

Détermination de la structure cristalline du ferrite de baryum $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$

JEAN-CLAUDE BOIVIN* ET DANIEL THOMAS

Laboratoire de Cristallochimie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

ET GERARD POUILLARD ET PIERRE PERROT

Laboratoire de Thermodynamique du Solide, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B.P. 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

Received June 20, 1978; in final form September 15, 1978

The crystal structure of dibarium triferrite $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ has been solved by direct methods, using intensity data collected by means of an automated diffractometer (MoK α radiation) and corrected for absorption. It crystallizes in the orthorhombic space group $Pnmm$: $a = 23.024(10)$ Å, $b = 5.181(3)$ Å, $c = 8.900(4)$ Å, $Z = 4$. Program MULTAN was successfully used for locating Ba^{2+} and most of the Fe^{3+} ions. The structure was further refined by conventional Fourier and least-squares methods (full-matrix program) to a final R value of 0.045 for 1448 observed reflections. Fe^{3+} ions occur in both octahedral (Fe-O mean distance: 2.02 Å) and tetrahedral (Fe-O mean distance: 1.865 Å) coordination. Two types of Ba^{2+} ions are found, with six and seven neighboring oxygen atoms. The structure consists of sheets of edge-shared FeO_6 octahedra which are connected by means of corner-shared tetrahedra.

De nombreux composés ont été mis en évidence dans le système Fe-Ba-O; la région la plus explorée se situe dans la partie riche en Fe_2O_3 en raison des nombreuses applications magnétiques des phases appartenant à ce domaine. Le système binaire Fe_2O_3 -BaO comporte à lui seul de nombreux ferrites dont les plus stables, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaFe_2O_4 et $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, possèdent une structure cristalline bien connue (1-4). D'autres ferrites ont été mis en évidence: BaFe_4O_7 dont la structure a été établie récemment (5), BaFe_2O_8 (6), $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ (6) et $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ (7, 8). La seule étude physique portant sur ce dernier est due à Shirk (7) qui l'identifie au moyen du diagramme de poudre et qui réalise le spectre Mössbauer à 300°K. L'aspect de ce spectre l'amène à conclure que ce

composé est magnétiquement ordonné, les ions Fe^{3+} étant répartis sur au moins 2 sites non équivalents.

Dans le cadre d'une étude systématique des propriétés thermodynamiques des ferrites de baryum, il a été possible de préparer des échantillons monocristallins de $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$; afin de faciliter l'interprétation des propriétés physiques de ce composé, la détermination de la structure cristalline a été entreprise.

Partie expérimentale

La méthode de préparation utilisée est analogue à celle décrite par Shirk (7): les monocristaux sont isolés dans un mélange 0,278 H_3BO_3 -0,295 Fe_2O_3 -0,427 BaCO_3 porté à 1200°C pendant 20 heures, en nacelle d'alumine frittée, puis refroidi lentement (5°C hr⁻¹) jusque 900°C et enfin

* Auteur auquel la correspondance peut être adressée.

trempe. Le flux est éliminé par une solution bouillante d'acide acétique dilué. Deux phases sont alors identifiées: $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$, caractérisé par son spectre de diffraction X et présent sous forme monocristalline, est accompagné d'une poudre fortement magnétique, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, qui peut être éliminée facilement au moyen d'un aimant permanent. Le dosage du fer et du baryum par microsonde électronique est en accord satisfaisant avec la formule $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$.

L'étude photographique, réalisée à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg, indique

TABLEAU I
DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DE $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{cal.}	<i>d</i> _{mes.}
2	0	0	11,512	11,523
1	1	0	5,054	5,052
2	1	0	4,725	4,728
3	1	0	4,294	4,291
2	1	1	4,173	4,181
5	0	1	4,089	4,087
6	0	0	3,837	3,843
4	0	2	3,521	3,522
1	1	2	3,340	3,337
2	1	2	3,239	3,238
3	1	2	3,090	3,087
6	0	2	2,906	2,907
7	1	0	2,777	2,779
0	2	0	2,590	2,585
8	1	0	2,516	2,515
5	0	3	2,494	2,493
9	0	1	2,459	2,459
8	0	2	2,417	2,416
10	0	0	2,302	2,303
5	2	0	2,258	2,256
0	0	4	2,225	2,223
6	2	0	2,147	2,145
6	1	3	2,138	2,135
4	2	2	2,087	2,084
10	0	2	2,045	2,045
9	1	2	2,039	2,038
5	2	2	2,013	2,011
3	1	4	1,975	1,973
6	2	2	1,934	1,931
6	0	4	1,925	1,922
7	2	3	1,678	1,675
14	0	0	1,645	1,645
13	1	2	1,568	1,568
12	1	3	1,538	1,538

