

Etude des transitions de phases dans les systèmes $K_3MO_3F_3-A_3MO_3F_3$ ($A = Na, Rb; M = Mo, W$)

M. Fouad,* J. P. Chaminade,^{†,1} J. Ravez,[†] et A. Sadel*

*Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences, B.P.20 El Jadida, Maroc; [†]Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received September 12, 1994; in revised form January 3, 1996; accepted February 27, 1996

X-ray diffraction, differential thermal analysis, polarized light microscopy, and dielectric measurements have been used to study phase transitions and solid solutions in the $K_3MO_3F_3-A_3MO_3F_3$ ($A = Rb, Na; M = Mo, W$) systems. $K_3MO_3F_3-Na_3MO_3F_3$ ($M = Mo, W$) systems show two solid solutions; the first (SS1) near $x = 0$ ($K_{3-x}Na_xMO_3F_3$) involves only one transition at T_C which is practically independent of composition. The sharp transition at T_1 ($< T_C$) for $x = 0$ disappears or vanishes for $x = 0.03$. The second solid solution (SS2) near $K_2NaMO_3F_3$ retains cubic symmetry down to 80 K. $Rb_3MO_3F_3-K_3MO_3F_3$ systems show three solid solutions. The SS1 and SS3 exist close to the rubidium and potassium extremes of the binary lines. The pure phases display transitions at T_1 and T_C . For compositions far from $y = 0$ or $y = 3$ ($Rb_{3-y}K_yMO_3F_3$), T_C decreases and T_1 decreases abruptly and for SS1 becomes indetectable. The solid solution SS2 (near $y = 1$) has cubic symmetry down to 80 K for $M = W$, and a cubic–noncubic transition at low temperature for $M = Mo$. In any case, the phase transitions are of first order, reversible, and improper character. The transition at T_C is ferroelectric, ferroelastic–paraelectric, prototype. The extent of each solid solution depends on the ratio of alkaline cations present in the 6- and 12-fold coordination sites of the perovskite structure. © 1996 Academic Press, Inc.

Des techniques expérimentales variées ont permis d'étudier les transitions de phases au sein des différentes solutions solides obtenues dans les systèmes $K_3MO_3F_3-A_3MO_3F_3$ ($A = Na, Rb; M = Mo, W$): diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle, microscopie optique en lumière polarisée. Les systèmes $K_3MO_3F_3-Na_3MO_3F_3$ ($M = Mo, W$) présentent deux solutions solides. La première (SS1) au voisinage de $x = 0$ ($K_{3-x}Na_xMO_3F_3$) ne présente qu'une seule transition à T_C qui reste pratiquement constante lorsque la composition varie; la transition qui était franche pour $x = 0$ à $T_1 < T_C$ disparaît ou devient très peu énergétique pour $x = 0,03$. La seconde (SS2) au voisinage de $K_2NaMO_3F_3$ reste cubique jusqu'à 80 K. Les systèmes

$Rb_3MO_3F_3-K_3MO_3F_3$ présentent eux trois solutions solides. Les solutions solides SS1 et SS3 du côté des compositions extrêmes mettent en jeu deux transitions de phases à T_1 et T_C ; dès qu'on s'écarte de $y = 0$ ou de $y = 3$ ($Rb_{3-y}K_yMO_3F_3$) T_C diminue et la valeur de T_1 diminue, la transition devient ensuite indetectable dans le cas de SS1. La solution solide SS2 (au voisinage de $y = 1$) est cubique jusqu'à 80 K pour $M = W$ mais présente une transition cubique–non cubique à basse température pour $M = Mo$. Dans tout les cas, les transitions sont du premier ordre, réversibles et de nature impropre. La transition à T_C est ferroélectrique, ferroélastique–paraélectrique, prototype. L'étendue de chaque solution solide dépend du rapport des cations alcalins présents dans les sites de coordination 6 ou 12 au sein de la maille perovskite © 1996 Academic Press, Inc.

A. INTRODUCTION

Ce travail se situe dans le cadre de l'étude de nouvelles familles de fluorures et oxyfluorures ferroélectriques et/ou ferroélastiques (1–4). En particulier une douzaine de composés ferroélectriques de composition $Na_3MO_3F_3$, A_3TiOF_5 , $A_3M'O_2F_4$, et $K_3M'OF_6$ ($M = Mo, W; A = K, Rb, Cs; M' = Nb, Ta$) avait été mise en évidence (5–8). Des transitions de phases avaient été détectées et les températures de Curie T_C avaient été reliées à la taille et à la nature des ions en présence. Des travaux récents sur monocristaux de $K_3MoO_3F_3$ ont confirmé l'existence d'une part des propriétés ferroélectriques grâce à l'obtention d'un cycle polarisation–champ électrique (9), d'autre part des propriétés ferroélastiques par la mise en évidence des domaines ferroélastiques au microscope optique en lumière polarisée (10). Le présent travail concerne l'étude des systèmes $K_3MO_3F_3-A_3MO_3F_3$ ($A = Na, Rb; M = Mo, W$) et la détermination par diffraction X des domaines monophasés puis dans chaque solution solide l'étude de l'évolution des températures de transitions. Deux situations sont donc envisagées selon que les phases extrêmes aient ou non la même structure à 300 K: si les structures

¹ Auteur à qui la correspondance peut être effectuée.

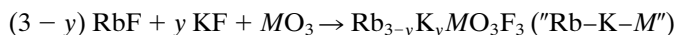
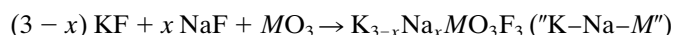
TABLEAU 1
Domaines d'existence des solutions solides dans les différents systèmes à 300 K

Compositions limites Système	SS1 (non cubique)	SS2 (cubique)	SS3 (non cubique)
"K-Na-Mo"	0 à 0,10	1 à 1,44	—
"K-Na-W"	0 à 0,10	1 à 1,30	—
"Rb-K-Mo"	0 à 0,52	0,82 à 1,30	2,16 à 3
"Rb-K-W"	0 à 0,28	0,75 à 1,48	2,35 à 3

relatives aux composés du potassium et du rubidium s'apparentent à celle de l'elpasolite, en revanche, celles des composés du sodium dérivent plutôt de celle de la cryolite (11).

