

## Упорядочение кислородных вакансий в монокристалле перовскита $\text{CaMnO}_{3-\delta}$

© С.Ф. Дубинин, Н.Н. Лошкарева, С.Г. Теплоухов, Ю.П. Сухоруков,  
А.М. Балбашов\*, В.Е. Архипов, В.Д. Пархоменко

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Московский энергетический институт,  
117935 Москва, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.tu

(Поступила в Редакцию 22 октября 2004 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов впервые исследовано структурное состояние монокристалла перовскита  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  в области температур 300–840 К. Обнаружено, что кислородные вакансии в кристалле упорядочиваются в рамках двух типов сверхструктур. Наибольший объем в оксиде ( $\sim 75\%$ ) занят фазой с относительным числом вакансий  $\delta = 1/4$ , остальной объем относится к сверхструктуре с меньшим содержанием вакансий ( $\delta = 1/5$ ). Определен дефицит кислорода в решетке кристалла:  $\delta = 0.238$ . Механизм упорядочения кислородных вакансий в оксиде обсуждается с учетом его зарядового состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке МПНИТ РФ (контракт № 40.012.1.1.1150), программы ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры веществ и фундаментальных свойств материи“, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ № НШ-639.2003.2, проектов Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-16425, 02-02-16429.

Соединения  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  относятся к широкому классу нестехиометрических оксидов  $\text{ABO}_{3-\delta}$  с перовскитной структурой, в которых электронное легирование осуществляется не изовалентной примесью, а путем создания кислородных вакансий. Сравнительно давно указывалось на то, что в перовскитах с дефицитом кислорода (по отношению к стехиометрическому составу) возможно явление упорядочения кислородных вакансий [1]. При малых значениях параметра  $\delta$  кислородные вакансии располагаются в кристаллической решетке данных оксидов случайным образом. Однако по мере роста  $\delta$  возникает „взаимодействие“ между вакансиями и энергетически выгодным становится упорядоченное размещение этих дефектов в решетке. При этом электронейтральность дефектного оксида обеспечивается адекватным понижением валентности ионов переходных элементов. В настоящее время известны уровни величин  $\delta$  в соединении  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , вблизи которых возможно существование сверхструктур кислородных вакансий. Эти величины были определены в работе [2] методом порошковой дифракции электронов

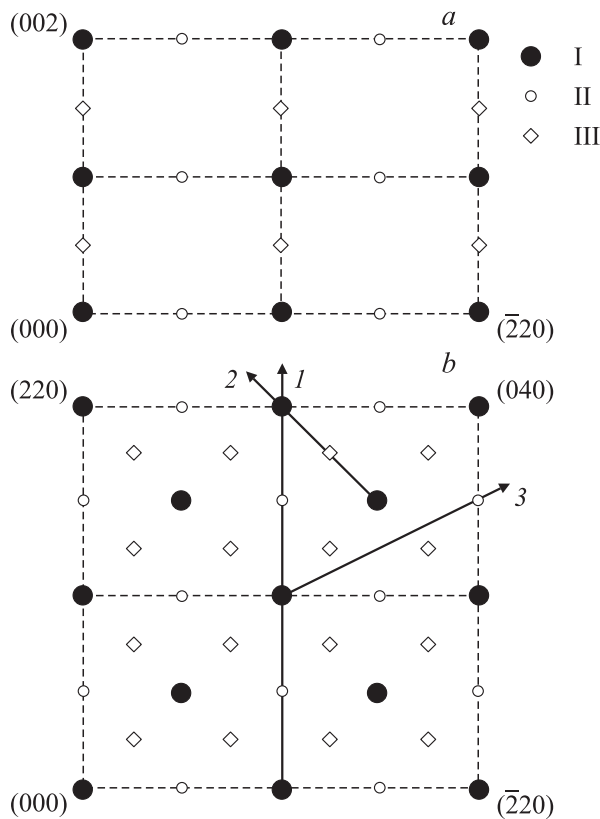
$$\delta_1 = 0.2, \quad \delta_2 = 0.25, \quad \delta_3 = 0.333, \quad \delta_4 = 0.5. \quad (1)$$