que la maille est orthorhombique. Les conditions d'existence des réflexions $0kl$ ($k + l = 2n$), $h0l$ ($h + l = 2n$) montrent que les groupes spatiaux possibles sont $Pnmm$ ou $Pnn2$.

A partir des valeurs approximatives des paramètres, il est possible d'indexer un cliché de poudre étalonné, réalisé sur une chambre Guinier-De Wolf (Tableau I). Les valeurs affinées sont en accord avec celles obtenues lors de l'étude sur diffractomètre (Tableau II). La mesure des intensités est réalisée au moyen d'un diffractomètre automatique PW 1100 équipé d'un monochromateur en graphite filtrant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Un quart d'espace réciproque est exploré jusque $\theta < 30^\circ$. Après application des facteurs de Lorentz et de polarisation, les intensités des 3064 réflexions retenues [$I > 3\sigma(I)$] sont corrigées des effets de l'absorption par la méthode analytique de Tompa et De Meulenaer (9): le coefficient de transmission pour $\text{MoK}\alpha$ ($\mu = 157 \text{ cm}^{-1}$) varie de 0,213 à 0,303. Après calcul des moyennes il demeure 1455 réflexions indépendantes. Les valeurs des facteurs de diffusion atomiques de Ba^{2+} et Fe^{3+} sont ceux de Cromer et Waber (10), ceux de O^{2-} sont dus à Tokonami (11). Les corrections de dispersion anormale sont effectuées d'après les données de Cromer et Liberman (12).

Détermination de la structure

Les premières investigations sont réalisées sur une synthèse tridimensionnelle de Patterson. Son interprétation n'a pu être menée à bien, vraisemblablement en raison

TABLEAU II
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

$a = 23,024(10) \text{ \AA}$	Symétrie orthorhombique
$b = 5,181(3) \text{ \AA}$	Groupe spatial $Pnmm$
$c = 8,900(4) \text{ \AA}$	$d_{\text{calc}} = 4,92 \text{ g cm}^{-3}$
$V = 1062 \text{ \AA}^3$	$d_{\text{mes}}^a = 4,96 \text{ g cm}^{-3}$
$Z = 4$	

^aD'après Shirk (7).

du nombre peu élevé de maximums observés en regard du nombre important d'atomes contenus dans la maille; de plus, ces maximums sont concentrés dans les sections $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. Ces observations impliquent la présence de nombreux vecteurs équipollents, ce qui est confirmé à l'issue de la détermination structurale.

Devant les difficultés rencontrées pour l'application de la méthode de l'atome lourd, nous nous sommes tournés, avec succès, vers les méthodes directes. La recherche d'une solution a été effectuée à l'aide du programme Multan (13). Dans le groupe $Pnn2$, à partir de 300 réflexions possédant un facteur de structure normalisé supérieur à 1,24 (calculé en négligeant la contribution de l'oxygène) et de 2000 relations de phases, la solution possédant comme figures de mérite ABS. FOM. = 1,0952, PSI ZERO = $0,3146 \times 10^3$, RESID = 30,38, COMBINED FORM = 2,9868 permet de retenir 9 pics de densité électronique qui ont été distribués de la manière suivante: 2 Ba en 4c, 4 Fe en 4c, 3 Fe en 2b. L'affinement des coordonnées de ces maximums, à l'aide d'un programme de moindres carrés par matrice entière conduit à un facteur de reliabilité $R_1 = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o = 0,21$ calculé dans l'hypothèse d'une agitation thermique isotrope. Une série différence permet alors de localiser les deux derniers atomes de fer ainsi que 44 atomes d'oxygène. Leur introduction dans le processus d'affinement (en incorporant les corrections de dispersion anormale) abaisse le facteur de reliabilité à 0,077.