B. PREPARATION DES POUDRES ET DES CRISTAUX

Les fluorures NaF, KF, RbF (J. Matthey ou Ventron de pureté > 99,9%), et les oxydes MoO₃ et WO₃ (Merck à 99,95%) sont préalablement desséchés sous vide à 473 K pendant 20 heures. Environ 1 g du mélange est pesé en proportion stoechiométrique, puis broyé au mortier d'agate en boîte à gants sèche et enfin introduit dans un tube de platine. Les mécanismes réactionnels sont les suivants



avec $0 \leq x \leq 3$; $0 \leq y \leq 3$; $M = \text{Mo}, \text{W}$.

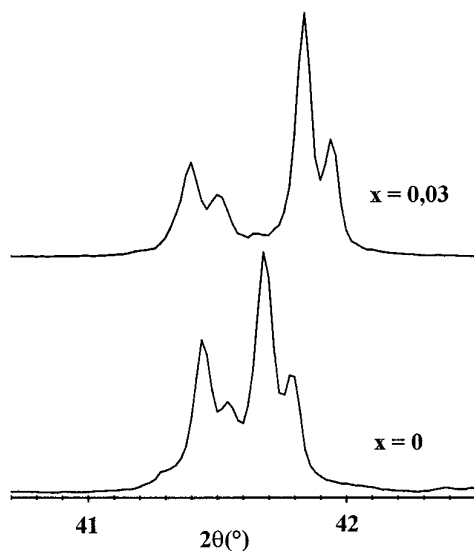


FIG. 1. Comparaison d'un doublet de raies des diffractogrammes de rayons X pour les compositions $\text{K}_{3-x}\text{Na}_x\text{MoO}_3\text{F}_3$ ($x = 0$ et $x = 0,03$).

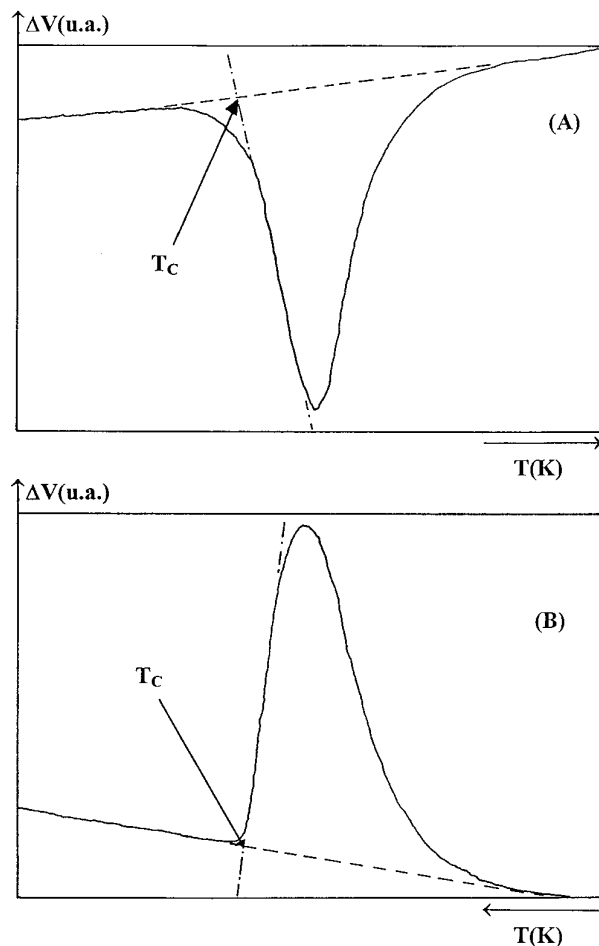
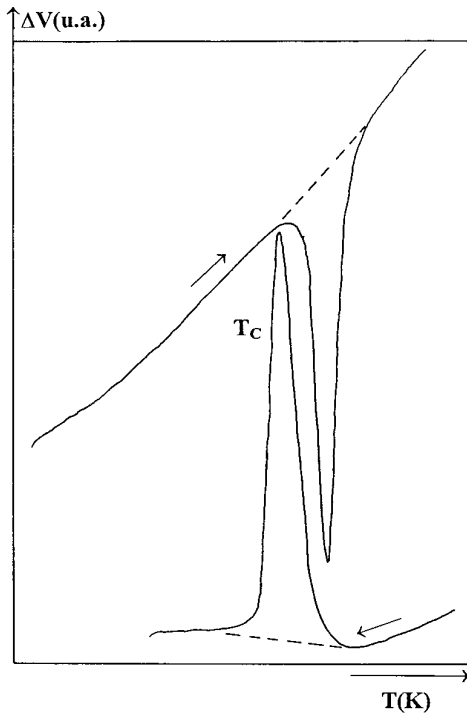


FIG. 2. Exploitation de la courbe d'ATD pour la composition $\text{K}_{3-x}\text{Na}_x\text{MoO}_3\text{F}_3$ ($x = 0,05$) à la température de Curie T_C . (A) chauffe $T_C = 523$ K; (B) refroidissement $T_C = 518$ K.

Après un dégazage sous vide de vingt heures à 473 K puis scellement sous oxygène sec, le tube subit un traitement thermique pendant 24 heures à 973 K suivi d'un refroidissement lent.

Les méthodes de croissance cristalline utilisées sont: la méthode de refroidissement lent et celle de Bridgman. Dans le premier cas, le mélange des constituants de départ contenu dans un creuset de platine est placé dans la zone isotherme du four de réaction et porté à une température $T_f + 20$ K ($T_f =$ température de fusion). Celle-ci est alors abaissée graduellement à la vitesse de $4 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$. Dans le second cas 15 g de mélange sont introduits dans un creuset biconique en platine rhodié à 10%; le traitement effectué à $T_f + 50$ K est suivi d'un déplacement du creuset $2,4 \text{ cm/jour}$ dans un gradient de température de l'ordre de $20 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Les cristaux obtenus par la première méthode sont transparents et ont des dimensions d'environ $0,3 \times 0,3 \times$



	montée	descente
T_c (K)	461,7	451
ΔH_c (J.mol. ⁻¹)	-2259	2223
ΔS_c (J.K ⁻¹ .mol. ⁻¹)	-4,894	4,929

FIG. 3. Exploitation de la courbe de microcalorimétrie pour la composition $K_{3-x}Na_xWO_3F_3$ ($x = 0,03$) à la chauffe et au refroidissement.