Основная цель данной работы состоит в изучении параметров порядка кислородных вакансий в монокристалле  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  с относительно низким уровнем дефицита по кислороду ( $0.2 < \delta < 0.25$ ). При этом необходимая чувствительность эксперимента, а именно резкая контрастность кислородных вакансий в кристаллической решетке, достигалась за счет использования в дифракционных опытах пучка тепловых нейтронов. Действительно, амплитуда ядерного рассеяния нейтронов

ионами кислорода имеет максимальную среди химических элементов в оксиде величину:  $b_{\text{O}} = 0.58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $b_{\text{Mn}} = -0.37 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $b_{\text{Ca}} = 0.47 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$  [3].

Монокристалл  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  для нейтронографических исследований был выращен в Московском энергетическом институте методом зонной плавки в печи типа URN-2-ZM в атмосфере аргона. Атмосфера аргона является восстановительной по сравнению с воздухом и кислородом. Необходимые для выращивания кристалла поликристаллические образцы были получены с помощью твердофазной реакции из соединений  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  в стехиометрическом соотношении. Первичный синтез был выполнен при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 10 h. Полученная керамика была перетерта, просеяна и спрессована в цилиндрический стержень. Окончательный отжиг проводился при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 10 h. Рост монокристалла осуществлялся со скоростью 9.5 mm/h при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в печи отжига, расположенной непосредственно ниже фронта кристаллизации. Выращенный кристалл отжигался при  $1000^\circ\text{C}$  еще 3 h и затем медленно (в течение 5 h) охлаждался до комнатной температуры. Атмосфера в кристаллизационной камере в процессе роста и отжига поддерживалась током аргона высокой чистоты с расходом около 10 l/h. Кристаллические образцы для измерений имели цилиндрическую форму с линейными размерами  $d = 3 \text{ mm}$  и  $l = 6 \text{ mm}$ . При этом ось цилиндра образца приблизительно соответствовала кристаллографическому направлению [001].

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов [4]. Длина волны падающих на образец нейтронов  $\lambda$ , сфор-



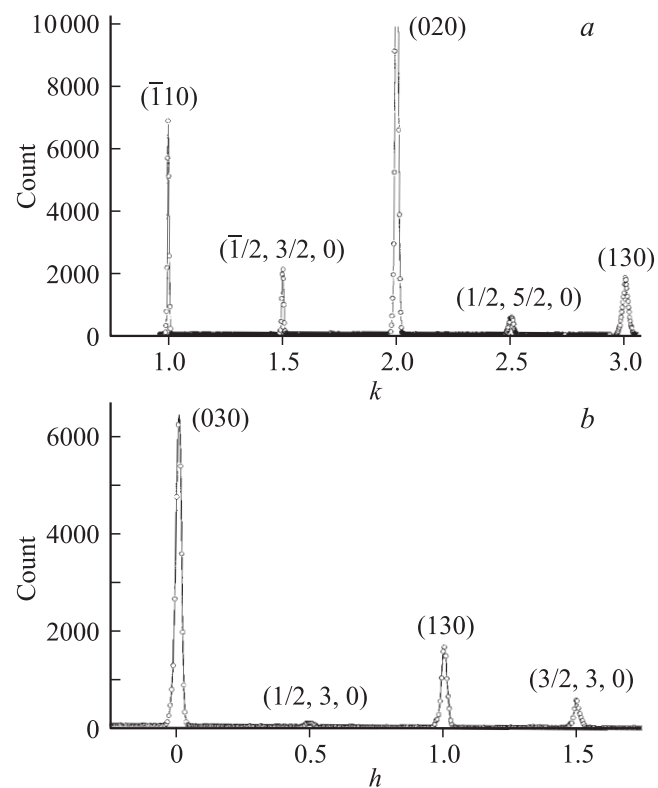
**Рис. 1.** Положение структурных (I) и сверхструктурных (II, III) рефлексов на плоскостях обратной решетки (110) (*a*) и (001) (*b*) кристалла перовскита  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  при 300 К.

