. 실험 방법

$(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)의 합성에 있어서는 몇가지 방법이 알려져 있다. H_2S 가스를 유출시키면서 La_2O_3 와 Cr_2O_3 을 1650K에서 반응시켜 황화물을 만드는 방법¹²⁾과 LaCrO_3 을 $\text{Ar} + \text{CS}_2$ 분위기에서 가열반응시켜 합성하는 방법¹³⁾이 있다. 단결정의 생성물을 얻기 위해서는 $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$) 분말에 I_2 (transport agent) 혹은 LaCl_3 (mineralizer)을 약 1300K에서 첨가 반응시키는 방법¹⁴⁾이 있다.

본 연구에서는 $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)을 얻기 위하여, La_2O_3 , Cr , S 를 $x=1.20$ 이 되도록 Ar 분위기에서 평량혼합하여 정제 (pellet)화 하여서, 석영 유리관에 진공봉입하였다. 이 혼합물중의 S 와의 발열반응으로 인한 진공봉입관의 파열을 피하기 위해, 서서히 온도를 높이어 873K에서 3일동안 반응시키고, 1273K에서 1주일동안 반응시켰다. 생성물을 Ar 분위기에서 다시 분쇄하여 위와같은 과정을 3회 반복하였다. 합성된 분말의 동정은 $\text{Cu-K}\alpha_1$ (1.5406 \AA)을 선원으로하는 60kV, 200mA의 X-ray diffractometer (XRD)를 사용하였다. $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$) 결정구조에 있어서 양부격자간 비정합성의 온도의존성을 조사하기 위하여, 77K~실온의 온도영역에서 XRD에 의한 부격자들 (LaS , CrS_2)의 격자정수를 구하였다.

$(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)의 자화율 (magnetic susceptibility : χ_g)은 Faraday balance법으로 측정되었다. 분말시료 (0.5 g)을 직경 3mm 길이 12mm의 석영관에 넣어 77K~실온의 온도영역에서 측정하였다. 또한 σ - H 의 특성은 실온에서 측정하고, 온도변화에 따른 자화율은 액체질소의 자연기화에 의한 평형온도에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 합성된 $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$)의 X-선 회절 pattern은 Fig. 2에 나타내었다. 이들 pattern에서 볼 수 있듯이 층상구조의 특징인 (001)면이 선택배향 (preferred orientation)하고 있음을 알 수 있다. 회절 pattern에서 La_2S_3 , LaS , CrS , Cr_7S_6 , Cr_5S_6 , Cr_3S_4 , $\text{Cr}_{2+x}\text{S}_3$ ($x=0.07$), Cr_2S_3 등의 분순물의 peak는 발견

되지 않았다. X-선 회절 peak는 “LaCrS₃” 초 구조만으로 해석·보고¹³⁾된 것만으로는 불가능한 다수의 peak가 발생하였다. 전체의 회절 peak는 Table 1과 같이 LaS-부격자, CrS₂-부격자와 “LaCrS₃”-초격자로 규정할 수 있었다. LaS-부격자와 CrS₂-부격자에 의한 회절 peak는 거의 중복되었다. 각각의 격자에 의하여

발생 가능한 모든 peak를 사용하여 최소 2승 계산법(method of least squares)으로 이들 각각의 격자정수를 구하였다(Table 2). 이 결과는 Otero-Diaz 등¹⁰⁾에 의하여 보고된 격자정수와 거의 일치하지만, LaS-부격자에 관해서 monoclinic으로 규정할 수 있었다. 공통의 a-축에 관해서는 LaS-와 CrS₂-부격자 모두 거

Table 1. Indexing of X-ray diffraction data for (LaS)_xCrS₂(x ≈ 1.20)

