

Étude des Propriétés Cristallographiques, Diélectriques et d'Optique Non Linéaire de Quelques Nouvelles Phases de Composition $Ba_xLi_{5-2x}Nb_{5(1-y)}Ta_yO_{15}$ et de Structure Bronzes Oxygénés de Tungstène Quadratiques

JEAN RAVEZ, ANNIE PERRON, JEAN PIERRE CHAMINADE ET PAUL HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence

AND

LOÏC RIVOALLAN

Département Physique, Matériaux, Technologie du Centre National d'Etudes des Télécommunications, Centre de Recherche de Lannion, 22 Lannion

Received August 1, 1973

Deux séries de phases de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" et de composition $Ba_xLi_{5-2x}T_5O_{15}$ ($T = Nb, Ta$) ont été mises en évidence au sein des systèmes $BaNb_2O_6-LiNbO_3$ et $BaTa_2O_6-LiTaO_3$. Toutes ces phases possèdent des transitions ferroélectriques-paraélectriques. La température de Curie T_C augmente avec le taux en lithium. La valeur de T_C correspondant à la phase $Ba_{2.03}Li_{0.94}Nb_5O_{15}$ est la valeur la plus élevée obtenue jusqu'à présent pour le type structural envisagé. Ces phases se comportent comme des doubleurs de fréquence. Le niobate $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_5O_{15}$ présente un rendement harmonique très élevé, de l'ordre de 250 fois celui du K.D.P., 2.5 fois supérieur donc à celui du "banana" $Ba_2NaNb_5O_{15}$.

Les études radiocristallographique et diélectrique du système $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_5O_{15}-Ba_{2.14}Li_{0.71}Ta_5O_{15}$ ont permis la mise en évidence de trois domaines respectivement antiferroélectrique, ferroélectrique et paraélectrique. La température de Curie ferroélectrique et le rendement harmonique en optique non linéaire diminuent lorsque le taux en tantale augmente.

Two series of phases with tetragonal bronze-like structure and composition $Ba_xLi_{5-2x}T_5O_{15}$ ($T = Nb, Ta$) have been isolated in the systems $BaNb_2O_6-LiNbO_3$ and $BaTa_2O_6-LiTaO_3$. All these phases show ferroelectric-paraelectric transitions. The Curie temperature increases with the lithium content. The value of T_C for $Ba_{2.03}Li_{0.94}Nb_5O_{15}$ is the highest ever observed for this type of structure: the obtained phases are potentially good materials for the harmonic generation of the 0.53- μm radiation. The optical yield of the niobate $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_5O_{15}$ is about 2.5 times that of $Ba_2NaNb_5O_{15}$ and 250 times that of the K.D.P. The crystallographic and dielectric data of the system $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_5O_{15}-Ba_{2.14}Li_{0.71}Ta_5O_{15}$ characterize three domains, which are respectively antiferroelectric, ferroelectric, and paraelectric. The Curie temperature and the optical yield decrease with increasing tantalum content.

L'étude des systèmes $ANb_2O_6-BNbO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba; B = Na, K, Rb, Tl$) avait permis la mise en évidence d'un certain nombre de phases de composition $A_2BNb_5O_{15}$ et de

structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques". Ces phases ont donné lieu à des applications en ferroélectricité et en optique non linéaire ($I \propto 7$). Le remplacement

du niobium par le tantale avait également permis d'isoler des composés $A_2BTa_5O_{15}$ de même structure (8 à 10).

Les travaux concernant le système $BaNb_2O_6$ - $LiNbO_3$ étaient jusqu'à ce jour fragmentaires et contradictoires. H. Hirano, H. Takei et S. Koide d'une part et H. Matthes d'autre part, annonçaient l'existence d'un composé $Ba_2LiNb_5O_{15}$ (11, 12). Par contre E. A. Giess, B. A. Scott, G. Burns, A. W. Smith, B. L. Olson et D. F. O'Kane de leur côté démentaient la formation de $Ba_2LiNb_5O_{15}$ et signalaient une solution solide de type "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" pour des compositions variant de 67 à 78% en mole de $BaNb_2O_6$; ces auteurs n'ont pas réalisé d'étude cristallographique et n'ont effectué de mesures diélectriques que pour les deux compositions correspondant à 67 et 78% de $BaNb_2O_6$ (13). Aucun travail n'avait été entrepris sur le système correspondant du tantale.