мированная двойным кристаллом-монохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла  $1.567 \text{ \AA}$ . Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны монохроматических нейтронов позволили практически подавить на нейтронограмме монокристалла эффекты кратных дифракционных гармоник, что существенно повысило чувствительность методики. Например, относительная интенсивность брэгговских рефлексов на дифрактограмме эталонного кристалла оксида, отвечающих длине волны  $\lambda/2$ , составляла всего 0.02% от интенсивности основных брэгговских отражений.

Отметим еще раз, что удачный выбор методики и использование в экспериментах монокристаллического образца существенно повышают надежность и точность определения возможных периодов упорядочения кислородных вакансий.

Картини нейтронного рассеяния кристалла  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  получались при  $T \geq 300 \text{ K}$ . Известно [5], что в данной области температур интересное нас соединение находится в парамагнитном состоянии. Это обстоятельство существенно упрощает трактовку результатов эксперимента, поскольку в парамагнитной области дифракционные картины кристалла не содержат магнитных брэгговских рефлексов.

На рис. 1, *a* и *b* схематично представлены картины нейтронной дифракции кристалла на плоскостях двух симметричных сечений его обратной решетки — (110) и (001) соответственно. Темными кружками I показаны положения основных структурных рефлексов. Другие символы (II, III) соответствуют позициям дополнительных рефлексов. В качестве примера на рис. 2, *a* и *b* приведены две реальные дифракционные картины, полученные при 300 К вдоль кристаллографических направлений, указанных на рис. 1, *b* прямыми 1 и 2 соответственно (направление сканирования показано на этих линиях стрелкой). Как видно из рис. 2, *a*, *b*, все дополнительные максимумы расположены строго на половине расстояния между основными брэгговскими рефлексами, соответствующими структуре перовскитного куба. Иными словами, положения дополнительных пиков на картине рассеяния совпадают с позициями рефлексов, отвечающих кратной длине волны  $\lambda/2 = 0.7835 \text{ \AA}$ . Как отмечалось выше, относительная величина интенсивностей кратных рефлексов  $I_{hkl}(\lambda/2)/I_{hkl}(\lambda) = 0.0002$ , т. е. очень мала. В условиях реальных экспозиций максимальный кратный эффект не превышает 2 импульсов и не может быть заметен на дифракционной картине. Таким образом, все дополнительные рефлексы на рис. 1, *a*, *b* не являются кратными дифракционными гармониками, их следует считать сверхструктурными. Эта сверхструктура

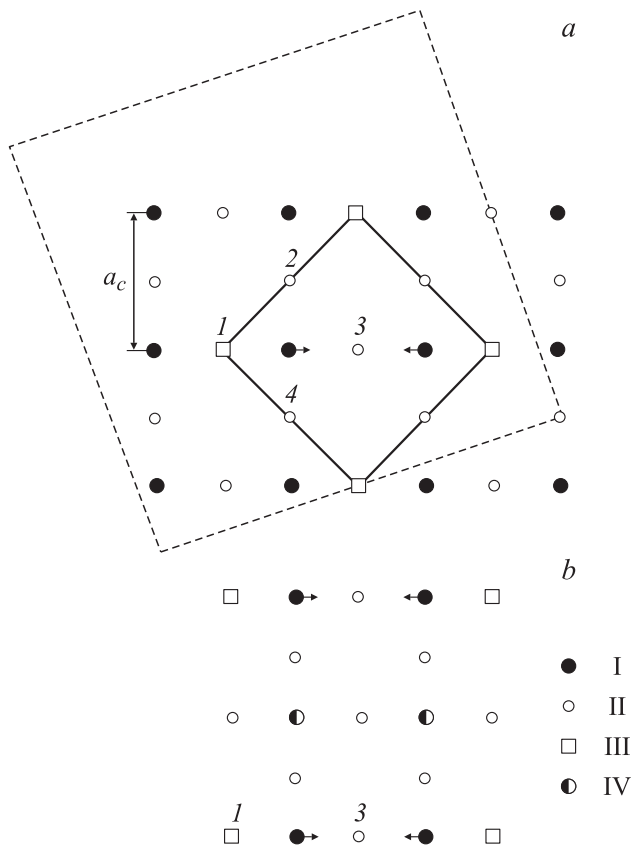


**Рис. 2.** Картины рассеяния нейтронов кристалла  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , полученные при 300 К. *a* — вдоль направления [110] относительно узла обратной решетки ( $\bar{1}10$ ); *b* — вдоль направления [100] относительно узла обратной решетки (030).