La valeur des coordonnées affinées montre l'existence d'un centre de symétrie situé en 00Z avec $z = 0,45$. L'affinement est donc repris dans le groupe $Pnmm$; il converge pour un facteur $R = 0,077$. L'égalité de deux indices de reliabilité, malgré l'importante diminution du nombre de degrés de liberté qui passe de 76 à 44, permet d'éliminer le groupe $Pnn2$. Un nouveau cycle d'affinement, dans l'hypothèse d'une agitation thermique anisotrope, aboutit, après

rejet de 7 réflexions vraisemblablement affectées d'extinction secondaire, à un facteur $R_1 = 0,045$ ($R_2 = \sum W(F_o - |F_c|)^2 / \sum WF_o^2)^{1/2} = 0,036$ avec $W = 1$. Les coordonnées obtenues pour les différents atomes sont rassemblées dans les Tableaux III et IV. Une ultime série différence ne fait pas apparaître de maximum de densité électronique supérieur au dixième de la contribution d'un atome d'oxygène évalué à l'aide de la série précédente; les maximums résiduels apparaissent au voisinage des atomes, ce qui paraît exclure la présence d'impuretés cationiques comme B^{3+} ou Al^{3+} .

Description de la structure

La structure est caractérisée par la présence simultanée d'octaèdres FeO₆ associés par une arête et de tétraèdres FeO₄ reliés entre eux par un sommet, un octaèdre et un tétraèdre n'ayant en commun qu'un sommet au plus.

¹ Les données supplémentaires ont été déposées comme document No. NAPS 03406 au National Auxiliary Publications Service, c/o Microfiche Publications, 440 Park Avenue South, New York, N.Y. 10006.

TABLEAU III
COORDONNÉES ATOMIQUES ET COEFFICIENTS
D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE (Å²)

	x	y	z	B
Ba(1)	0,14032(3) ^a	0,38712(16)	0	0,900
Ba(2)	0,34600(3)	0,97030(16)	0	0,742
Fe(1)	0	0	0	0,588
Fe(2)	0	0,5	0,5	0,606
Fe(3)	0	0,5	0,16792(16)	0,603
Fe(4)	0,42639(4)	0,49111(25)	0,17806(10)	0,559
Fe(5)	0,21438(4)	0,88486(26)	0,20641(10)	0,642
O(1)	0,2854(2)	0,0243(12)	0,2634(6)	0,920
O(2)	0,0484(2)	0,1794(11)	0,1571(6)	0,605
O(3)	0,4494(2)	0,1485(12)	0,1621(5)	0,623
O(4)	0,3458(2)	0,5100(13)	0,1819(6)	1,245
O(5)	0,0445(3)	0,6718(16)	0	0,479
O(6)	0,5548(3)	0,3191(18)	0	0,812
O(7)	0,2047(4)	0,9349(20)	0	1,323

^a L'écart-type sur le dernier chiffre est donné entre parenthèses.

TABLEAU IV
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE DES MÉTAUX^a

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba(1)	0,00019(1)	0,01209(32)	0,00316(6)	0,00013(4)	0	0
Ba(2)	0,00020(1)	0,01132(31)	0,00185(6)	0,00020(4)	0	0
Fe(1)	0,00026(3)	0,00777(99)	0,00119(18)	0,00007(13)	0	0
Fe(2)	0,00015(3)	0,01076(102)	0,00104(18)	-0,00014(13)	0	0
Fe(3)	0,00022(2)	0,01018(70)	0,00080(12)	0,0008(8)	0	0
Fe(4)	0,00018(1)	0,00891(48)	0,00104(9)	-0,0002(6)	-0,00003(3)	0,00002(2)
Fe(5)	0,00018(1)	0,01042(50)	0,00134(9)	-0,00001(1)	0,00002(3)	0,00019(18)

^a Le facteur de température est de la forme $\exp(-\sum_{i,j} \beta_{ij} h_i h_j)$.