Nous nous sommes proposés d'entreprendre l'étude radiocristallographique, diélectrique et d'optique non linéaire d'éventuelles phases de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" au sein des systèmes $BaNb_2O_6$ - $LiNbO_3$ et $BaTa_2O_6$ - $LiTaO_3$, ainsi que de quelques phases isostructurales de compositions intermédiaires entre celles des niobates et des tantalates.

I. Le Système $BaNb_2O_6$ - $LiNbO_3$

Les réactions de préparation ont été réalisées à partir des niobates $BaNb_2O_6$ et $LiNbO_3$, en creuset de platine.

(a) Etude Radiocristallographique

Une étude radiocristallographique réalisée sur des produits préparés à 1250°C et recuits 48 h à cette température a permis d'isoler une série de phases de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" et de compositions $Ba_xLi_{5-2x}Nb_5O_{15}$ ($2.03 \leq x \leq 2.20$). Les spectres Debye-Scherrer ont été indexés dans le système quadratique. La Fig. 1 donne la variation des paramètres en fonction de x : a et c augmentent légèrement avec x , résultat imputable au remplacement des ions Li^+ par des ions Ba^{2+} de taille plus grande ($r_{Li^+} = 0.74 \text{ \AA}$; $r_{Ba^{2+}} = 1.36 \text{ \AA}$) (14).

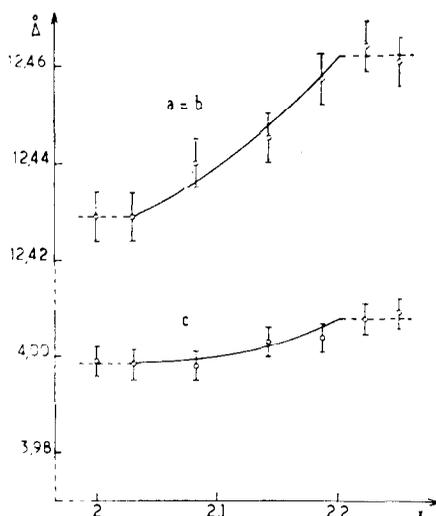


FIG. 1. Variation des paramètres des mailles élémentaires quadratiques en fonction de la composition pour les phases $Ba_xLi_{5-2x}Nb_5O_{15}$.

On peut penser que dans le réseau cristallin les ions Ba^{2+} vont en priorité dans les sites 4(c) à section pentagonale et les ions Li^+ en sites 4(c) à section triangulaire. La phase de composition $Ba_2LiNb_5O_{15}$ ($x = 2$), dans laquelle les sites à section pentagonale seraient totalement occupés et les sites 2(a) à section carrée vides n'a pu être isolée. En revanche dans cette hypothèse la structure se stabiliserait dès que les sites 2(a) commenceraient à se remplir d'ions Ba^{2+} au détriment du lithium des sites triangulaires.

(b) Etude de la Transition Ferroélectrique-Paraélectrique

Des mesures diélectriques réalisées sur des pastilles de composition $Ba_xLi_{5-2x}Nb_5O_{15}$ ($2.00 \leq x \leq 2.22$) et frittées à 1300°C ont montré que toutes ces phases présentent des transitions ferroélectriques-paraélectriques. Les températures de Curie T_C ont été déterminées par deux méthodes: variation de la constante diélectrique réelle ϵ' en fonction de la température, à la fréquence de 1 kHz et analyse thermique différentielle; ce recoupement indique que ces transitions sont vraisemblablement du premier ordre. La Fig. 2 donne la variation de T_C avec la composition. La température de Curie diminue légèrement

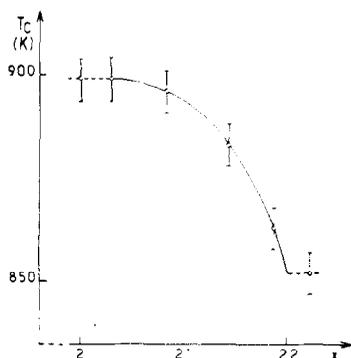


FIG. 2. Variation des températures de Curie en fonction de la composition pour les phases $\text{Ba}_x\text{Li}_{5-2x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

lorsque x augmente ($\Delta T_C = 47^\circ\text{K}$) pour l'intervalle de composition envisagé.