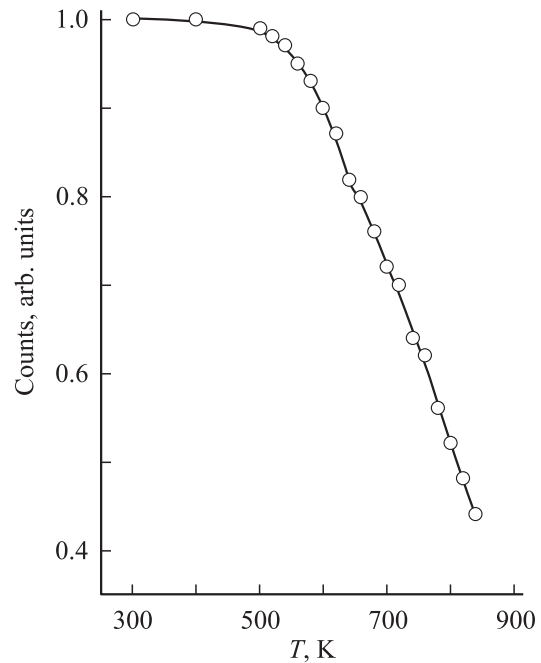
характеризуется системой волновых векторов

$$\mathbf{q}_1 = (1/2, 1/2, 0)2\pi/a_c, \quad \mathbf{q}_2 = (0, 0, 1/2)2\pi/a_c, \\ a_c = 3.73 \text{ \AA}. \quad (2)$$

Присутствие сверхструктурных рефлексов типа  $\mathbf{q}_2$  на плоскости обратной решетки (001) (рис. 1, *b*) свидетельствует о наличии структурных доменов в кристалле  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ . Векторные соотношения (2) однозначно определяют размеры элементарной ячейки наблюдаемой сверхструктуры. На рис. 3, *a* сплошными линиями показаны размеры ячейки на плоскости ( $x, y$ ). Как видно из рис. 3, *b*, вдоль направления  $z$  период элементарной ячейки  $c$  составляет  $2a_c$ . На рис. 3, *a, b* I — ионы марганца (ионы кальция на рисунке не показаны, поскольку они не участвуют в формировании сверхструктуры), II — анионы кислорода. Физически элементарную ячейку сверхструктуры можно обозначить в кристалле только кислородными вакансиями (III на рис. 3, *a, b*). На двенадцать ионов кислорода в этой ячейке приходится только одна вакансия. Поскольку элементарная ячейка включает в себя четыре формульные единицы оксида, число вакансий на одну формульную единицу, очевидно, составляет  $\delta_2 = 0.25$ .



**Рис. 3.** Упорядочение кислородных вакансий в кристалле перовскита  $\text{CaMnO}_{2.75}$ . *a* — на плоскости (110), размеры элементарной ячейки показаны сплошными линиями, *b* — вдоль направления [001] (относительно линии 1–3 на части *a*). I —  $\text{Mn}^{3+}$ , II —  $\text{O}^{2-}$ , III — кислородная вакансия, IV —  $\text{Mn}^{4+}$ .