Les octaèdres constituent des chaînes dont l'axe est parallèle à c . Ces chaînes sont reliées entre elles par des octaèdres ayant 4 arêtes communes avec 4 octaèdres appartenant à 2 chaînes différentes. Elles constituent ainsi des feuillet parallèles au plan (b, c) (Fig. 1). Les atomes se répartissent en 2 couches A et B perpendiculaires à l'axe a et forment un

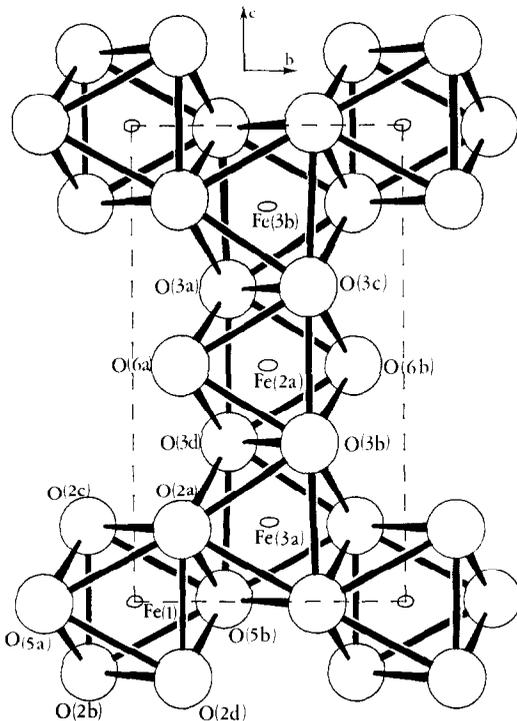


FIG. 1. Projection sur le plan (100) du feuillet octaédrique.

assemblage pratiquement compact comme l'indique le rapport b/c proche de $3^{1/2}$ (1,72). Les interstices octaédriques de cet assemblage, situés sur l'axe parallèle à c , à la côte $y = \frac{1}{2}$ sont occupés en totalité par des atomes de Fe^{3+} constituant ainsi les chaînes évoquées ci-dessus, alors que sur l'axe c , seul un site sur trois est occupé par un atome de fer assurant la liaison inter-chaînes. Une troisième couche mixte d'atomes d'oxygène et de baryum, occupant deux tiers des sites disponibles, constitue avec les deux couches précédentes un empilement de séquence ABC . Les atomes d'oxygène de la couche C sont situés à l'aplomb des sites octaédriques inoccupés de feuillet AB ; ils forment, avec la couche B , des tétraèdres dont le centre est occupé par un ion Fe^{3+} . Un empilement identique est obtenu au moyen de l'axe d'ordre 2 et de la translation $x = \frac{1}{2}$. Les deux empilements sont reliés par des groupements Fe_2O_7 constitués de deux tétraèdres associés par un sommet; ces groupements mettent à leur tour un oxygène en commun pour former des chaînes en zig-zag. (Figs. 2 et 3).

Discussion

Les ions Fe^{3+} du ferrite $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ occupent donc deux types de sites: octaédriques et tétraédriques. Les octaèdres sont peu déformés puisque les distances

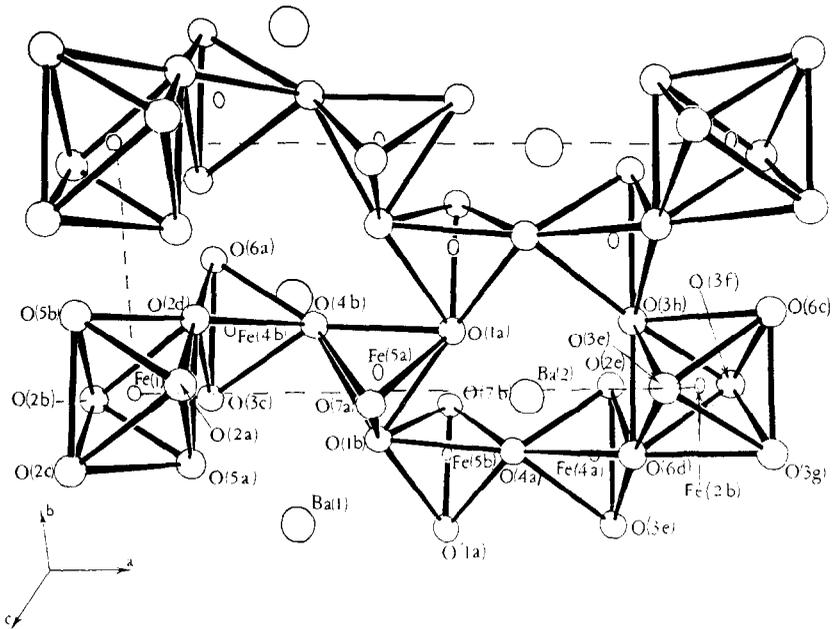


FIG. 2. Projection sur le plan (001) des enchaînements de tétraèdres reliant les feuillets octaédriques.