0,2 mm³; ceux obtenus par la méthode de Bridgman sont parfois colorés et se présentent sous forme de blocs de dimensions maximales $4 \times 3 \times 3$ mm³, dans tous les cas, les cristaux obtenus n'ont pas de formes régulières.

C. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La détermination des domaines d'existence des différentes solutions solides a été effectuée à l'aide de la diffraction X à 300 K. Les températures de transitions de phases des différentes compositions ont été déterminées de 80 à 673 K en utilisant plusieurs techniques: diffraction des rayons X à basse et haute températures (chambre de Guinier-Simon ou de basse température), microcalorimétrie et analyse thermique différentielle en tube de platine scellé sous oxygène sec. Les études effectuées au microscope optique en lumière polarisée permettent de suivre la variation thermique de la biréfringence sur des cristaux polis, d'épaisseur d'environ 130 μm et de suivre l'évolution en température de la structure en domaines. Les mesures diélectriques ont été réalisées à des fréquences allant de 10² à 10⁴ Hz sur un cristal dont les faces ont été recouvertes d'électrodes après polissage.

D. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE

Deux domaines de solutions solides ont été obtenus pour les deux systèmes "K-Na-M" à 300 K; trois domaines apparaissent pour les systèmes "Rb-K-M" ($M = Mo, W$), le tableau 1 donne les compositions limites des différentes solutions solides (SS).

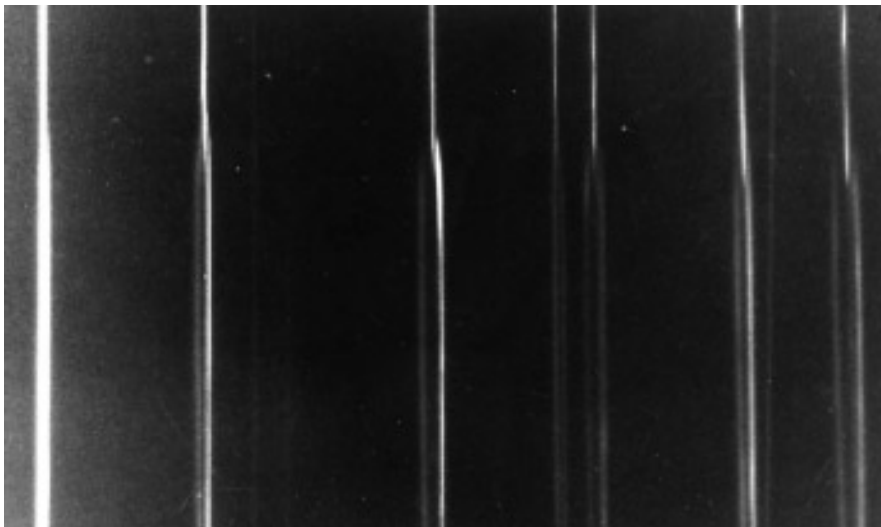


FIG. 4. Film de Guinier-Simon de la composition $K_{3-x}Na_xWO_3F_3$ ($x = 0,10; T_0 = 303$ K; $T_c = 451$ K; $T_{max} = 506$ K).

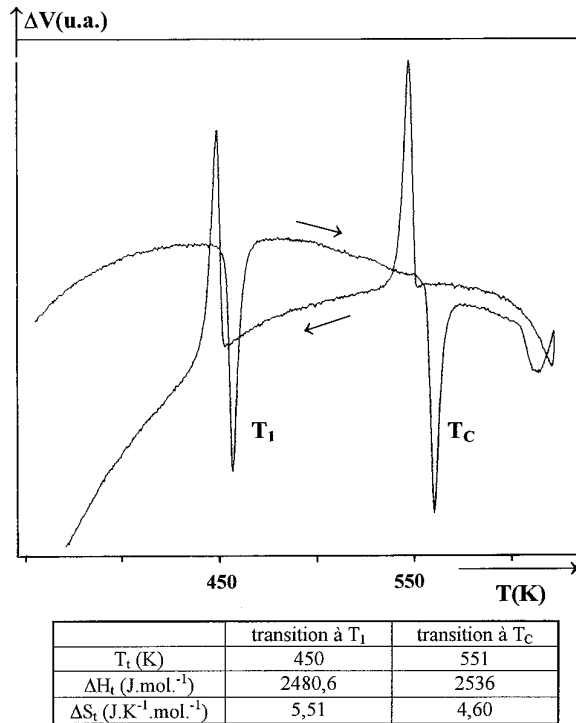


FIG. 5. Exploitation de la courbe de microcalorimétrie pour $Rb_3MoO_3F_3$ aux deux transitions T_1 et T_c .

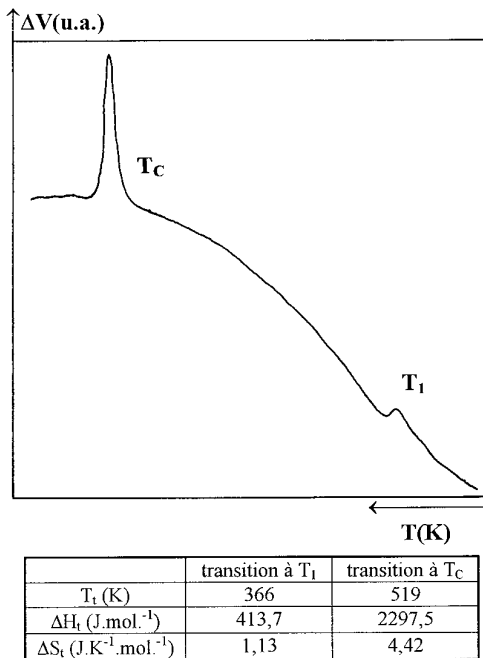


FIG. 6. Courbe de microcalorimétrie de la composition $Rb_{3-y}K_yMoO_3F_3$ ($y = 0,12$) au refroidissement.