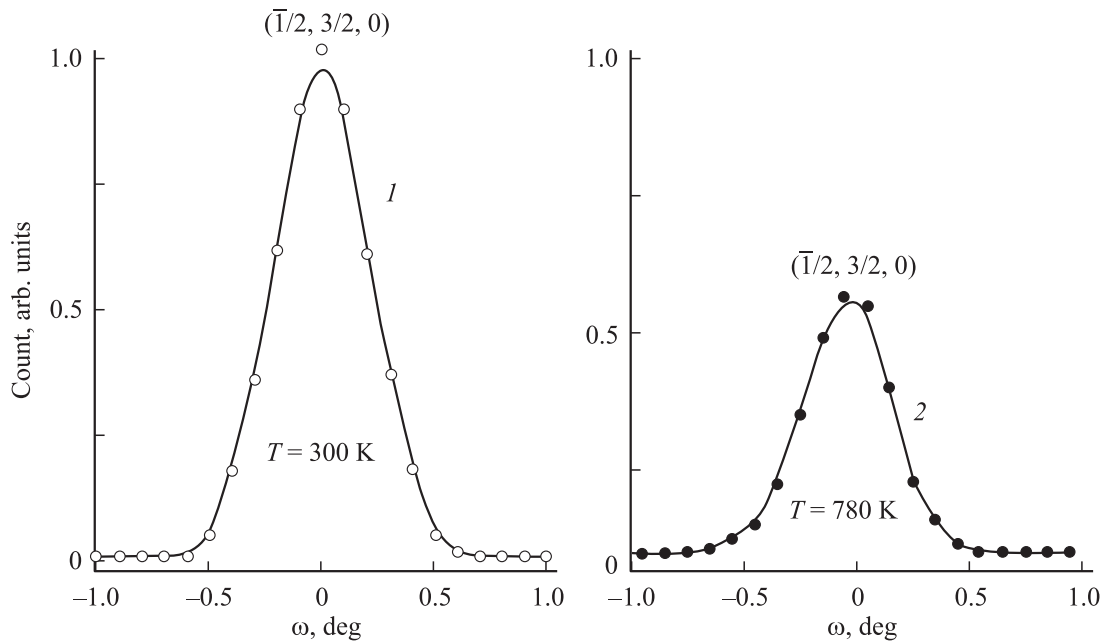
**Рис. 4.** Температурная зависимость пиковой интенсивности сверхструктурного рефлекса  $(201)_0$  на картине рассеяния нейтронов кристалла  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ .

Таким образом, уже из соображений симметрии следует факт существования в массивном кристалле  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  упорядоченного расположения вакансий с плотностью  $\delta_2 = 1/4$ . Далее мы это докажем с помощью непосредственного анализа интенсивностей сверхструктурных и структурных рефлексов.

Для доказательства происхождения сверхструктуры (2) представляет интерес ее температурная зависимость в массивном кристалле  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ . Возможны два механизма температурного разрушения сверхструктуры кислородных вакансий. Первый связан с процессом восстановления в образце стехиометрического состава по кислороду (т.е. с уменьшением параметра  $\delta$  по мере роста температуры). Например, по данным [5] параметр  $\delta$  становится равным нулю после отжига поликристаллического образца  $\text{CaMnO}_{2.84}$  в присутствии кислорода при температуре 1000 К. Этот эффект является необратимым. Второй механизм обусловлен подвижностью кислородных вакансий при высоких температурах. Известна эмпирическая связь температуры начала движения вакансий ( $T_S$ ) с температурой плавления вещества ( $T_m$ ) [6]

$$T_S \cong 0.3T_m \quad (3)$$

По нашему мнению, в массивном монокристалле  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  основным является второй механизм. В пользу этого свидетельствует характер температурной зависимости пиковой интенсивности сверхструктурного рефлекса  $(\sqrt{2}, 3/2, 0)$  в интервале 300–840 К (рис. 4). Как видно из этого рисунка, уменьшение интенсивности сверхструктурного рефлекса на дифракцион-



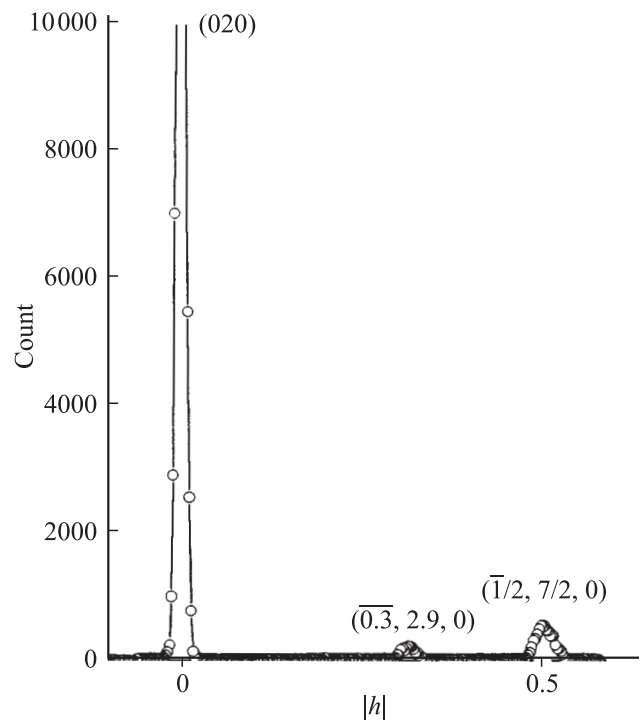
**Рис. 5.** Кривые качания кристалла  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , измеренные в окрестности сверхструктурного рефлекса  $(\bar{1}/2, 3/2, 0)$  при 300 (1) и 780 К (2).

