

für den Einsatz in Hochleistungstonköpfen zur magnetischen Speicherung prädestinieren könnten. Speziell die sehr hohe spezifische Sättigungsmagnetisierung von $\sigma^s = 208 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ (die damit dem Wert des α -Fe von $\sigma^s = 218 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ nahekommt) und auch das niedrige Koerzitivfeld von $H_C = 460 \text{ A m}^{-1}$ sind auf großes Interesse gestoßen.^[6] γ' -Fe₄N kristallisiert perowskitähnlich (Abbildung 1) in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ mit einem Gitterparameter von $a = 3.7900(6) \text{ \AA}$.^[7]

Datenspeichermaterialien

DOI: 10.1002/ange.200502579

Synthese, Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften des halbharten itineranten Ferromagneten RhFe₃N^{**}

Andreas Houben, Paul Müller, Jörg von Appen,
Heiko Lueken, Rainer Niewa und
Richard Dronkowski*

Seit Erfindung der magnetischen Datenspeicherung durch Poulsen vor mehr als hundert Jahren und auch der Entwicklung der ersten magnetischen Festplatte von IBM^[1] besteht anhaltend starker Bedarf an magnetischen Speichermaterialien. Zur Zeit verdoppelt sich die Kapazität von Festplatten jedes Jahr, was schneller ist als die Leistungsentwicklung von Computerchips gemäß Moores Gesetz.^[2] Wenn die Entwicklung der Datenspeicherung auch in Zukunft der der Datenproduktion voranreilen soll, bleibt intensive Forschung auf dem Gebiet der magnetischen Hochleistungsmaterialien eine Herausforderung für die Festkörperchemie,^[3] doch ist das lediglich die logische Fortsetzung der beeindruckenden Geschichte der Festkörpermagnetochemie, wie das Beispiel der berühmten Maghemit-Phase zeigt.^[4]

Auf dem Gebiet der stickstoffhaltigen Materialien wurde das binäre Nitrid γ' -Fe₄N besonders intensiv untersucht, sowohl experimentell^[5–7] als auch theoretisch.^[8,9] Neben seiner bemerkenswerten chemischen Inertheit weist diese Phase faszinierende magnetische Eigenschaften auf, die sie

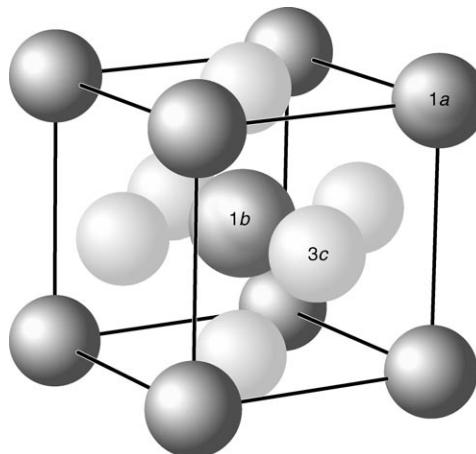


Abbildung 1. Die Kristallstruktur von γ' -Fe₄N in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ($a = 3.7900(6) \text{ \AA}$).^[7] Das große Stickstoffatom (grau) besetzt die Mitte der Elementarzelle (Wyckoff-Position 1b), die Eisenatome (dunkel- und hellgrau) die Eckpositionen (1a) und alle Flächenmitten (3c). Im RhFe₃N ist die 1a-Position vollständig durch Rhodium substituiert.

Es ist ebenfalls seit geraumer Zeit bekannt, daß die Substitution von Eisenatomen auf den Wyckoff-Positionen 1a und/oder 3c die magnetischen Eigenschaften des γ' -Fe₄N beeinflussen kann. Die derart eingebauten Atome kontrollieren im wesentlichen das Kristallwachstum, was zu magnetischen Partikeln mit ausgeprägter Formanisotropie und hohen Koerzitivfeldern führt und sie als Materialien hoher Speicherdichte interessant macht.^[10–12] Wir wissen – ohne Vollständigkeit zu beanspruchen – von einigen Arbeiten, die sich mit bertholliden ternären Nitriden des allgemeinen Typs M_xFe_{4-x}N mit M = Ru,^[10] Os,^[10] Co,^[11] Ir,^[10] Cu,^[13] Ag^[14] und Zn^[15] ($x \ll 1$) sowie Sn ($0 \leq x \leq 1.2$),^[16–18] Mn^[12] und Ni^[5, 19–21] ($0 \leq x \leq 4$) beschäftigen. Substituiert man hingegen Fe durch Pd,^[22] Pt,^[5] Au^[14] oder In,^[15] führt dies zu daltoniden ternären Nitriden MFe₃N des Perowskityps.