La valeur de T_C pour la composition limite ($x = 2.03$) ($T_C = 899 \pm 5^\circ\text{K}$) est, à notre connaissance, la plus forte valeur obtenue pour une phase de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques"; elle est supérieure en particulier à celle de la phase $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($T_C = 853^\circ\text{K}$) (6). Ce résultat est certainement lié à l'introduction d'ions Li^+ dans les sites (4c) à section triangulaire. Les chercheurs soviétiques de l'Institut des Semi-conducteurs de Leningrad (G. A. Smolenskii *et al.*) et de l'Institut des Problèmes Théoriques de Technologie Chimique de Bakou (I. H. Ismailzade *et al.*) avaient déjà remarqué un tel effet, mais ils n'avaient pu obtenir de température de Curie supérieure à celle du "banana" (15).

(c) Propriétés d'Optique Non Linéaire

Les tests d'optique non linéaire ont été effectués à 20°C sur poudre suivant une méthode analogue à celle développée par S. K. Kurtz (16). Le laser utilisé est un appareil de type YAG: Nd fournissant des impulsions de 50 ns de durée et d'une puissance crête voisine de 2 kW; le taux de répétition est de 300 Hz.

La granulométrie est sensiblement constante pour toutes les poudres étudiées, et comparable à celle du niobate double de baryum et de sodium pris comme référence. Les résultats consignés dans le tableau I dénotent un net maximum de rendement de conversion raie

TABLEAU I

x	2.03	2.08	2.14	2.18	2.20
$\frac{R_n(\text{Ba}_x\text{Li}_{5-2x}\text{Nb}_5\text{O}_{15})}{R_n(\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15})}$	0.6	1	2.5	1	0.75

fondamentale — première harmonique pour $x = 2.14$.

Par référence à la classification utilisée par S. K. Kurtz, les matériaux étudiés sont probablement de "classe A" et permettent de réaliser l'accord de phase à température ordinaire. Le niveau de rendement harmonique observé pour $x = 2.14$ nettement supérieur à celui du "banana" est comparable à celui des meilleurs doubleurs de fréquence actuellement connus tels KNbO_3 ou KIO_3 ; il justifie sans aucun doute l'élaboration de monocristaux (17).

II. Le Système BaTa_2O_6 - LiTaO_3

Les réactions de préparation sont réalisées à partir de BaTa_2O_6 et de LiTaO_3 en creuset de platine.

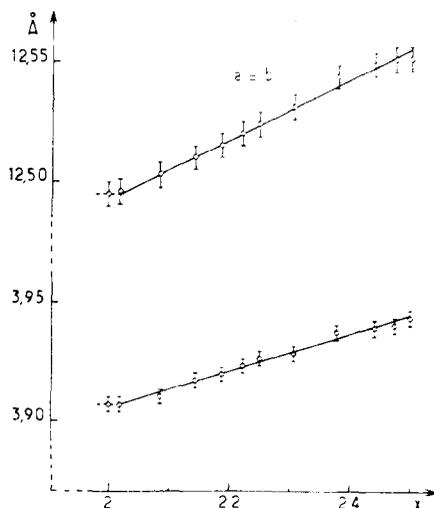


FIG. 3. Variation des paramètres des mailles élémentaires quadratiques en fonction de la composition pour les phases $\text{Ba}_x\text{Li}_{5-2x}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$.

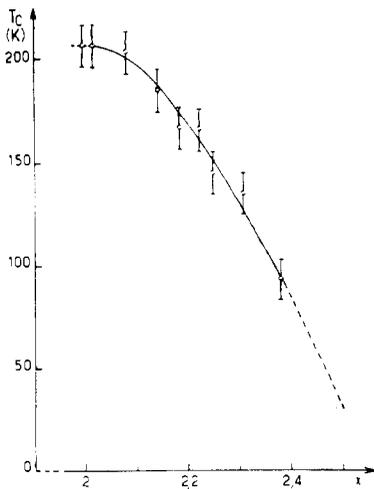


FIG. 4. Variation des températures de Curie en fonction de la composition pour les phases $Ba_xLi_{5-2x}Ta_5O_{15}$.

(a) *Etude Radiocristallographique*

L'étude radiocristallographique des produits préparés à 1350°C a permis de mettre en évidence une série de phases de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" et de composition $Ba_xLi_{5-2x}Ta_5O_{15}$ ($2.02 \leq x \leq 2.50$). La Fig. 3 donne la variation des paramètres de la maille quadratique en fonction de la composition: a et c augmentent avec x , résultat imputable comme précédemment au remplacement du lithium par le baryum. Dans le cas du tantale la technique radiocristallographique n'est pas suffisamment sensible pour permettre de conclure avec certitude, à l'absence d'une phase de composition $Ba_2LiTa_5O_{15}$.