ной картине имеет место при нагреве кристалла выше 530 К. Эта температура близка к  $T_S$ , определенной по соотношению (3), где  $T_m = 1770$  К — температура появления жидкой фазы на диаграмме состояний  $\text{CaMnO}_3$  [7]. На рис. 5 приведены кривые качания кристалла  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , измеренные в окрестности рефлекса  $(\bar{1}/2, 3/2, 0)$  при 300 (кривая 1) и 780 К (кривая 2). Как видно из рисунка, от температуры зависит только пиковая интенсивность, а ширина рефлексов в температурном интервале 300–780 К остается неизменной. Более того, после медленного охлаждения образца от  $T = 840$  К интенсивность сверхструктурного рефлекса восстанавливается до исходного значения в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, изложенные выше факты свидетельствуют в пользу того, что разрушение сверхструктуры осуществляется в массивном монокристалле  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  при не слишком высоких температурах вследствие диффузии кислородных вакансий.

Следует отметить, что описанная выше сверхструктура кислородных вакансий является основной, но не единственной в кристалле  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ . Мы намеренно не усложняли рис. 1 и поэтому не указали на нем рефлексы второй сверхструктуры, которые по интенсивности значительно меньше рефлексов основной сверхструктуры. Определим элементарную ячейку и объемную долю более слабой сверхструктуры в исследуемом кристалле. Этот результат представляется интересным, поскольку он будет свидетельствовать о механизме концентрационного перехода в  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  между упорядоченными состояниями в ряду (1).

На рис. 6 представлена картина рассеяния нейтронов кристалла  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , полученная при 300 К вдоль направления  $[\bar{1}30]$  относительно узла обратной решетки (020).

На рис. 1, *b* это направление показано линией 3. Как видно из рис. 6, наряду с уже известными структурными и сверхструктурными пиками на картине наблюдается сверхструктурный максимум  $(\bar{0}.3, 2.9, 0)$ . Волновой век-



**Рис. 6.** Картина рассеяния нейтронов кристалла  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , полученная при 300 К вдоль направления  $[\bar{1}30]$  относительно узла обратной решетки (020).

Координаты атомов в репере элементарной ячейки сверхструктуры (2)

Ионы кислорода				Ионы марганца				Ионы кальция							
№ п/п	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	№ п/п	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	№ п/п	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	№ п/п	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1	0	0	0	7	0	0	1/2	1	3/4	1/4	1/4	1	3/4	1/4	1/4
2	0	1/2	0	8	0	1/2	1/2	2	1/4	3/4	1/4	2	1/4	3/4	1/4
3	1/2	1/2	0	9	1/2	1/2	1/2	3	1/4	1/4	1/2	3	3/4	1/4	3/4
4	1/2	0	0	10	1/2	0	1/2	4	3/4	3/4	1/2	4	1/4	3/4	3/4
5	1/4	1/4	1/4	11	1/4	1/4	3/4								
6	3/4	3/4	1/4	12	3/4	3/4	3/4								

тор второй фазы равен

$$\mathbf{q}_3 = (030) - (\overline{0.3}, 2.9, 0) = (0.3, 0.1, 0)2\pi/a_c. \quad (4)$$