Es gibt bereits Ansätze, die die Präferenz der Substitution auf der Wyckoff-Position 1a bzw. 3c mit Affinitätsunterschieden der Atome M und Fe zum Stickstoffatom und, noch entscheidender, durch das Größenverhältnis der Metallradien interpretieren.^[23] Nur wenn der Metallradius des substituierenden Atoms M kleiner ist als der des Eisens ($r_{\text{Fe}} = 1.24 \text{ \AA}$), werden beide Positionen statistisch besetzt. Dieses Verhalten findet man für Mn mit $r_{\text{Mn}} = 1.17 \text{ \AA}$. Größere Substitutionsatome bevorzugen aber eindeutig die Position 1a, da die kuboktaedrische Koordinationssphäre des 1a-Atoms in γ' -Fe₄N viel größer ist als die des 3c-Atoms. Dies lässt sich leicht am längeren ^{1a}Fe-^{3c}Fe-Abstand ablesen (2.68 Å; verglichen mit dem ^{3c}Fe-^{1b}N-Abstand von 1.90 Å) oder, einfacher aus-

[*] Dipl.-Chem. A. Houben, Dr. P. Müller, Dipl.-Chem. J. von Appen, Prof. Dr. H. Lueken, Prof. Dr. R. Dronkowski
Institut für Anorganische Chemie
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-80-92642
E-mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de
Dr. R. Niewa
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

[**] Wir danken Klaus Kruse für die magnetischen Messungen, Dipl.-Chem. Manfred Speldrich für Hilfe bei deren graphischer Darstellung und Dr. Roland Winde (Umicore, Hanau-Wolfgang) für eine Spende an metallischem Rhodium.

gedrückt, an der Tatsache, daß die $1a$ -Atome keine nächsten Stickstoffnachbarn haben, sondern vielmehr mit den $3c$ -Atomen ein kubisch flächenzentriertes Eisengitter bilden.

Diese klassischen Ideen wurden kürzlich durch voraussetzungsfreie, quantenmechanische Gesamtenergierechnungen untermauert und quantifiziert. Weiterhin wurde mit Hilfe parameterfreier Enthalpierechnungen die Existenz eines enthalpisch stabilen und ferromagnetischen ternären Nitrids, namentlich RhFe_3N , vorausgesagt. Die plausible Reaktion (1)



ist nach dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen unter Anwendung des GGA-Austausch-Korrelations-Funktional^[24] exotherm mit einem Energiegewinn (Enthalpiegewinn bei 0 K) von ungefähr $\Delta E = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und sogar -23 kJ mol^{-1} , wenn Rh, Fe und FeN als Ausgangsstoffe gewählt werden. Weiterhin wurden die GGA-Gitterparameter des RhFe_3N in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ zu $a = 3.87 \text{ \AA}$ berechnet. Man sollte allerdings beachten, daß eine Überschätzung der Gitterparameter von etwa einem Prozent für die GGA-Methode typisch ist. Zusätzlich sagen die Rechnungen eine vollständige und ausschließliche Besetzung der $1a$ -Position mit Rh-Atomen voraus. Mit anderen Worten muß das hypothetische RhFe_3N eine daltonide Phase sein. Das magnetische Sättigungsmoment μ_a^s wurde zu $9.2 \mu_B$ pro Formeleinheit berechnet, mit lokalen Momenten von 0.96 und $2.76 \mu_B$ für Rh und Fe.^[24]

Uns ist es nun gelungen, RhFe_3N erstmalig zu synthetisieren. Die Verbindung ist auf mindestens zwei Wegen zugänglich: Die erste Route beginnt mit elementarem Rh und Fe oder $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, die in einer Planetenmühle unter Argonatmosphäre 40 h miteinander vermahlen werden, bis die Produkte nahezu röntgenographisch amorph sind. Die anschließende Nitridierung im Ammoniakstrom bei Temperaturen oberhalb 600°C führt zu zweiphasigen Produkten, die RhFe_3N und FeRh enthalten. Obwohl der Anteil des FeRh abnimmt, wenn das molare Verhältnis Fe:Rh erhöht wird, ändern sich die relativen Intensitäten des ternären Nitrids und seine Gitterparameter praktisch nicht, woraus folgt, daß es keinen Homogenitätsbereich im Sinne von $(\text{Rh}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}_3\text{N}$ zu geben scheint.