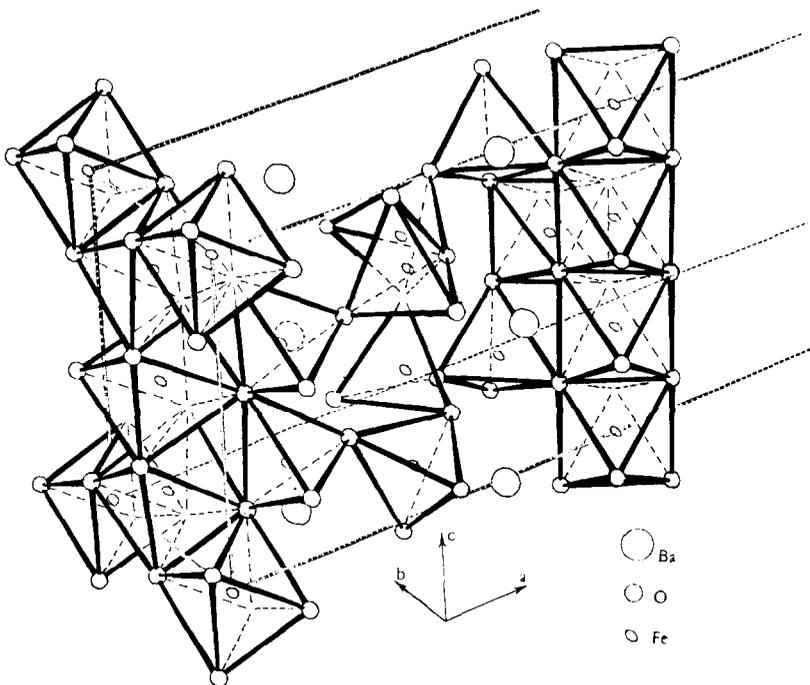


FIG. 3. Vue perspective des enchaînements de tétraèdres et d'octaèdres.

Fe-O s'écartent peu de leur moyenne et que les angles O-Fe-O sont proches de 90° (Tableaux V et VI). La moyenne des distances Fe-O (2,02 Å) conduit à attribuer à l'ion Fe³⁺ un rayon de 0,64 Å (en prenant comme rayon ionique de O²⁻ 1,38 Å); cette valeur est un excellent accord avec celle (0,645 Å) proposée par Shannon (14) pour Fe³⁺ "high spin." Dans les trois types d'octaèdres, la longueur de l'arête commune (2,7 Å) est inférieure à la moyenne des autres distances O-O de l'octaèdre (2,9 Å) conformément à ce qu'il faut attendre en raison de la répulsion entre ions Fe³⁺ voisins.

L'examen des distances et des angles caractérisant les environnements tétra-

édriques des deux derniers atomes de fer montre qu'ils sont réguliers (Tableaux VII et VIII); la moyenne des distances Fe-O (1,865 Å) permet de calculer une valeur du rayon de Fe³⁺ dans la coordination tétraédrique, identique à celle proposée par Shannon (14): 0,485 Å, à condition d'admettre la même coordination pour l'oxygène bien que les moyennes des distances O-O autour des deux atomes de Fe (3,04 Å) indiquent un arrangement beaucoup moins compact que précédemment.

Les seules distances Fe-Fe inférieures à 3 Å se trouvent évidemment entre atomes situés à l'intérieur d'octaèdres partageant

TABLEAU V
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS LES SITES OCTAÉDRIQUES DU
FER