Отметим, что по данным порошковой дифракции нейтронов практически невозможно определить волновой вектор типа (4) из-за несимметричной ориентации его в обратной решетке кристалла. С помощью (4) можно построить элементарную ячейку второй сверхструктуры. Ее размеры на плоскости  $(110)_c$  указаны на рис. 3, *a* штриховыми линиями. Параметр ячейки второй сверхструктуры на плоскости (*xy*) составляет  $a = [(3a_c)^2 + (a_c)^2]^{0.5} = 3.162a_c$ , т.е. является несоизмеримым по отношению к периоду перовскитного куба. Эта ячейка является тетрагональной, так как ее период *c* вдоль направления  $[001]_c$  совпадает с периодом перовскитного куба. Из рисунка нетрудно определить, что ячейка включает в себя 30 позиций кислорода (десять формульных единиц), две из которых вакантны: одна в углу ячейки, вторая в центре базисной плоскости. Таким образом, плотность вакансий на одну формульную единицу составляет  $\delta_1 = 0.2$ . Отсюда следуют два вывода. Во-первых, существование в одном образце двух сверхструктур означает, что в оксиде с параметром  $\delta$ , не совпадающим с величинами ряда (1), имеет место фазовое расслоение, т.е. переход от структуры с меньшим  $\delta_1 = 0.2$  к сверхструктуре с большим параметром  $\delta_2 = 0.25$  осуществляется посредством образования зародышей новой фазы и последующего их роста по мере увеличения концентрации кислородных вакансий в кристалле. Во-вторых, логично предположить существование сверхструктуры вакансий с минимальной величиной параметра  $\delta_0 = 0.1$ . Основные периоды в рамках предполагаемого упорядочения такие же, как и в варианте (4). Отличие состоит в том, что кислородные вакансии располагаются только в углах ячейки, ограниченной штриховыми линиями на рис. 3, *a*.

Объемную долю упорядоченных фаз в кристалле можно оценить с помощью простого соотношения  $I(\overline{1/2}, 7/2, 0)/I(\overline{0.3}, 2.9, 0) = 4.5 \cong \nu\delta_2^2/(1-\nu)\delta_1^2$ , где  $\nu$  — доля основной сверхструктуры. Итак, величина  $\nu$  в образце составляет  $\cong 75\%$ . Таким образом, средняя плотность кислородных вакансий в исследуемом нами кристалле определяется величиной  $\bar{\delta} = 0.75\delta_2 + 0.25\delta_1 = 0.238$ . Теперь представляется возможным рассчитать

величины интенсивностей на нейтрон-дифракционной картине кристалла  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  для того, чтобы более детально описать устройство элементарных ячеек сверхструктур (2) и (4). В качестве примера выполним эту процедуру для сверхструктуры, отвечающей содержанию кислородных вакансий в оксиде  $\delta_2$ .

Напомним здесь, что размеры элементарной ячейки сверхструктуры (2) указаны на рис. 3. Координаты атомов в репере этой ячейки приведены в таблице. Далее удобно сравнить интенсивности структурного пика  $(\overline{110})_c$  и сверхструктурного рефлекса  $(\overline{1/2}, 3/2, 0)_c$ . Эти рефлексy имеют близкие положения на плоскости рассеяния и несильно различающиеся величины интенсивностей на картине рассеяния (рис. 2, *a*). Экспериментальное отношение их интенсивностей составляет  $I(\overline{110})_c/I(\overline{1/2}, 3/2, 0)_c = 3.3$ . Сравним это значение с расчетом. В репере ячейки сверхструктуры индексы указанных выше рефлексов будут (200) и (210) соответственно. Структурные амплитуды для отражений (200) и (210) можно рассчитать с помощью хорошо известного соотношения