Alternativ kann man der gekoppelten Reduktionsroute^[25,26] von Klemm und Mitarbeitern folgen, bei der die Reduktion eines Metalloxids von der gleichzeitigen Bildung einer intermetallischen Legierung begleitet wird. Ternäre Nitride wie RhFe_3N sind mit dieser Methode zugänglich, wenn eine $\text{NH}_3\text{:H}_2$ -Ammonolyse (im Verhältnis 1:1) von Eisen(III)-oxid, Fe_2O_3 , in Gegenwart elementaren Rhodiums durchgeführt wird. Tatsächlich wurden die besten Ergebnisse mit diesen Ausgangsstoffen erzielt. Nichtsdestotrotz können auch andere Eisenoxide in Kombination mit Rhodium verwendet werden, und sogar ein festes Gemenge von Eisen- und Rhodiumoxiden führte mit etwas kleineren Ausbeuten zu RhFe_3N . Auch möchten wir bemerken, daß das gekoppelte Reduktionsprinzip die frühe Existenz von NiFe_3N , PdFe_3N und PtFe_3N erklärt, nämlich anhand der ursprünglichen thermodynamischen Betrachtungen, die schon vor vier Jahrzehnten durchgeführt wurden.^[25,26]

Die Synthese des RhFe_3N wird immer von der Bildung von Nebenprodukten begleitet, was möglicherweise an der kleinen Bildungsenthalpie (siehe oben) liegt. Bei hohen Temperaturen wird die Bildung von FeRh ($Pm\bar{3}m$; $a = 2.9825(3) \text{ \AA}$) als zweiter Phase beobachtet, wohingegen bei niedrigeren Reaktionstemperaturen verschiedene Eisennitride gebildet werden, hauptsächlich $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ($P6_322$; $a = 4.699(2) \text{ \AA}$, $c = 4.382(4) \text{ \AA}$). Durch die oben erwähnte Ammonolyse der oxidischen und elementaren Vorstufen wird die höchste Ausbeute an RhFe_3N (85 Gew.-% bzw. 75 Mol-%) bei 1100°C erzielt, wohingegen die Ausbeute bei 1000°C auf etwa 70 Gew.-% absinkt. Allerdings nehmen wir an, daß reine Proben an RhFe_3N durch Nichtgleichgewichtssynthesen zu erhalten sein müßten.

Die Phasen- und Strukturbestimmung wurde mit hochauflösender Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Aluminiumfolie wurde in den Röntgenstrahl eingesetzt, um die Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Eisens, bedingt durch die $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, herabzusetzen. Ein typisches Röntgendiffraktogramm inklusive Rietveld-Verfeinerung^[27] zeigt Abbildung 2.^[28]

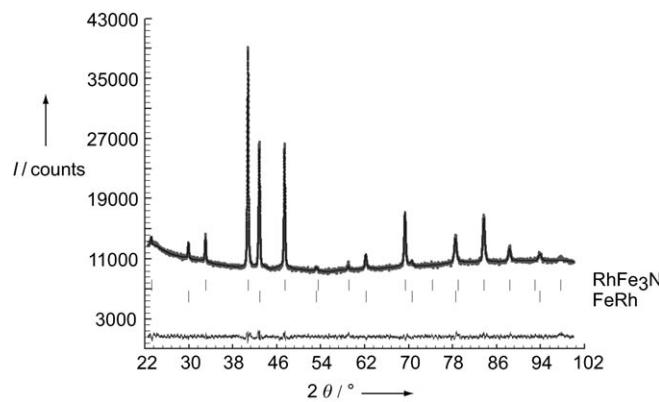


Abbildung 2. Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung für RhFe_3N (erste Phase: $Pm\bar{3}m$; $a = 3.8292(2) \text{ \AA}$) und FeRh (zweite Phase: $Pm\bar{3}m$; $a = 2.9825(3) \text{ \AA}$). Die vertikalen Balken markieren die Positionen der Bragg-Reflexe.

Trotz des Umstands, daß $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ und RhFe_3N sehr ähnliche Gitterparameter aufweisen, lassen sich beide Phasen einfach durch die Intensitäten der 100- und 110-Bragg-Reflexe unterscheiden. Beide Reflexe sind recht schwach für das binäre, aber von mittlerer Intensität für das ternäre Nitrid. Weiterhin ist die 100-Intensität beim $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ fast doppelt so groß wie die 110-Intensität, beim RhFe_3N ist hingegen letztere dreimal größer. Wie die Rechnungen bereits vorhersagten, bestätigt die Verfeinerung eindeutig, daß von beiden möglichen Wyckoff-Positionen ($1a$ und $3c$) ausschließlich die $1a$ -Position vom Rhodium besetzt wird. Darüber hinaus wird diese Position vollständig mit Rhodium besetzt; RhFe_3N ist tatsächlich eine daltonide Verbindung.