Il est intéressant de remarquer qu'un faible dopage en lithium ($Ba_{2.5-\epsilon}Li_{2\epsilon}Ta_5O_{15}$) stabilise la variété "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" de $BaTa_2O_6$ au détriment des autres formes allotropiques dont elle se sépare difficilement lorsque $BaTa_2O_6$ est pur.

(b) *Etude de la Transition Ferroélectrique-Paraélectrique*

Des mesures diélectriques réalisées sur des pastilles frittées à 1450°C ont montré l'apparition de transitions ferroélectriques-para-

électriques. La Fig. 4 donne la variation de la température de Curie T_C avec la composition: T_C diminue lorsque x croît, c'est-à-dire lorsque le taux en lithium décroît. La Fig. 4 permet d'obtenir par extrapolation la température de Curie de $BaTa_2O_6$, dans la mesure où la courbe ne présente aucun accident aux basses températures:

$$T_{C(BaTa_2O_6)} = 30 \pm 20^\circ K.$$

(c) *Etude d'Optique Non Linéaire*

Les manipulations réalisées à 20°C, donc dans le domaine paraélectrique, montrent que les rendements harmoniques sont très faibles ($R_{h(x=2.14)} = 0.03R_{h(K.D.P.)}$). Ce résultat indique cependant que la structure dans le domaine paraélectrique appartient encore à un groupe ponctuel non centrosymétrique.

III. Le Système $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_5O_{15}$ -
 $Ba_{2.14}Li_{0.71}Ta_5O_{15}$

Nous avons étudié le système $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_5O_{15}$ - $Ba_{2.14}Li_{0.71}Ta_5O_{15}$ afin de préciser l'influence du remplacement progressif du niobium par le tantale dans le cas où le rendement est le plus favorable pour la génération de l'harmonique à 0.53 μm . Les réactions sont réalisées à 1350°C en creuset de platine à partir des niobates et des tantalates correspondants.

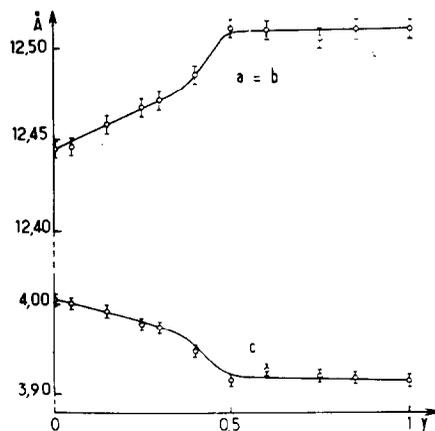


FIG. 5. Variation des paramètres des mailles élémentaires quadratiques en fonction de la composition pour les phases $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15}$.

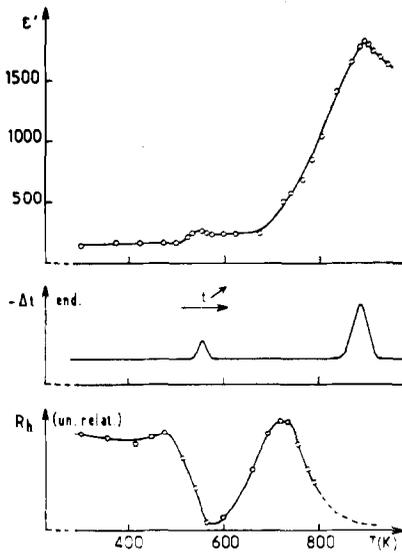


FIG. 6. Etude par mesures diélectriques, A.T.D. et de rendement en optique non linéaire de la phase $\text{Ba}_{2.14}\text{Li}_{0.71}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

(a) Etude Radiocristallographique

Une étude radiocristallographique a permis de mettre en évidence une solution solide continue $\text{Ba}_{2.14}\text{Li}_{0.71}\text{Nb}_{5(1-y)}\text{Ta}_{5y}\text{O}_{15}$ de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques". La variation des paramètres de la maille quadratique à 20°C en fonction de la composition est donnée à la Fig. 5. Lorsque le taux en niobium diminue, a augmente et c décroît: ce résultat est bien significatif du remplacement du niobium par le tantale (8, 9, 19).