$d_o/\text{\AA}$	l/l_o	$hkl(\text{“LaCrS}_3\text{”}); d_c/\text{\AA}$	$hkl(\text{LaS}); d_c/\text{\AA}$	$hkl(\text{CrS}_2); d_c/\text{\AA}$
11.0424	3	001;11.016	001;11.013	001;11.024
5.6184	1	110;5.594		
5.5142	1	002;5.508	002;5.506	002;5.512
4.2110	1	10 $\bar{2}$;4.233	10 $\bar{2}$;4.228	10 $\bar{2}$;4.237
4.1259	1	130;4.129	$\bar{1}10$;4.130	
3.9553	3	13 $\bar{1}$;3.952	$\bar{1}\bar{1}1$;3.956	
3.7921	1	131;3.785	$\bar{1}\bar{1}1$;3.791	
3.6747	100	003;3.672	003;3.671	003;3.675
3.5256	1	122;3.520		
3.4191	3	13 $\bar{2}$;3.413	$\bar{1}\bar{1}2$;3.416	010;3.436
3.2087	2	132;3.204	$\bar{1}\bar{1}2$;3.210	
2.9588	3	200;2.956	200;2.957	200;2.957
2.9266	2	20 $\bar{1}$;2.925	201;2.924	201;2.926
2.8842	4	06 $\bar{0}$;2.884	020;2.887	$\bar{1}\bar{1}1$;2.877
2.7912	3	061;2.790	021;2.791	201;2.791
2.7543	31	004;2.754	004;2.753	004;2.756
2.7121	2	202;2.713	20 $\bar{2}$;2.711	20 $\bar{2}$;2.715
2.5687	2	11 $\bar{4}$;2.563	02 $\bar{2}$;2.560	
2.5116	2	231;2.512	20 $\bar{2}$;2.511	112;2.512
2.4150	4	203;2.416	203;2.414	
2.3624	2	13 $\bar{4}$;2.364	$\bar{1}\bar{1}4$;2.365	
2.3340	1	22 $\bar{3}$;2.327		$\bar{1}\bar{1}3$;2.315
2.2685	2	063;2.268	023;2.266	
2.2255	2	134;2.225	$\bar{2}13$;2.225	$\bar{2}11$;2.218
2.2057	3	005;2.203	005;2.203	005;2.205
2.1643	1	080;2.163	$\bar{1}\bar{2}3$;2.163	
2.0632	2	260;2.064	$\bar{2}20$;2.065	
2.0536	2	26 $\bar{1}$;2.053	2 $\bar{2}1$;2.053	2 $\bar{1}2$;2.057
2.0317	1	180;2.031	2 $\bar{2}1$;2.007	$\bar{1}\bar{1}4$;2.204
1.9985	2	135;1.999	$\bar{1}\bar{1}5$;1.999	212;1.997
1.9911	1	164;1.992	024;1.990	
1.8938	1	262;1.893	222;1.894	
1.8704	1	32 $\bar{2}$;1.868	$\bar{3}11$;1.867	2 $\bar{1}3$;1.888
1.8504	1	271;1.850	$\bar{2}23$;1.850	
1.8357	11	006;1.836	006;1.835	006;1.837
1.8145	1	15 $\bar{5}$;1.815	$\bar{3}12$;1.815	30 $\bar{3}$;1.810
1.7938	1	340;1.793	131;1.797	302;1.803
1.7465	1	341;1.746	016;1.748	
1.7102	1	0101;1.710	106;1.709	020;1.718
1.6381	1	136;1.638	116;1.638	$\bar{1}\bar{1}6$;1.633
1.6279	1	36 $\bar{1}$;1.628	$\bar{3}20$;1.628	$\bar{1}\bar{2}1$;1.628
1.6112	1	28 $\bar{3}$;1.612	$\bar{2}30$;1.613	121;1.610

Table 2. Unit cell dimensions of “LaCrS₃”-superlattice, LaS-sublattice and CrS₂-sublattice

	“LaCrS ₃ ”	LaS	CrS ₂	LaS*	CrS ₂ *
a/Å	5.964	5.942	5.941	5.934	5.936
b/Å	17.158	5.776	3.442	5.765	3.431
c/Å	11.034	11.078	11.091	11.047	11.067
α	90.00°	90.00°	93.21°	90.15°	93.44°
β	94.76°	95.38°	95.42°	95.37°	95.27°
γ	90.00°	90.00°	90.04°	90.09°	90.02°

*Values reported by T.B.Williams and B.G.Hyde [16].