Im Einklang mit dem größeren Metallradius von Rhodium ($r_{\text{Rh}} = 1.34 \text{ \AA}$), verglichen mit Eisen ($r_{\text{Fe}} = 1.24 \text{ \AA}$), ist der Gitterparameter von RhFe_3N ($a = 3.8292(2) \text{ \AA}$) etwas größer (ungefähr 1 %) als der des $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Die theoretische Vorhersage ($a = 3.87 \text{ \AA}$) überschätzt den Gitterparameter der Phase

also tatsächlich um 1% – ein ganz typischer Wert für die GGA-Methode (siehe oben).^[24,29]

Die magnetischen Eigenschaften der RhFe_3N -Proben, die unvermeidlich ca. 15 Gew.-% FeRh enthalten, wurden durch SQUID-Magnetometrie (MPMS-5S, Quantum Design) im Temperaturbereich von 300 bis 650 K bei einem angelegten Feld von $B_0 = 0.01$ T untersucht. Bei einer Temperatur von 5 K wurde eine Hystereseschleife im Feldbereich ± 5 T aufgezeichnet. Um den magnetischen Beitrag des FeRh berücksichtigen zu können, wurde eine reine FeRh-Probe unter identischen Bedingungen gemessen und vom Ergebnis der gemischten Probe abgezogen. Diamagnetische Korrekturen und Beiträge der Leitungselektronen heben sich gegenseitig weitestgehend auf und wurden daher vernachlässigt.

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen vor und nach der Korrektur der magnetischen FeRh-Beiträge sind in Abbildung 3 gezeigt. Es ist die Variation der atomaren ma-

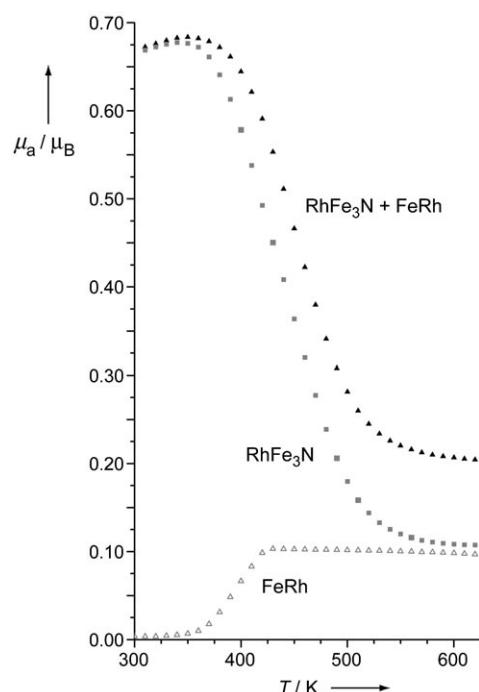


Abbildung 3. Variation des magnetischen Momentes μ_a pro Formeleinheit RhFe_3N bei einem Feld von $B_0 = 0.01$ T als Funktion der Temperatur. Dargestellt sind die gemessenen Werte (\blacktriangle), der FeRh-Anteil (\triangle) und der RhFe_3N -Anteil (\blacksquare).

gnetischen Momente μ_a pro Formeleinheit in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Beim Aufheizen oberhalb 400 K findet man für RhFe_3N das typische Verhalten eines Ferromagneten, und der Curie-Punkt T_C wurde zu 505(25) K ermittelt. Dabei ergibt sich T_C als Schnittpunkt der linearen Anpassung im steilsten Bereich der Magnetisierungskurve mit der T -Achse.^[30] Die Präzision ist einerseits durch die Ungenauigkeit des FeRh-Gehalts in der Probe limitiert, als auch durch die Änderung der magnetischen Eigenschaften dieser intermetallischen Verbindung beim Erwärmen aufgrund eines Anlaßeffekts.^[31] Die Hystereseschleife bei 5 K ist in Abbildung 4 gezeigt. Deren Auswertung ergibt ein Koer-