Atomes	Distance	Nombre de distances de ce type	Distance moyenne
Fe ^O (1)-O ^{OT} (2) ^a	2,015(5)	4	2,005
Fe ^O (1)-O ^O (5)	1,985(8)	2	
O ^{OT} (2)-O ^O (5)	2,980(9)	4	2,914
O ^{OT} (2)-O ^{OT} (2)	2,901(8)	2	
O ^{OT} (2)-O ^{OT} (2)	2,797(10)	2	
O ^{OT} (2)-O ^O (5) ^b	2,668(8)	4	
Fe ^O (2)-O ^{OT} (3)	2,007(5)	4	2,031
Fe ^O (2)-O ^{OT} (6)	2,080(9)	2	
O ^{OT} (3)-O ^{OT} (6)	2,958(8)	4	2,889
O ^{OT} (3)-O ^{OT} (6)	2,822(10)	2	
O ^{OT} (3)-O ^{OT} (3)	2,885(9)	2	
O ^{OT} (3)-O ^{OT} (3)	2,791(10)	2	
Fe ^O (3)-O ^{OT} (2)	2,002(6)	2	2,026
Fe ^O (3)-O ^O (5)	2,018(5)	2	
Fe ^O (3)-O ^{OT} (3)	2,058(5)	2	
O ^{OT} (2)-O ^O (5)	2,911(9)	2	2,941
O ^{OT} (2)-O ^{OT} (3)	2,915(8)	2	
O ^{OT} (2)-O ^{OT} (3)	2,927(7)	2	
O ^{OT} (3)-O ^O (5)	3,013(4)	2	
O ^{OT} (2)-O ^O (5) ^b	2,668(8)	2	
O ^O (5)-O ^O (5) ^b	2,713(10)	1	
O ^{OT} (3)-O ^{OT} (3) ^b	2,791(10)	1	2,710

^a Les indices O et T désignent des atomes de fer ou d'oxygène appartenant à un octaèdre ou à un tétraèdre.

^b Arête commune à deux octaèdres.

TABLEAU VI
ANGLES (°) O-Fe-O DANS LES SITES
OCTAÉDRIQUES

Angle	Mesure	Nombre d'angles de ce type
O ^O -Fe ^O (1)-O ^{OT}	83,66	4
	96,33	4
O ^{OT} -Fe ^O (1)-O ^{OT}	87,90	2
	92,09	2
O ^{OT} -Fe ^O (2)-O ^{OT}	87,30	4
	88,10	2
	91,90	2
	92,70	4
O ^{OT} -Fe ^O (3)-O ^{OT}	83,14	2
	84,46	1
	85,37	1
	91,77	2
	92,27	2
	92,77	2
	95,31	2

TABLEAU VII
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS LES SITES
TETRAÉDRIQUES

Atomes	Distance	Moyenne
Fe ^T (4)-O ^{OT} (2)	1,855(5)	1,871
Fe ^T (4)-O ^{OT} (3)	1,858(6)	
Fe ^T (4)-O ^{OT} (6)	1,914(5)	
Fe ^T (4)-O ^T (4)	1,857(6)	
O ^{OT} (2)-O ^{OT} (3)	3,187(8)	3,118
O ^{OT} (3)-O ^{OT} (6)	3,114(10)	
O ^{OT} (6)-O ^{OT} (2)	3,055(5)	
O ^{OT} (6)-O ^T (4)	2,938(9)	
O ^{OT} (2)-O ^T (4)	2,959(8)	2,978
O ^{OT} (3)-O ^T (4)	3,038(8)	
Fe ^T (5)-O ^T (4)	1,825(6)	1,860
Fe ^T (5)-O ^T (1)	1,858(6)	
Fe ^T (5)-O ^T (7)	1,869(2)	
Fe ^T (5)-O ^T (1)	1,887(7)	
O ^T (1)-O ^T (7)	3,002(9)	3,035
O ^T (1)-O ^T (7)	3,026(8)	
O ^T (4)-O ^T (1)	3,062(8)	
O ^T (1)-O ^T (1)	3,070(6)	
O ^T (4)-O ^T (7)	3,086(6)	
O ^T (4)-O ^T (1)	2,966(9)	

TABLEAU VIII
ANGLES (°) O-Fe-O DANS LES SITES
TETRAÉDRIQUES

Angle	Mesure	Moyenne
O ^{OT} -Fe ^T (4)-O ^{OT}	118,25	112,59
	108,27	
	111,26	
O ^{OT} -Fe ^T (4)-O ^T	102,34	105,91
	105,70	
	109,70	
O ^T -Fe ^T (5)-O ^T	113,33	109,44
	106,11	
	108,58	
	112,45	
	106,04	
	110,10	

une arête (Tableau IX). L'atome situé au centre de l'octaèdre reliant les chaînes entre elles et les atomes situés au centre des quatre octaèdres adjacents sont pratiquement équidistants (2,99 Å). Le long de la chaîne, on trouve deux types de distances: 2,99 et 2,95 Å traduisant la différence entre le nombre d'arêtes octaédriques mises en commun.