$$F_{hkl} = \sum b_j \sum_{xyz} \cos 2\pi(hx + ky + lz), \quad (5)$$

где  $b_j$  — ядерные амплитуды рассеяния кислорода, марганца и кальция. Для структурного рефлекса (200) величина (5) составляет  $F_{(200)} = (3 \cdot 0.58 + 4 \cdot 0.37 - 4 \cdot 0.47) \cdot 10^{-12} \text{ см} = 1.34 \cdot 10^{-12} \text{ см}$ . Из развернутой записи  $F_{(200)}$  видно, что нами учтено наличие кислородной вакансии в ячейке, а малая величина структурной амплитуды обусловлена, в частности, близкими величинами ядерных амплитуд рассеяния марганца и кальция, которые в данном случае рассеивают нейтроны в противофазе. Величина структурной амплитуды  $F_{(210)}$  при учете в (5) только кислородной вакансии будет равна  $-1 \cdot 0.58 \cdot 10^{-12} \text{ см}$ . В этом приближении расчетная величина  $I(\overline{110})_c/I(\overline{1/2}, 3/2, 0)_c = F_{(200)}^2/\nu F_{(210)}^2$  составляет 7.1 и заметно превышает экспериментальное значение. Для лучшего согласия расчета и эксперимента мы усложнили модель элементарной ячейки. Эта модификация связана с частичным изменением электронной структуры ионов марганца в кристалле  $\text{CaMnO}_{2.762}$  с кислородными вакансиями. Действительно, начиная со стехиометрического перовскита  $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$

создание одной анионной вакансии вызывает восстановление  $2\text{Mn}^{4+}$  до  $2\text{Mn}^{3+}$  и одновременно два октаэдра  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  трансформируются в две пирамиды  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$ , внутри которых ион  $\text{Mn}^{3+}$ , очевидно, не является янтеллеровским. Таким образом, доля ионов  $\text{Mn}^{3+}$  вдвое превышает долю кислородных вакансий в  $\text{CaMnO}_{2.75}$  (рис. 3, *a, b*). Для того чтобы согласовать обсуждаемые здесь расчетные интенсивности с экспериментом, мы предположили, что ионы  $\text{Mn}^{3+}$  смещаются внутрь пирамиды на величину  $0.02\sqrt{2}$ . На рис. 3, *a, b* направления смещений указаны стрелками. Такие смещения снижают, по нашему мнению, локальные напряжения, обусловленные кислородными вакансиями в  $\text{CaMnO}_{2.75}$ . Итак, расчетные структурные амплитуды и структурные факторы в рамках нашей модели имеют вид  $F_{(210)} = -1 \cdot 0.58 - \cos 292^\circ \cdot 0.37 - \cos 292^\circ \cdot 0.37 = 0.85$ ,  $F_{(210)}^2 = 0.72$ ,  $F_{(200)}^2/\nu F_{(210)}^2 = 3.3$ , что находится в полном согласии с экспериментом.

Установленный факт смещений ионов  $\text{Mn}^{3+}$  является принципиальным, поскольку он указывает на существование в парамагнитном кристалле  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  зарядового упорядочения, которое тесным образом связано с кислородными вакансиями. Действительно, с одной стороны, ионы  $\text{Mn}^{3+}$  образуются в оксиде только при наличии кислородных вакансий, а с другой — обуславливают их дальнедействующее кулоновское взаимодействие, посредством которого и формируются сверхструктуры типа (2) и (4). Вполне естественным в этих условиях представляется также факт расслоения в дефектном кристалле с произвольной величиной  $\delta$  на две сверхструктуры, строго отвечающие уровням  $\delta_1$  и  $\delta_2$ , так как даже частичный беспорядок в расположении вакансий, обязательно существующий в рамках однофазного порядка, энергетически невыгоден.

Авторы благодарят Л.Н. Рыбину за помощь в получении монокристалла.

## Список литературы

- [1] K.R. Poeppelmeier, M.E. Leonowicz, J.M. Longo. *Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
- [2] A. Reller, J.M. Thomas, D.A. Jefferson. *Proc. R. Soc. Lond. A* **394**, 223 (1984).
- [3] И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов. *Физика нейтронов низких энергий*. Наука, М. (1965). 607 с.
- [4] С.Г. Теплоухов, В.В. Чернобровкин, Л.А. Высоцкая, Б.Н. Гошицкий, М.Б. Дорофеева, С.Ф. Дубинин, А.И. Козлов, С.К. Сидоров. *ПТЭ* **3**, 37 (1983).
- [5] J. Briatico, V. Alascio, R. Allub, A. Butera, A. Caneiro, M.T. Causa, M. Tovar. *Phys. Rev. B* **53**, 21, 14020 (1996).
- [6] Дж. Динс, Дж. Виньярд. *Радиационные эффекты в твердых телах*. ИЛ, М. (1960). 243 с.
- [7] P.V. Muan, A. Riboud. *J. Am. Cer. Soc.* **46**, 33 (1963).