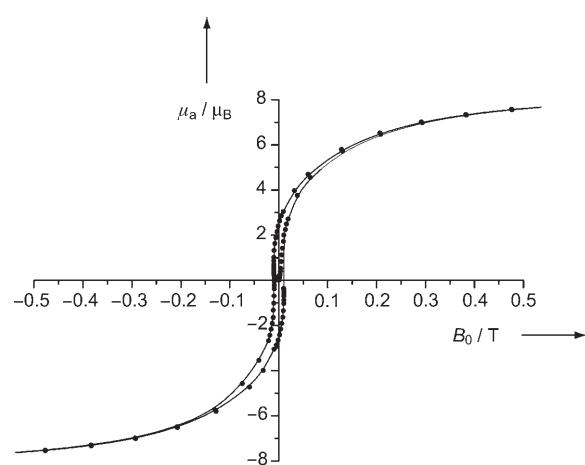
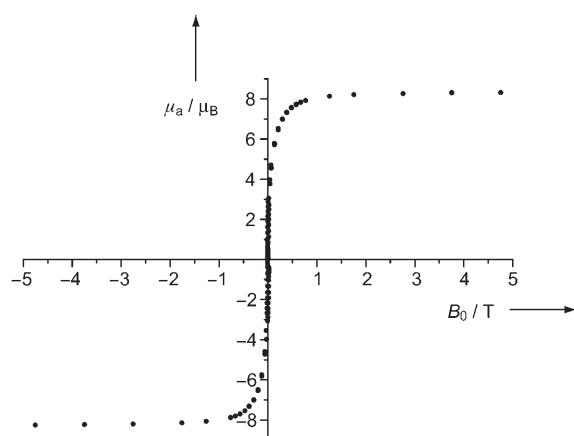


Abbildung 4. Hystereseschleife von RhFe_3N bei 5 K (oben) und Teil der Schleife mit Remanenz und Koerzitivfeld (unten). Im unteren Teil der Abbildung sind zur besseren Sichtbarkeit orientierende Kurven eingezeichnet.

zitivfeld H_C , das das Feld des γ' - Fe_4N um ungefähr eine Größenordnung übertrifft. Mit diesem Ergebnis sowie einer Remanenz von $\mu_0 M_R = 0.52(1)$ T kann RhFe_3N als ein halbhartes ferromagnetisches Material identifiziert werden.^[32] Bei $B_0 = 5$ T erreicht die Sättigungsmagnetisierung einen Wert von $\sigma^s = 163(2)$ $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$, gleichbedeutend einem $\mu_a^s = 8.3(1)$ μ_B pro Formeleinheit. Warum das Koerzitivfeld H_C größer als beim γ' - Fe_4N ausfällt, ist bislang ungeklärt. Die 11% Abweichung für μ_a^s zwischen dem experimentellen ($8.3 \mu_B$) und dem theoretischen Wert ($9.2 \mu_B$) wird sehr wahrscheinlich durch eine Überschätzung (GGA) des lokalen Moments auf dem Rh-Atom verursacht. Neutronendiffraktionsmessungen könnten diese Frage letztlich beantworten, und experimentelle Untersuchungen dahingehend sind auf dem Weg.

Ein weiterer Blick auf die dichtefunktionaltheoretischen Voraussagen ergibt für das γ' - Fe_4N einen Bulkmodul K_0 – der eine simple Abschätzung der mechanischen Härte ermöglicht – von 172 GPa, in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem kürzlich experimentell ermittelten Wert von 155(3) GPa.^[33] Auch hier muß die leichte theoretische Über-

schätzung dem GGA-Funktional zugeschrieben werden. Interessanterweise wird der Bulkmodul des RhFe_3N mit 187 GPa noch größer berechnet, so daß die ternäre Phase nicht nur ein magnetisch halbharter Ferromagnet ist, sondern auch mechanisch härter sein sollte als $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ – eine wirklich verheißungsvolle Kombination physikalischer Eigenschaften, wenn man an den Einsatz in Tonköpfen denkt.

Zusammenfassend wurde das neue ternäre Eisenrhodumnitrid RhFe_3N synthetisiert und strukturell charakterisiert. RhFe_3N ist eine daltonide Phase, bei der Rh ausschließlich auf der 1a-Position der im Perowskittyp kristallisierenden Verbindung zu finden ist, genau wie es dichtefunktional-theoretisch vorhergesagt wurde. Die magnetischen Eigenschaften weisen die neue Phase als einen halbhartem itineranten Ferromagneten mit einer Sättigungsmagnetisierung von $8.3 \mu\text{B}$ pro Formeleinheit und einer Curie-Ordnungstemperatur von $T_C \approx 505 \text{ K}$ aus.