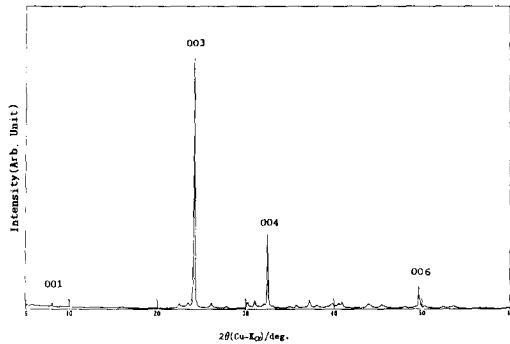


Fig. 2. Powder X-ray diffraction pattern of (LaS)_xCrS₂(*x* ≈ 1.20).

의 같은 크기를 갖는다. 또한 층상구조이므로 *c**-축은 같은 방향을 갖지만 *b*-축에 관해서는 실온에서 *b*(LaS) ≈ *b*(CrS₂) × 5/3의 관계를 가졌다. Table 2에서 (LaS)_xCrS₂(*x* ≈ 1.20) 구조 중 LaS-부격자의 격자정수는 *a* = 5.942 Å 과 *b* = 5.776 Å 이다. 이와같이 LaS-부격자는 cubic의 NaCl구조보다 많이 변형되어 있음을 알 수 있다. 실제로 존재하는 cubic NaCl형 구조를 갖는 LaS화합물⁽⁵⁾의 격자정수는 5.815 Å 이다. Cubic의 LaS와 비교하면 Fig. 3과 같이 LaS-부격자는 *a*-축에 관해서는 팽창되어 (elongated) 있고, *b*-축에 있어서는 반대로 수축되어 (contracted) 있다. CrS₂-부격자에서는 이상적 hexagonal packing으로 가정하였을 경우의 격자에 비해 LaS-부격자와는 반대로 *a*-축은 수축되어 있고, *b*-축은 팽창되어 (elongated) 있다. 이들 LaS와 CrS₂-부격자의 cubic과 hexagonal 구조로부터의 변형(distortion)은 격자정수가 본래 다른 LaS와 CrS₂-층이 상호결합에 기인한 것으로 판단된다. 실온에서 *b*-축에 관한 비정합성 정도[3*b*(LaS)-

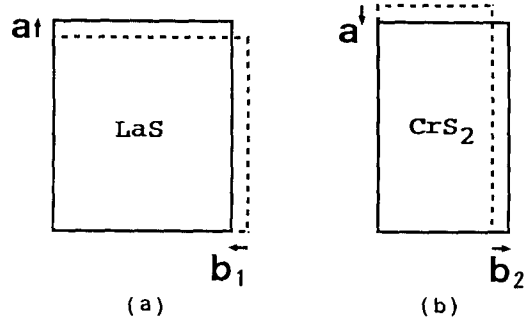


Fig. 3. Comparisons of cell dimensions (a) between LaS with ideal NaCl-type structure(dotted line) and LaS sublattice in (LaS)_xCrS₂(*x* ≈ 1.20)(solid line), and (b) between CrS₂ with ideal CdI₂-type structure(dotted line) and CrS₂ sublattice in (LaS)_xCrS₂(*x* ≈ 1.20)(solid line).

5*b*(CrS₂)]는 약 0.118 Å 이었다.