(b) Etude Diélectrique, d'Analyse Thermique Différentielle et d'Optique Non Linéaire

Une étude menée simultanément par variation de ϵ' avec la température, par analyse thermique différentielle et par variation du rendement harmonique en fonction de la température, laisse apparaître:

- deux maxima de ϵ' à températures T_0 et T_C ($T_C > T_0$), le premier maximum ayant une intensité bien inférieure à celle du second.
- deux pics d'A.T.D. à T_0 et T_C .
- deux minima de R_h également à T_0 et T_C .

La Fig. 6 donne par exemple les résultats

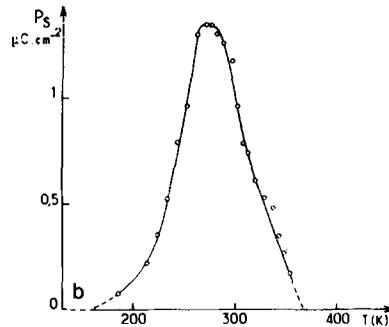
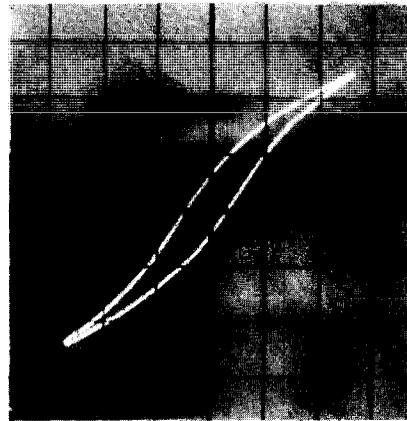


FIG. 7. (a) Cycle d'hystérésis pour la composition $\text{Ba}_{2.14}\text{Li}_{0.71}\text{Nb}_{2.5}\text{Ta}_{2.5}\text{O}_{15}$ ($11 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 50 Hz, 300°K).

(b) Variation de la polarisation spontanée en fonction de la température pour la composition $\text{Ba}_{2.14}\text{Li}_{0.71}\text{Nb}_{2.5}\text{Ta}_{2.5}\text{O}_{15}$.

obtenus à partir de la phase limite $\text{Ba}_{2.14}\text{Li}_{0.71}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Les diverses courbes obtenues montrent sans ambiguïté la présence de deux transitions. Afin de définir leur nature, nous avons réalisé sur céramique une étude de la polarisation en fonction du champ électrique par la méthode de Sawyer et Tower (20). Des cycles d'hystérésis apparaissent pour des températures intermédiaires entre T_0 et T_C (Fig. 7a). La Fig. 7b montre la variation de la polarisation spontanée P_s en fonction de la température dans le cas de la phase $\text{Ba}_{2.14}\text{Li}_{0.71}\text{Nb}_{2.5}\text{Ta}_{2.5}\text{O}_{15}$.

La température T_C caractérise une transition ferroélectrique–paraélectrique; la température T_0 semble correspondre à une transition antiferroélectrique–ferroélectrique. La forte pente de la courbe $P_s = f(T)$ montre que

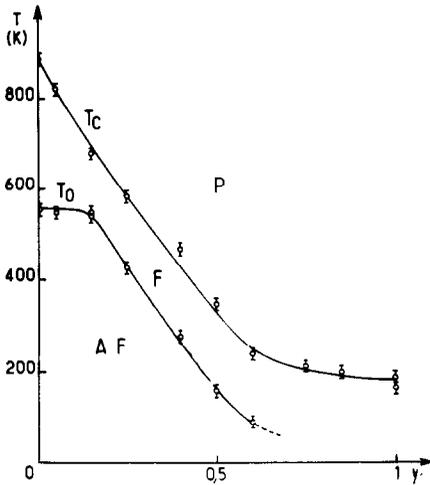


FIG. 8. Variations de T_0 et T_C pour les composés $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15}$.

comme dans le cas des niobates la transition à T_C est vraisemblablement du premier ordre.

La Fig. 8 donne les variations de T_0 et de T_C en fonction de la composition des phases mixtes. Trois domaines respectivement antiferroélectrique, ferroélectrique et paraélectrique sont ainsi délimités.

Les tests d'optique non linéaire ont été effectués sur cette famille de composés en

utilisant le K.D.P. comme matériau étalon. Les résultats obtenus à $20^\circ C$ sont reportés dans le Tableau II.