Les phases limites présentent à 298 K des structures dérivées de celle de l'elpasolite. Les tailles différentes des cations alcalins peuvent modifier le type structural des compositions intermédiaires, par exemple si $A_3MoO_3F_3$ ($A = K, Rb$) sont de type elpasolite en revanche $Rb_2KMoO_3F_3$ est cubique en raison de l'ordre cationique qui peut s'établir: deux gros cations Rb^+ dans les deux sites de CN12 et un cation plus petit K^+ dans le seul site de CN6 disponible. Par contre une situation comportant un nombre de gros cations inférieur à celui de petits cations ($RbK_2MoO_3F_3$ par exemple) n'est pas du tout propice à l'existence d'une phase de ce type, il en résulte alors un mélange de deux phases de compositions limites voisines.

Les diffractogrammes de rayons X des différentes compositions de SS1 et SS3 présentent des petites raies de surstructure en plus de l'éclatement de certaines raies de forte intensité; cet éclatement augmente nettement lorsque x ou y augmente dans SS1 alors qu'il reste presque constant dans SS3. L'écart angulaire entre un doublet de raies pour $x = 0$ ($K_{3-x}Na_xMoO_3F_3$) de $0,24^\circ$ ($\Delta d = 0,012 \text{ \AA}$) est nettement plus important pour $x = 0,03$ ($\Delta 2\theta = 0,74^\circ$ ou $\Delta d = 0,022 \text{ \AA}$) (Fig. 1). Dans le domaine SS2, le spectre est caractéristique d'une symétrie

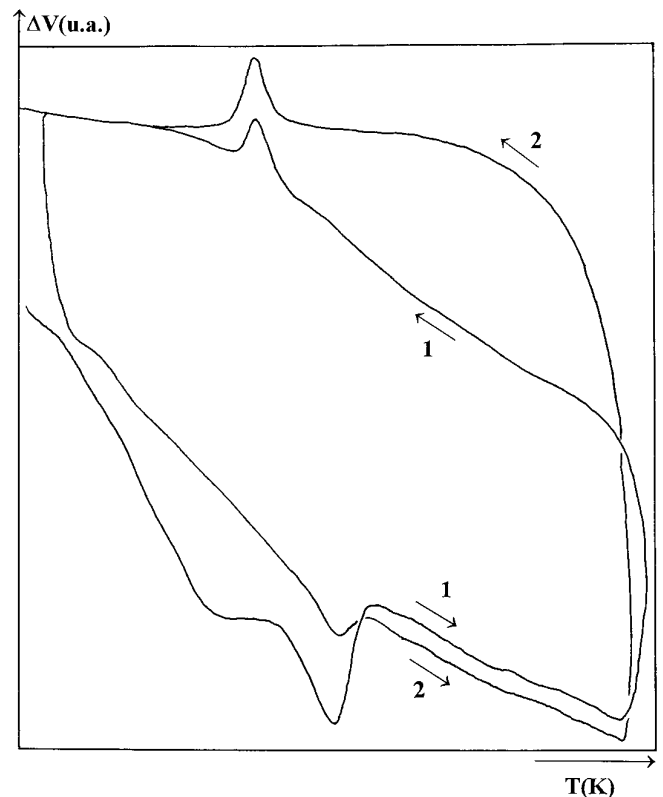


FIG. 7. Courbe d'ATD de la composition $Rb_{3-y}K_yMoO_3F_3$ ($y = 0,37$) à la chauffe et au refroidissement.

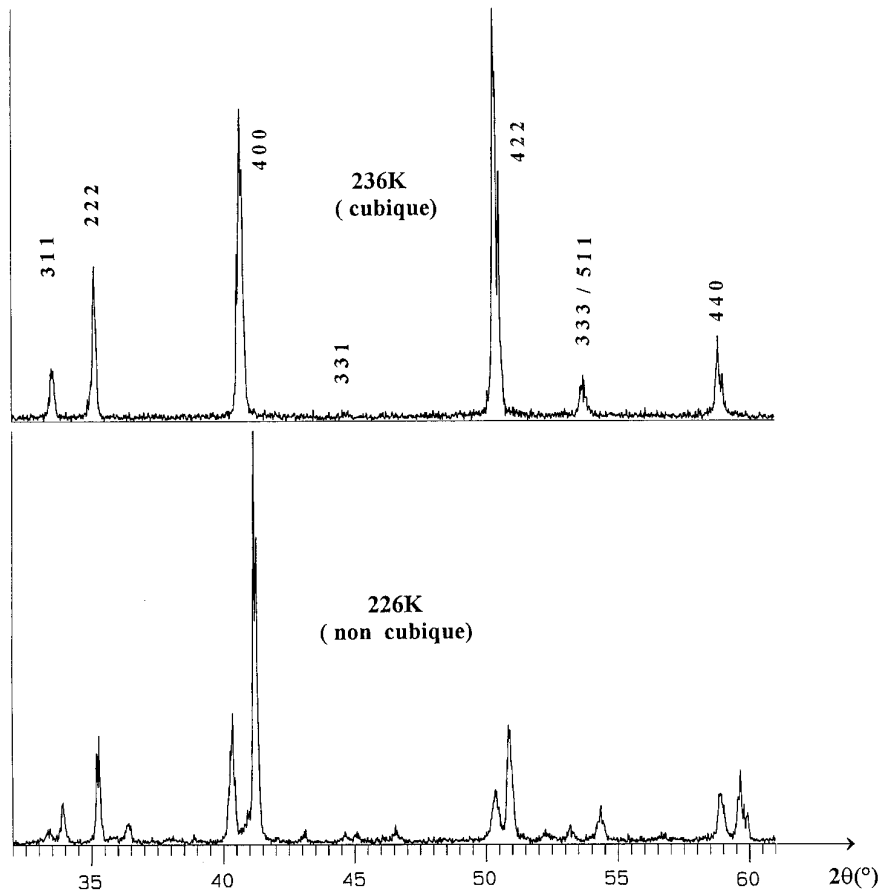


FIG. 8. Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X pour la composition $Rb_{3-y}K_yMoO_3F_3$ ($y = 1,26$) de part et d'autre de la transition à T_C .

cubique de mode F, l'isotropie observée sur des petits cristaux au microscope polarisant confirme bien la symétrie cubique. Il s'agit de phases dérivées de la structure elpasolite, déjà annoncées par Pausewang *et al.*, (12, 13), pour les compositions: $K_2NaMoO_3F_3$, $K_2NaWO_3F_3$, $Rb_2KMoO_3F_3$ et $Rb_2KWO_3F_3$ ($x = y = 1$). Le paramètre cristallin décroît au sein de SS2 quand x ou y augmente, résultat en accord avec la diminution de taille de r_{K^+} à r_{Na^+} et de r_{Rb^+} à r_{K^+} .

E. ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASES

1. Cas des solutions solides "K-Na-M"

Une seule transition de phase réversible a été détectée à T_C au sein des solutions solides SS1 pour $x > 0$, au lieu de deux observées pour $x = 0$ (T_1 (Mo) = 436 K; T_C (Mo) = 522 K; T_1 (W) = 414 K; T_C (W) = 452 K). De plus la valeur de T_C ne présente aucune évolution notable avec x . Des pics correspondant à cette transition ont été

observés par micro-ATD et microcalorimétrie à la chauffe et au refroidissement à une température voisine de T_C (Fig. 2 et 3). Les valeurs des enthalpies (ΔH_C) et des entropies (ΔS_C) de transition à T_C sont relativement importantes.

La transition observée se manifeste à la chauffe comme dans le cas de $x = 0$ par la disparition d'une part de l'éclatement de certaines raies, d'autre part des raies de surstructure en donnant naissance à une phase cubique isotype de $(NH_4)_3FeF_6$ ($Fm\bar{3}m$) (Fig. 4) (10). Cette transition est du premier ordre; elle présente en effet une hystérèse thermique et les deux phases cubique et non cubique coexistent autour de T_C dans un petit domaine de température. La transition qui existait à T_1 pour $K_3MO_3F_3$ est devenue vraisemblablement très peu énergétique lorsque x s'écarte de zéro. En effet si la transition à T_1 est nette sur le film de Guinier-Simon pour $x = 0$, elle n'est pas détectable pour les autres compositions. Il est également possible que T_1 chute très brutalement lorsque x augmente, au point que même pour une valeur

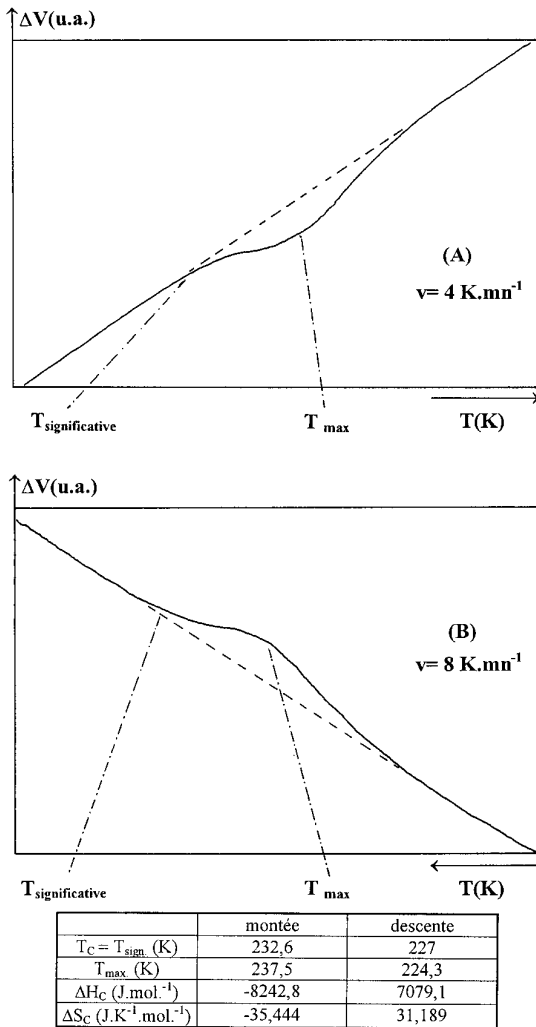


FIG. 9. Exploitation des courbes de microcalorimétrie de basse température pour la composition $\text{Rb}_{3-y}\text{K}_y\text{MoO}_3\text{F}_3$ ($y = 1,26$) à T_C . (A, chauffe; B, refroidissement).

aussi faible que $x = 0,03$, la valeur de T_1 soit déjà inférieure à 80 K.

Des cristaux correspondant à certaines compositions de SS2 restent isotropes au microscope polarisant à basse température confirmant ainsi les résultats obtenus par diffraction X et microcalorimétrie. Aucune transition de phases n'a donc été décelée dans SS2 de 80 à 300 K.

2. Cas des solutions solides "Rb-K-M"

Une transition de phase réversible a été décelée à la température de Curie T_C pour les solutions solides SS1; la valeur de T_C décroît avec y . La transition observée à T_1 pour $y = 0$ décroît et disparaît ou devient très diffuse

lorsque le taux en ions K^+ augmente (Fig. 5, 6, et 7). Le rapport des enthalpies de transitions $\Delta H_1/\Delta H_C$ pour $y = 0,12$ est de 0,18 alors qu'il était d'environ 1 pour $y = 0$ ($\text{Rb}_{3-y}\text{K}_y\text{MoO}_3\text{F}_3$). La solution solide SS2 ($M = \text{Mo}$) présente une transition cubique-non cubique à basse température; le spectre de diffraction X de $\text{Rb}_{1,74}\text{K}_{1,26}\text{MoO}_3\text{F}_3$ cubique donne naissance au refroidissement, à une distorsion dérivant de la phase cubique (Fig. 8). La figure 9 représente les courbes de microcalorimétrie de cette même composition à T_C avec leurs données thermodynamiques. Des cristaux de composition $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ deviennent biréfringents pour $T < T_C$; la qualité du cristal ne permet cependant pas de visualiser des domaines ferroélastiques. La valeur de T_C augmente avec y au sein SS2 ($M = \text{Mo}$). Aucune transition n'a été décelée en revanche pour SS2 ($M = \text{W}$) entre 80 à 300 K.