비정합성 결정구조를 취하기 위하여 *a*-축에 관해서는 우선 같은 크기를 가져야 하는 제약이 따른다. 이에 반해 *b*-축에 있어서는 양층의 상호결합에 의한 작용은 받지만 각층의 고유의 격자크기를 가질 수 있다. *b*-축에 관한 비정합성의 온도 의존성의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 온도가 저하됨에 따라서 LaS 층의 *b*-축의 격자정수는 감소하고, 반대로 CrS₂ 층의 것은 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 비정합성 정도[3*b*(LaS)-5*b*(CrS₂)]는 감소하고, 180K이하의 온도에서 거의 일정한 값을 가졌다. 결국 저온에서 온도가 높아짐에 따라서 LaS층과 CrS₂층의 부격자들은 각각 이상적인 cubic과 hexagonal 격자에 가까이 그것의 격자크기가 변해가는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 일반적으로 온도가 증가함에 따라 각 이온의 열진동으로 인하여 결정구조의 대칭성이 높아지는 것과 일치한다.

양층의 정전하적(electrostatic) 관계를 조사하기 위하여 (LaS)_xCrS₂(*x* ≈ 1.20)의 분말을 사용하여 자화율(magnetic susceptibility : χ_r)을 측정하였다. 200K에서 (LaS)_xCrS₂(*x* ≈ 1.20)의 자화율(χ_r)은 1.007×10^{-5} (g /emu)이었다. 실온에서 측정된 σ -H plot는 Fig. 5에 나타내었다. 자장(magnetic field)의 변화에 따라 대자화율(magnetization)은 거의 원점을 지나고 직선적으로 변하여 상자성적(paramag-

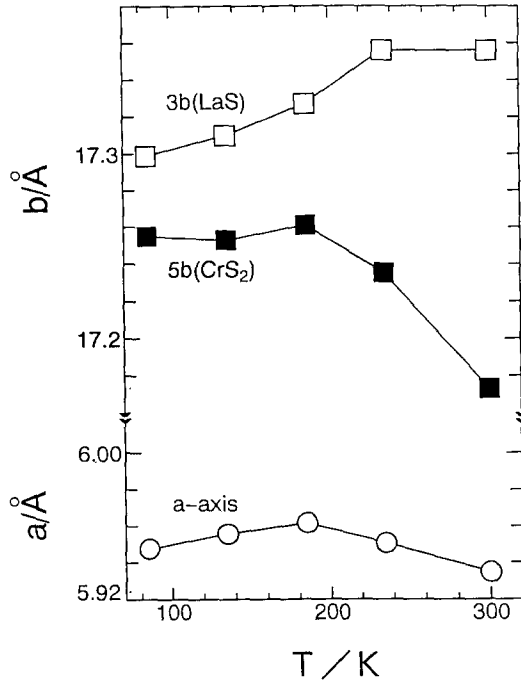


Fig. 4. Temperature dependence of the sublattice in $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$). The lattice constant of the a-axis is indicated by open circle. The dimensions of 3b(LaS) and 5b(CrS₂) are indicated by open square and filled square, respectively.

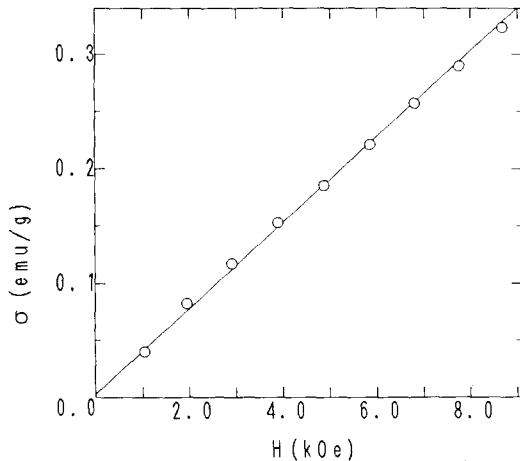


Fig. 5. Magnetization as a function of magnetic field curve for $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$) at room temperature.

netic) 변화를 보였다. Fig. 6은 자기moment로부터 La와 Cr의 valency를 구하기 위하여 자화율의 온도변화를 측정된 결과이다. χ_x^{-1} -T

plot의 170K 이상의 온도역에서는 Curie-Weiss법칙을 따르는 paramagnetic한 변화를 보이고 θ (paramagnetic Curie temperature)는 -313K의 값을 나타내었다. 이 온도역의 직선적 변화부분에서의 관측된 유효 자기moment (μ_{eff})는 3.789이었다. 이것은 La^{3+} 와 Cr^{3+} 을 다음 (1)식으로 계산할 경우 3.87로써 측정값과 가장 잘 일치하였다.