Lorsque $0 \leq x \leq 0.50$, c'est-à-dire dans les domaines antiferroélectrique et ferroélectrique, R_h diminue lorsque le taux en tantale augmente; pour $0.50 < x \leq 1$, donc dans le domaine paraélectrique, R_h est faible, mais non nul, il est relativement indépendant de la composition. Ces deux résultats ont été retrouvés à $20^\circ C$ dans les systèmes $Ba_2BNb_5O_{15}$ - $Ba_2BTa_5O_{15}$ ($B = Na, K$) que nous avons étudiés antérieurement des points de vue cristallographique et diélectrique (Tableau III) (8, 9). (A $20^\circ C$, $Ba_2NaNb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15}$ et $Ba_2KNb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15}$ sont paraélectriques respectivement pour $x > 0.50$ et $x > 0.25$).

Seule une petite anomalie apparaît dans le système $Ba_2NaNb_5O_{15}$ - $Ba_2NaTa_5O_{15}$: le rendement harmonique semble augmenter légèrement pour un très faible taux de substitution en tantale.

(c) *Hypothèse Relative à la Symétrie et au Groupe Spatial des Diverses Phases Étudiées*

Une étude ultérieure sur monocristal permettra de déterminer avec certitude la symétrie et le groupe spatial des diverses phases anti-

TABLEAU II

y	0	0.05	0.15	0.25	0.50	0.75	0.85	1
$\frac{R_h(Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15})}{R_h(K.D.P.)}$	250	150	90	30	6	0.7	1	0.03

TABLEAU III

y	0	0.05	0.15	0.35	0.50	0.70	0.80	0.85	1
$\frac{R_h(Ba_2NaNb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15})}{R_h(K.D.P.)}$	100	150	100	75	20	0.5	0.1	0.05	0.025

y	0	0.05	0.15	0.25	0.35	0.50	0.60	0.70	0.85	1
$\frac{R_h(Ba_2KNb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15})}{R_h(K.D.P.)}$	50	25	20	7	0.025	0.02	0.02	0.02	0.02	0.015

ferroélectrique, ferroélectrique et paraélectrique et de prouver l'existence ou l'absence de la distorsion orthorhombique observée pour certains phases ($a_{\text{orth.}} \simeq b_{\text{orth.}} \simeq \sqrt{2}a_{\text{quad.}}$; $c_{\text{orth.}} \simeq 2c_{\text{quad.}}$) (6). Une première approche peut cependant être effectuée en s'appuyant sur les classifications de I. S. Zheludev (21).

Les règles d'existence dans les deux types de systèmes:

$$\begin{array}{lll} \text{quadratique} & 0\ k\ l & k = 2n \\ \text{orthorhombique} & h\ k\ l & h + k = 2n, \end{array}$$

entraînent 6 groupes spatiaux possibles:

$$\begin{array}{l} \text{quadratique: } P4bm, P\bar{4}b2, P4/mbm \\ \text{orthorhombique: } C222; Cmm2, Cmmm. \end{array}$$

Quatre d'entre eux, non polaires, peuvent être paraélectriques: $P\bar{4}b2$, $P4/mbm$, $C222$ et $Cmmm$. Le fait que la transition paraélectrique-ferroélectrique s'accompagne d'un abaissement de symétrie nous permet d'éliminer le groupe $C222$ trop peu symétrique. De plus l'étude en optique non linéaire a montré que la phase paraélectrique ne présente pas de centre de symétrie.

Seul subsisterait donc le groupe non centrosymétrique $P\bar{4}b2$.

Les classifications de I. S. Zheludev indiquent que, lorsque la phase paraélectrique appartient au groupe $P\bar{4}b2$, les deux groupes polaire et antipolaire possibles sont respectivement $Cmm2$ et $C222$. Le Tableau IV permettrait donc de résumer ainsi les symétries et les groupes spatiaux des diverses phases étudiées. Les groupes $C2mm$ et $Cm2m$ n'ont pas été retenus car ils impliqueraient des axes polaires suivant O_x ou O_y ; ces cas interviennent pour les composés contenant lion Pb^{2+} .