L'environnement des atomes de baryum est beaucoup moins régulier (Tableau IX): Ba(1) est entouré de six atomes d'oxygène à une distance moyenne de 2,76 Å, un septième atome étant situé à 3,20 Å; Ba(2) possède dix voisins dont les sept plus proches sont situés en moyenne à 2,82 Å alors que les trois autres sont distants d'environ 3,20 Å.

Conclusion

La structure de Ba₂Fe₆O₁₁ met en évidence les deux principaux types d'environnement adoptés habituellement par les atomes de fer. De ce point de vue, la structure peut être considérée comme la juxtaposition de deux ensembles déjà signalés dans BaFe₂O₄ par Do-Dinh *et al.* (3) (enchaînement de groupements Fe₂O₇) et

TABLEAU IX
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Fe-Fe		Ba-O	
Atomes	Distance	Atomes	Distance
Fe ^O (1)-Fe ^O (3)	2,991(1)	Ba(1)-O ^{OT} (2)	2,756(5)
Fe ^O (1)-Fe ^T (4)	3,329(1)	Ba(1)-O ^O (5)	2,655(7)
Fe ^O (2)-Fe ^O (3)	2,955(1)	Ba(1)-O ^T (1)	2,804(5)
Fe ^O (2)-Fe ^T (4)	3,343(1)	Ba(1)-O ^T (7)	2,773(10)
Fe ^O (2)-Fe ^T (4)	3,512(1)	Ba(1)-O ^T (7)	3,202(10)
Fe ^O (3)-Fe ^T (4)	3,351(1)		
Fe ^O (3)-Fe ^T (4)	3,431(1)	Ba(2)-O ^{OT} (6)	2,732(5)
Fe ^O (3)-Fe ^O (3)	2,989(1)	Ba(2)-O ^{OT} (3)	2,934(5)
Fe ^T (4)-Fe ^T (4)	3,169(1)	Ba(2)-O ^T (1)	2,742(5)
Fe ^T (4)-Fe ^T (5)	3,444(1)	Ba(2)-O ^T (4)	2,882(6)
Fe ^T (5)-Fe ^T (5)	3,163(1)	Ba(2)-O ^T (4)	3,231(6)
Fe ^T (5)-Fe ^T (5)	3,675(1)	Ba(2)-O ^T (7)	3,257(9)

dans BaFe₄O₇ par Okamoto *et al.* (5) (arrangement de type cubique faces centrées associant octaèdres et tétraèdres).

La diversité des sites occupés par les atomes de fer a été pressentie par Shirk (7) et confirmée récemment par Asti *et al.* (15) dans un travail dont nous eu connaissance au cours de la rédaction de cet article. Il est vraisemblable que la description de la structure Ba₂Fe₆O₁₁ permettra d'interpréter complètement les phénomènes magnétiques observés par ces auteurs.

References

1. W. D. TOWNES, *Z. Kristallogr.* **116**, 437 (1967).
2. H. MITSUDA, S. MORI, ET C. OKAZAKI, *Acta Crystallogr.* **27**, 1263 (1971).
3. C. DO-DINH, E. F. BERTAUT, ET J. CHAPPERT, *J. Phys.* **30**, 7 (1969).
4. P. K. GALLAGHER, J. B. MACCHESNEY, ET D. N. BUCHANNAN, *J. Chem. Phys.* **43**, 516 (1965).
5. S. OKAMOTO, S. I. OKAMOTO, ET T. ITO, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 832 (1973).
6. N. A. MANSOUR, A. M. GADALLA, ET H. W. HENNICKE, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **52**, (7), 201 (1975).
7. B. T. SHIRK, *Mater. Res. Bull.* **5**, 771 (1970).
8. G. SLOCCARI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56**(9), 489 (1973).
9. F. ABRAHAM ET G. NOWOGROCKI, programme non publié,
10. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
11. M. TOKONAMI, *Acta Crystallogr.* **19**, 486 (1963).
12. D. T. CROMER ET P. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
13. G. GERMAIN, P. MAIN, ET M. M. WOOLFSON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **27**, 368 (1971).
14. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 1 (1976).
15. G. ASTI, M. CARBUCICCHIO, A. DERIU, E. LUCCHINI, ET G. SLOCCARI, *Mater. Res. Bull.* **13**, 163 (1978).