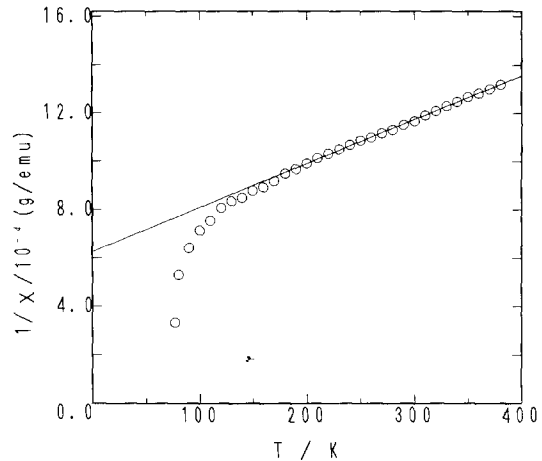


Fig. 6. Reciprocal susceptibility as a function of temperature for $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$ ($x \approx 1.20$).

$$\begin{aligned} \mu_{\text{eff}} &= 1.2 \times \mu_{\text{eff}}(\text{La}^{3+}) + \mu_{\text{eff}}(\text{Cr}^{3+}) \\ &= 1.2 \times g \sqrt{J(J+1)} + 2\sqrt{S(S+1)} \quad (1) \end{aligned}$$

여기서, μ_{eff} : effective magnetic moment

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$J = L + S$ (L : angular momentum and S : spin magnetic moment).

La^{3+} 경우 LaS층은 자기적 moment를 갖지 않고, CrS_2 층의 Cr^{3+} 만이 자기적 moment를 갖는다. La^{3+} 와 Cr^{3+} 의 경우 $(\text{LaS})_x\text{CrS}_3$ ($x \approx 1.20$)의 구조에 있어서 양층의 정전하적 배치는 $(\text{La}^{3+}\text{S}^{2-})^+$ 와 $(\text{Cr}^{3+}\text{S}^{2-})^-$ 이 되고, 양층은 정전하적 결합력에 의하여 층상구조가 이루어진 것을 의미한다. 실제로 CrS_2 의 화합물은 존재하지 않고 $(\text{LnS})_x\text{CrS}_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}; x \approx 1.20$)의 부격자만으로 존재한다.¹⁶⁾ 170~77K의 온도 영역에서 자화율(χ_x)은 상당히 증가하여 Curie-Weiss법칙에서 이탈되는 변화를 보였다. LnCrSe_2 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$)의 octahedron CrSe_2 층내에서 거리에 의존하는

Cr-Cr 간(180°)의 반자성적 상호작용(antiferromagnetic interaction)과 Cr-S-Cr(90°)의 강자성적 상호작용(ferromagnetic interaction)이 존재하는 것이 알려져 있다¹⁷⁾. (LaS)_xCrS₂(x≈1.20)에서 저온역의 Curie-Weiss법칙의 이탈은 저온에서 강자성적 상호작용이 반자성적 상호작용보다 우세하게 일어나는 것으로 판단된다. (LaS)_xCrS₂(x≈1.20)에서 자화율의 온도변화와 비정합성 결정구조를 관련시켜 고려하면, 온도의 저하에 따른 반자성적 상호작용의 약화는 CrS₂층 부격자의 열적거동과 관계되어질 수 있다. Fig. 4에도 나타나 있듯이 온도하강에 따라서 CrS₂층은 평창하여, 거리에 의존하는 반자성적 상호작용이 점차로 약화되어 저온역에서 강자성적 상호작용이 강하게 일어나며, 이에 따라 Curie-Weiss법칙에서 이탈하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