Au sein de SS3, deux transitions de phases réversibles ont été détectées aux températures T_1 et T_C ; les figures 10 et 11 représentent le film de Guinier-Simon et la courbe d'ATD pour les compositions $\text{Rb}_{3-y}\text{K}_y\text{WO}_3\text{F}_3$ ($y = 2,50$ et $y = 2,88$). Lorsque le taux y en ions K^+ diminue, les températures des transitions diminuent et la transition à T_1 devient de moins en moins énergétique. La figure 12 montre l'évolution du rapport $k = \Delta H_1/\Delta H_C$ (entre l'enthalpie de transition à T_1 et de celle à T_C) en fonction de y . La transition à T_1 devient très peu énergétique à partir de $y = 2,25$, donc non détectable par analyse thermique. Les figures 13 et 14 représentent l'évolution des températures des transitions au sein des deux systèmes étudiés. Les transitions de phases observées sont réversibles et du premier ordre. Elles sont

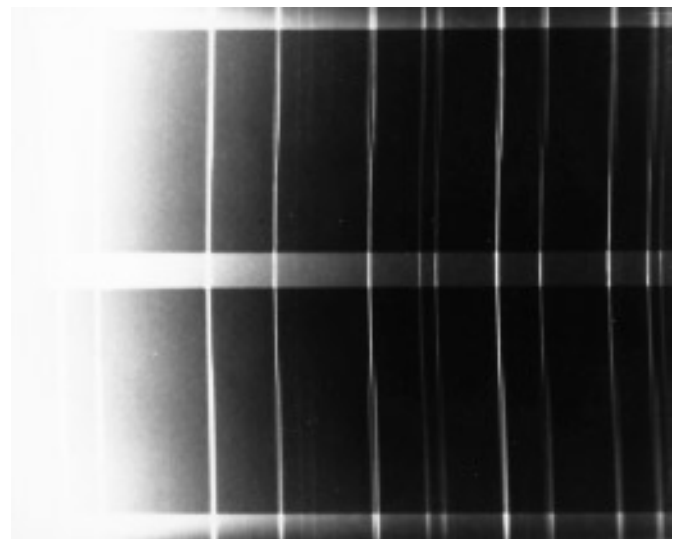


FIG. 10. Film de Guinier-Simon de la composition $\text{Rb}_{3-y}\text{K}_y\text{WO}_3\text{F}_3$ ($y = 2,50$; $T_0 = 303 \text{ K}$; $T_1 = 360 \text{ K}$; $T_C = 401 \text{ K}$; $T_{\text{max}} = 473 \text{ K}$; chauffe (A); refroidissement (B)).

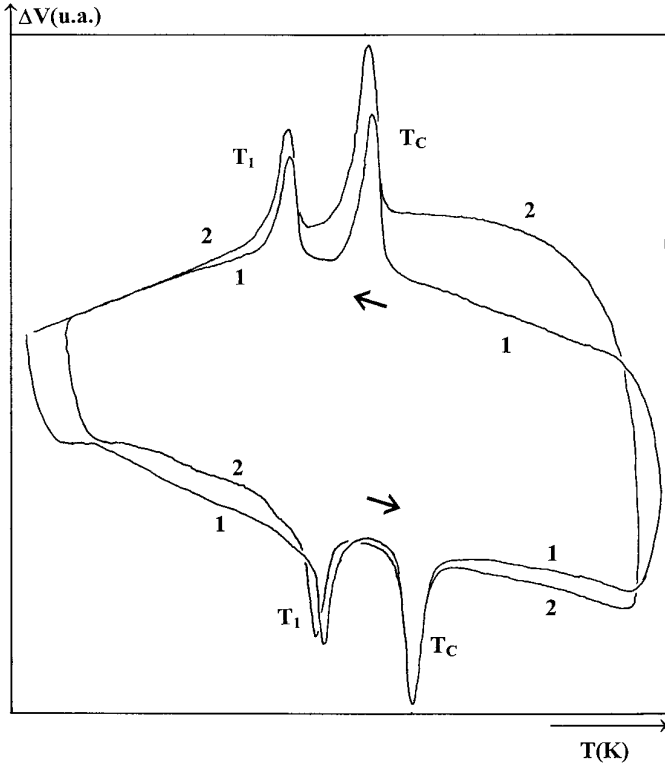


FIG. 11. Courbe d'ATD de la composition $Rb_{3-y}K_yWO_3F_3$ ($y = 2,88$) (2 cycles de chauffe et de refroidissement).

de plus de nature impropre puisque la maille devient multiple au refroidissement (raies de surstructure). La phase haute température est dans tous les cas cubique de type $(NH_4)_3FeF_6$.

F. PROPRIETES FERROELECTRIQUES ET FERROELASTIQUES

Des mesures diélectriques ont été effectuées sur un cristal de composition $K_{3-x}Na_xMoO_3F_3$ ($x = 0,04$). Une anomalie diélectrique de ϵ'_r associée à un minimum de $\tan \delta$ à une température proche de T_C implique des propriétés ferroélectriques à $T < T_C$ (Fig. 15). Par ailleurs des domaines ferroélastiques visualisés au microscope polarisant disparaissent à la chauffe, à T_C , pour donner naissance à un cristal totalement isotrope donc de symétrie cubique. Ces résultats impliquent des propriétés ferroélectriques-ferroélastiques à $T < T_C$ pour toutes les solutions solides (Fig. 13 et 14). La transition à T_C est donc de nature ferroélectrique, ferroélastique-paraélectrique, prototype. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu récemment pour les compositions extrêmes (8-10).

TABLEAU 2

Répartition des ions alcalins dans les sites de coordinences 6 et 12 (le rapport entre rayons ioniques de ces ions est mis entre parenthèses)

Système	Solution solide	Répartition des ions alcalins	
		CN12	CN6
"K-Na-M"	SS1	K_2	$K_{1-x}Na_x$ (0,74)
	SS2	$K_{3-x}Na_{x-1}$ (0,85)	Na
"Rb-K-M"	SS1	Rb_2	$Rb_{1-y}K_y$ (0,91)
	SS2	Rb_2	$Rb_{1-y}K_y$ (0,91)
		$y < 1$	Rb_2
		$y > 1$	$Rb_{3-y}K_{y-1}$ (0,95)
	SS3	$Rb_{3-y}K_{y-1}$ (0,95)	K

G. DISCUSSION

La distribution des cations dans les sites de coordinence 6 ou 12 au sein de la maille de type $(NH_4)_3FeF_6$ des différentes solutions solides s'effectue selon la taille de l'élément alcalin ($r_{Na^+} = 1,02 \text{ \AA}$; $r_{K^+} = 1,38 \text{ \AA}$; $r_{Rb^+} = 1,52 \text{ \AA}$ (CN6); $r_{Na^+} = 1,39 \text{ \AA}$; $r_{K^+} = 1,60 \text{ \AA}$; $r_{Rb^+} = 1,73 \text{ \AA}$ (CN12)) (14). Une répartition des cations alcalins dans les divers sites est donnée au tableau 2 sur la base de la taille de ces divers cations.