Eingegangen am 22. Juli 2005

Online veröffentlicht am 18. Oktober 2005

Stichwörter: Ferromagnetismus · Festkörpersynthese · Rhodium · Strukturaufklärung · Ternäre Nitride

- [24] J. von Appen, R. Dronkowski, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1205.
- [25] W. Bronger, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *319*, 58.
- [26] H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *357*, 299.
- [27] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF Version 2.8, Juli 2004, ILL, unveröffentlicht.
- [28] Die Röntgendiffraktometrie wurde bei 20°C mit einem kalibrierten Image-Plate-Pulverdiffraktometer (Huber G670) und $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$, Flachpräparat, $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, Schrittweite 0.005° in 2θ) durchgeführt. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm FullProf^[27] und einer Pseudo-Voigt-Profilfunktion mit einem Gauß/Lorentz-Mischungsparameter $\eta = 0.48(2)$ erstellt. Die Residualwerte des RhFe_3N sind $R_p = 0.0114$ und $R_B = 0.0790$ für 14 Bragg-Reflexe (1900 Datenpunkte) und 11 verfeinerte Parameter. Die Positionen sind 1a für Rh, 1b für N und 3c für Fe (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$). Das Molekulargewicht beträgt $M = 284.45 \text{ g mol}^{-1}$ mit einem Elementarzenvolumen von $V = 56.147(3) \text{ \AA}^3$. Die röntgenographische Dichte ist $\rho = 8.41 \text{ g cm}^{-3}$.
- [29] J. P. Perdew in *Electronic Structure of Solids '91* (Hrsg.: P. Ziesche, H. Eschrig), Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [30] R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malézieux, J.-P. Jamet, M. Verdaguier, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4633.
- [31] J. M. Lommel, J. S. Kouvel, *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 1263.
- [32] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford, **1997**.
- [33] J. F. Adler, Q. Williams, *J. Geophys. Res. B* **2005**, *110*, 1203.

- [1] A. S. Hoagland, *IEEE Trans. Magn.* **2003**, *39*, 1871.
- [2] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*, 114.
- [3] M. Albrecht, J.-U. Thiele, A. Moser, *Phys. J.* **2003**, *2*, 25.
- [4] R. Dronkowski, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 27.
- [5] G. W. Wiener, J. A. Berger, *J. Met.* **1955**, *7*, 360.
- [6] S. K. Chen, S. Jin, T. H. Tiefel, Y. F. Hsieh, E. M. Gyorgy, D. W. Jonson, Jr., *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 6247.
- [7] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *J. Alloys Compd.* **1995**, *227*, 10.
- [8] S. Matar, P. Mohn, G. Demazeau, B. Siberchicot, *J. Phys. Fr.* **1988**, *49*, 1761.
- [9] C. A. Kuhnen, R. S. De Figueiredo, V. Drago, E. Z. da Silva, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *111*, 95.
- [10] D. Andriamandroso, S. Matar, G. Demazeau, L. Fournès, *IEEE Trans. Magn.* **1993**, *29*, 2.
- [11] S. Matar, L. Fournès, S. Chérubin-Jeannette, G. Demazeau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, *30*, 871.
- [12] B. Siberchicot, S. F. Matar, L. Fournès, G. Demazeau, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1990**, *84*, 10.
- [13] R. S. de Figueiredo, J. Focet, A. V. dos Santos, C. A. Kuhnen, *J. Alloys Compd.* **2001**, *315*, 42.
- [14] R. S. de Figueiredo, C. A. Kuhnen, A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *173*, 141.
- [15] C. A. Kuhnen, R. S. De Figueiredo, A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *219*, 58.
- [16] D. Andriamandroso, L. Fefilatiev, G. Demazeau, L. Fournès, M. Pouchard, *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 1187.
- [17] Z. J. Zhao, D. S. Xue, F. S. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *232*, 155.
- [18] Z. Zhao, D. Xue, Z. Chen, F. Li, *Phys. Status Solidi A* **1999**, *174*, 249.
- [19] F. Li, J. Yang, D. Xue, R. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 2343.
- [20] P. Rochegude, J. Focet, *Ann. Chim.* **1983**, *8*, 533.
- [21] G. Shirane, W. J. Takei, S. L. Ruby, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 49.
- [22] H. H. Stadelmaier, A. C. Fraker, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1960**, *218*, 571.
- [23] C. Cordier-Robert, J. Focet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 39.