비정합 결정구조의 (LaS)_xCrS₂(x≈1.20)는 혼합물(La₂S₃+Cr+S)을 1273K에서 반응시켜서 합성하였다. (LaS)_xCrS₂(x≈1.20)의 X-선 회절 pattern은 monoclinic의 LaS-부격자(a=5.942 Å, b=5.776 Å, c=11.078 Å, β=95.38°), triclinic의 CrS₂-부격자(a=5.941 Å, b=3.442 Å, c=11.091 Å, α=93.21°, β=95.42°, γ=90.04°)와 그들의 초구조(a=5.96 Å, b=17.15 Å, c=66.20 Å, α=90.0°, β=94.76°, γ=90.0°)로서 해석되었다. 부격자의 온도의존성을 조사한 결과 77K에서 온도가 증가함에 따라 LaS층과 CrS₂층은 이상적인 cubic과 hexagonal에 가까이 그것의 격자크기가 변해가는 것을 알 수 있었다. 이에 따라 비정합성 정도[3b(LaS)-5b(CrS₂)]는 증가하였다. (LaS)_xCrS₂(x≈1.20)의 자기자화율의 측정에서 La와 Cr의 valency는 +3가로 계산할 경우가 측정치의 자기moment와 가장 잘 일치함을 알 수 있었다. (LaS)_xCrS₂(x≈1.20)에서 온도의 저하에 따른 반자성적 상호작용의 약화는 CrS₂층의 온도변화 따른 격자의 변형(distortion)과 관계가 있는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. L. Guemas, P. Rabu, A. Meerschaut, and J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1061 (1988).
 2. G. A. Wiegers, A. Meetsma, R.J. Haange, and J.L. de Boer, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1551 (1998).
 3. G.A. Wiegers, A. Meetsma, S. van Smaalen, R.J. Haange, J. Wulff, T. Zeinstra, J.L. de Boer, S. Kuypers, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, A. Meerschaut, P. Rabu, and J. Rouxel, *Solid State Commun.*, **70(4)**, 409 (1989).
 4. M. Onoda, K. Kato, Y. Gotoh, and Y. Oosawa, *Acta Cryst.*, **B46**, 487 (1990).
 5. P. Rabu, A. Meerschaut, J. Rouxel, and G. A. Wiegers, *J. Solid State Chem.*, **88**, 451 (1990).
 6. A. Janner and T. Janner, *Acta Cryst.*, **A36**, 399 (1980).
 7. A. Janner and T. Janner, *Acta Cryst.*, **A36**, 408 (1980).
 8. J.A. Wilson, F.J. Disalvo and S. Mahajan, *Adv. Phys.*, **24**, 117 (1975).
 9. P.C. Donohue, *J. Solid State Chem.*, **12**, 80 (1975).
 10. L. Otero-Diaz, J.D. FitzGerald, T.B. Williams, and B.G. Hyde, *Acta Cryst.*, **B41**, 405 (1985).
 11. K. Kato, I. Kawada, and T. Takahashi, *Acta Cryst.*, **B33**, 3437 (1977).
 12. K. Kato, *Acta Cryst.*, **B46**, 39 (1990).
 13. Takahashi, T. Oka, O. Yamada, and K. Ametani, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 173 (1971).
 14. A. Meerschaut, P. Rabu, and J. Rouxel, *J. Solid State Chem.*, **78**, 35 (1989).
 15. R. Didchenko and F.P. Gortsema, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 863 (1963).
 16. T.B. Williams, and B.G. Hyde, *Acta Cryst.*, **B44**, 467 (1988).
 17. O. Gorochov and H. McKinzie, *J. Solid State Chem.*, **7**, 400 (1973).
1. L. Guemas, P. Rabu, A. Meerschaut, and J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1061