Les systèmes "K-Na-M" présentent des solutions solides

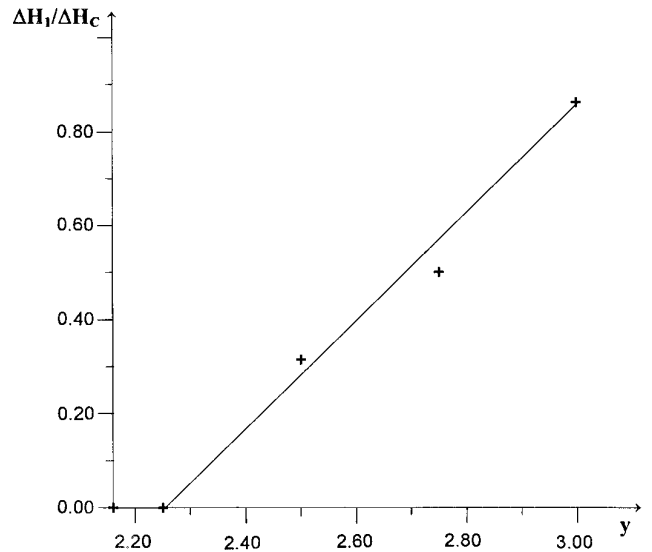


FIG. 12. Evolution, en fonction de y , du rapport $\Delta H_1/\Delta H_C$ au sein de la solution solide SS3 de $Rb_{3-y}K_yMoO_3F_3$.

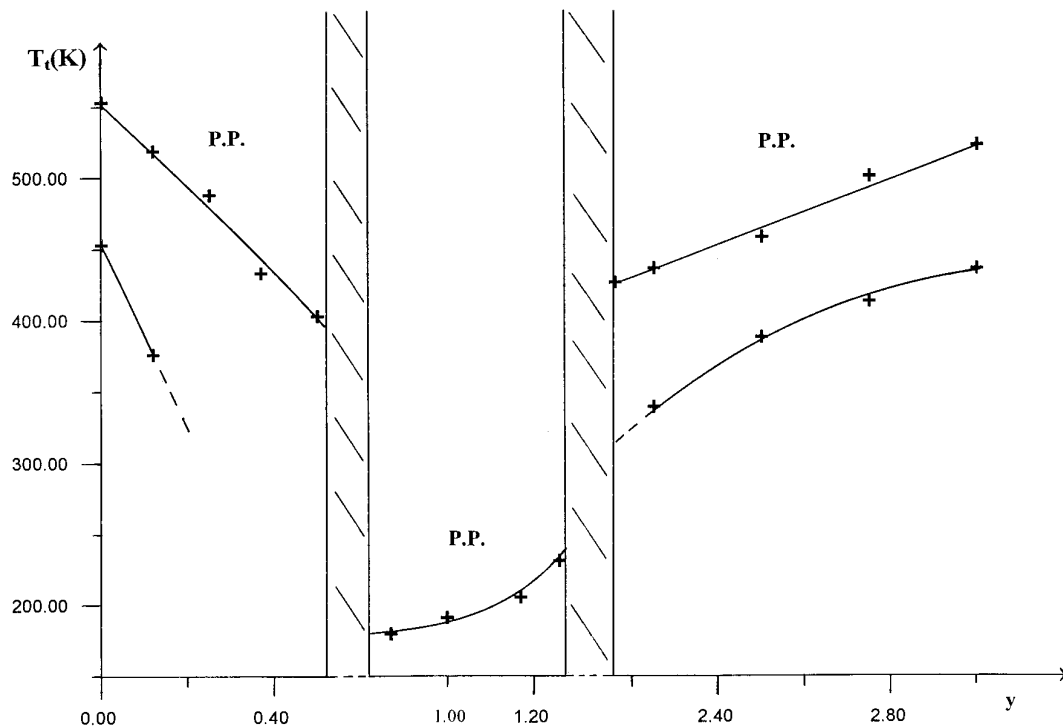


FIG. 13. Evolution des températures de transitions au sein des solutions solides $\text{Rb}_{3-y}\text{K}_y\text{MoO}_3\text{F}_3$ (P.P., phase paraélectrique-prototype).

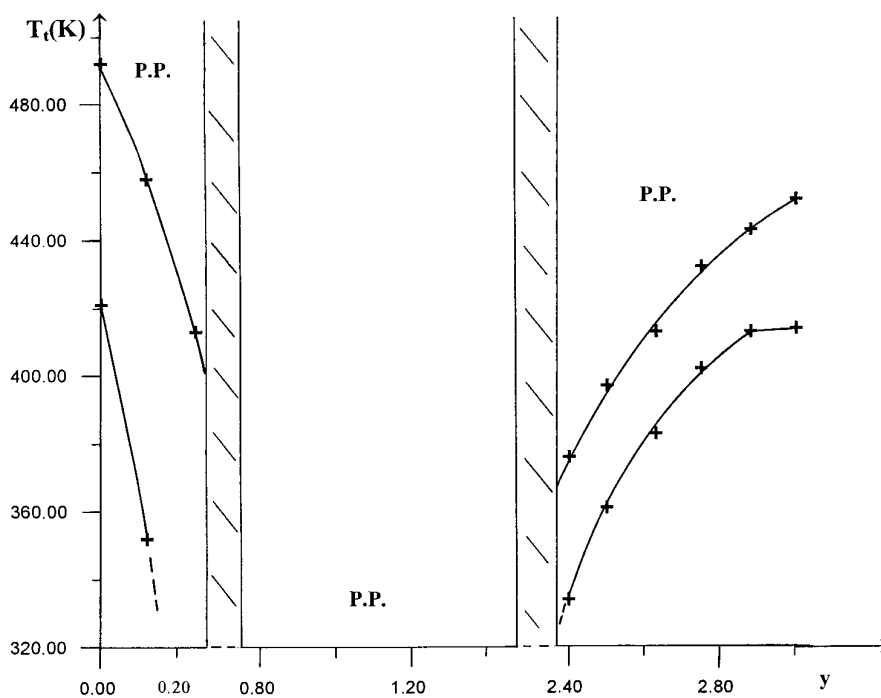


FIG. 14. Evolution des températures de transitions au sein des solutions solides $\text{Rb}_{3-y}\text{K}_y\text{WO}_3\text{F}_3$ (P.P., phase paraélectrique-prototype).