Conclusions

L'étude radiocristallographique des systèmes $BaNb_2O_6$ - $LiNbO_3$ et $BaTa_2O_6$ - $LiTaO_3$ a permis de mettre en évidence deux

séries de solutions solides de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques": $Ba_xLi_{5-2x}Nb_5O_{15}$ ($2.03 \leq x \leq 2.20$) et $Ba_xLi_{5-2x}Ta_5O_{15}$ ($2.02 \leq x \leq 2.50$). Une étude diélectrique a montré que ces phases présentent des transitions ferroélectrique-paraélectrique. La température de Curie augmente avec le taux en lithium. Sa valeur pour la composition $Ba_{2.03}Li_{0.94}Nb_5O_{15}$ est à notre connaissance la plus forte observée jusqu'ici pour une phase du type structural envisagé. La température de Curie de $BaTa_2O_6$ a pu être déterminée par extrapolation ($T_{C(BaTa_2O_6)} = 30 \pm 20^\circ K$). Une étude du rendement de conversion de la raie $1.06 \mu m$ a montré que tous ces composés sont des doubleurs de fréquence. La phase $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_5O_{15}$ peut être classée dans le groupe A des doubleurs de fréquence, son rendement harmonique à $20^\circ C$ est très élevé, puisqu'il est 2.5 fois plus fort en particulier que celui de $Ba_2NaNb_5O_{15}$.

L'étude radiocristallographique du système $Ba_{2.14}Li_{0.71}Nb_5O_{15} - Ba_{2.14}Li_{0.71}Ta_5O_{15}$ a montré l'existence d'une solution solide continue de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques". Une étude diélectrique a permis de mettre en évidence trois domaines, respectivement antiferroélectrique, ferroélectrique et paraélectrique. Les températures de transition correspondantes diminuent lorsque le taux en tantale s'élève. La substitution du tantale au niobium entraîne également une diminution du rendement harmonique.

Bibliographie

1. B. A. SCOTT, E. A. GIESS ET D. F. O'KANE, *Mat. Res. Bull.* **4**, 107 (1969).
2. L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, ET W. A. BONNER, *I.E.E.E. J. Quantum Electron.* **QE4**, **10**, 622 (1968).
3. L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, W. H. GRODKIEWICZ, ET W. A. BONNER, *Mat. Res. Bull.* **4**, 63 (1969).

TABLEAU IV

	Paraélectrique	Ferroélectrique	Antiferroélectrique
Symétrie	Quadratique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe spatial	$P\bar{4}b2$	$Cmm2$	$C222$

4. E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, D. F. O'KANE, ET A. SEGMULLER, *J. Amer. Cer. Soc.* **52**, 276 (1969).
5. J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, S. SINGH, R. C. SMITH, ET L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 306 (1968).
6. J. RAVEZ, J. P. BUDIN, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **5**, 239 (1972).
7. J. RAVEZ, J. GRANNEC, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **276**, 77 (1973).
8. J. RAVEZ, A. PERRON, ET J. P. CHAMINADE, *C.R. Acad. Sci.* **274**, 1450 (1972).
9. J. P. CHAMINADE, A. PERRON, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. France* **10**, 3751 (1972).
10. CHAN-VAN-TIOU, N. N. KRAINIK, V. A. ISUPOV, I. H. ISMAILZADE, I. E. MILNIKOVA, F. A. AGAEV, ET L. C. VOLKOVA, *Kristallographica* **17**, 134 (1972).
11. H. HIRANO, H. TAKEI, ET S. KOIDE, *Japan J. Appl. Phys.* **9**, 580 (1970).
12. H. MATTHES, *J. Crystal Growth* **15**, 157 (1972).
13. E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, A. W. SMITH, B. L. OLSON, ET D. F. O'KANE, *Mat. Res. Bull.* **5**, 109 (1970).
14. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **25**, 925 (1969).
15. CHAN-VAN-TIOU, N. N. KRAINIK, I. E. MILNIKOVA, I. H. ISMAILZADE, V. A. ISUPOV, F. A. AGAEV, ET I. C. CHMEL, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR* **35**, 1825 (1971).
16. S. K. KURTZ, *I.E.E.E. J. Quantum Electron.* **QE4**, **10**, 578 (1968).
17. S. K. KURTZ ET T. T. PERRY, *J. Appl. Phys.* **39**, 3798 (1968).
18. J. K. LAYDEN, *Mat. Res. Bull.* **2**, 533 (1967).
19. T. FUKUDA, *Japan J. Appl. Phys.* **9**, 599 (1970).
20. C. B. SAWYER ET C. H. TOWER, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
21. I. S. ZHELUEV, *Solid State Phys.* **26**, 429 (1971).