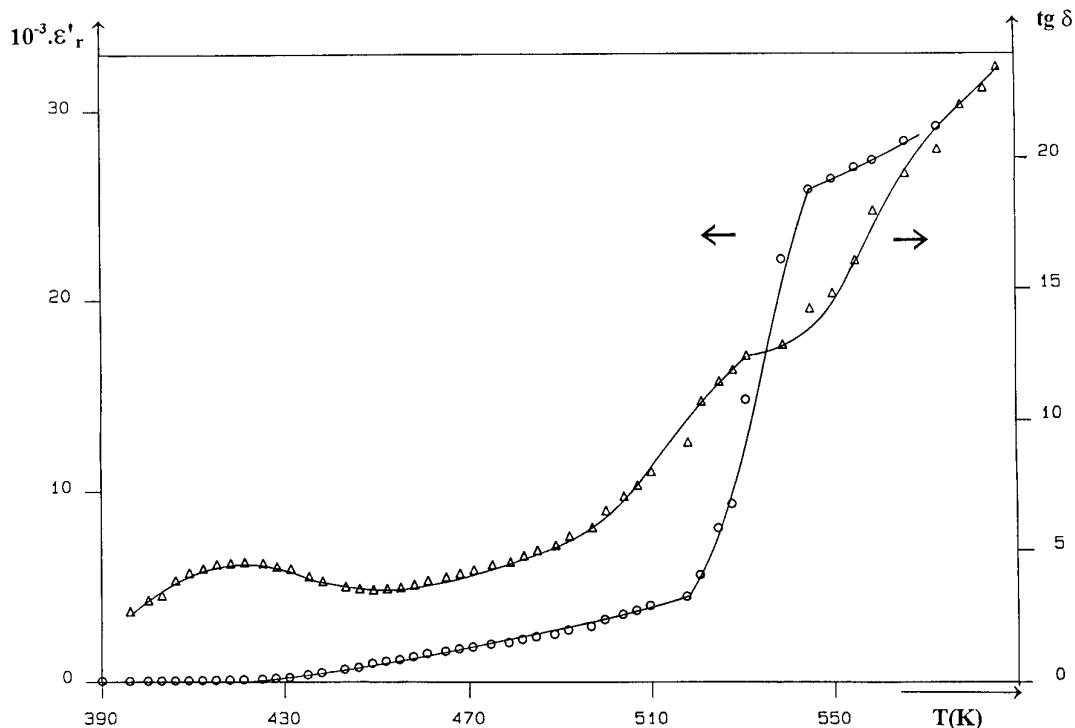


FIG. 15. Variations thermiques de la permittivité relative $\epsilon'_r(\omega)$ et des pertes diélectriques $\text{tg } \delta(\Delta)$ d'un cristal de composition $K_{3-x}Na_xMoO_3F_3$ ($x = 0,04$) à 1 kHz.

moins étendues que celle des systèmes "Rb-K-M" ($M = Mo, W$). Ceci peut être expliqué par le rapport r entre les rayons ioniques des cations alcalins (Tableau 2), en effet plus ce rapport est loin de 1, moins la solution solide est étendue (cas de SS1 dans "K-Na-M" où $r = 0.74$). Les solutions solides SS3 sont en revanche plus étalées, en effet le rapport entre les tailles des ions K^+ et Rb^+ est voisin de $r = 0,95$; ce résultat va dans le même sens que celui des travaux effectués sur des systèmes fluorés de structure perovskite double (15, 16).

Dans SS1 ou dans SS3, le désordre entre les ions K^+ et Rb^+ augmente (en coordinence 6 dans SS1 ou 12 dans SS3) lorsque l'on s'écarte des compositions extrêmes. Ce désordre entraînera une élévation de la symétrie à 300 K et par conséquent une diminution de T_C . La même explication peut être utilisée pour les solutions solides "K-Na-M". Il semble que la transition à T_1 est plus sensible aux substitutions $Na \leftrightarrow K$ ou $K \leftrightarrow Rb$ dans les sites de coordinence 12 que 6.

Le caractère plus covalent des liaisons Mo-X par rapport à W-X ($X = O, F$) explique par ailleurs les valeurs plus élevées des températures de transitions pour $M = Mo$ pour des formulations correspondantes et en particulier dans le cas de la solution solide SS2 où contrairement au cas du molybdène aucune transition n'apparaît pour $M = W$ tout au moins jusqu'à 80 K.

REFERENCES

1. J. Ravez, "Inorganic Solid Fluorides," p. 469. Academic Press, San Diego, 1985.
2. J. Ravez, *Rev. Chim. Minér.* **23**, 460 (1986).
3. S. C. Abrahams et J. Ravez, *Ferroelectrics* **135**, 85 (1992).
4. G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmuller, et H. Arend, *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).
5. M. Fouad, J. P. Chaminade, J. Ravez, et P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Minér.* **24**, 1 (1987).
6. M. Fouad, J. P. Chaminade, J. Ravez, et P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Minér.* **24**(5), 583 (1987).
7. L. Rabardel, M. Fouad, J. P. Chaminade, et J. Ravez, *Calorimétrie Anal. Therm.* **18**, 175 (1987).
8. J. P. Chaminade, M. Cervera-Marzal, J. Ravez, et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **1209**, 21 (1986).
9. Z. G. Ye, J. Ravez, J. P. Rivera, J. P. Chaminade, et H. Schmid, *Ferroelectrics* **124**, 281 (1991).
10. M. Fouad, J. P. Chaminade, J. Ravez, et A. Sadel, *Adv. Mater. Res.* **1-2**, 469 (1994).
11. D. Babel et A. Tressaud, "Inorganic Solid Fluorides," p. 77. Academic Press, San Diego, 1985.
12. G. Pausewang et W. Rudorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364**, 69 (1969).
13. K. Dehnicke, G. Pausewang, et W. Rudorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366**, 64 (1969).
14. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
15. A. Védrine, J. P. Besse, G. Baud, et M. Capestan, *Rev. Chim. Minér.* **7**, 593 (1970).
16. K. Grjotheim, J. L. Holm, et S. A. Mikhael, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1299 (1973).