

Détermination précise de la structure de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ et étude par R.P.E. de $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}:\text{Cr}^{3+}$

C. JACOBONI,* A. LEBLE,† ET J. J. ROUSSEAU†

*Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures Ioniques ERA 609, et

†Laboratoire de Spectroscopie du Solide ERA 682, Faculté des Sciences, Route de Laval 72017, Le Mans Cedex, France

Received March 3, 1980; in revised form July 21, 1980

La structure précise de $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ($P4/mnc$; $a = 7.0138(8)$; $c = 10.402(2)$) a été déterminée par rayons X à partir de 466 réflexions ($R = 0,021$; $R_w = 0,028$). La structure est formée de couches décalées indépendantes $[\text{Al}_3\text{F}_{14}]_n^{5-}$ perpendiculaires à l'axe c comme Brosset l'avait primitivement décrite. Le spectre R.P.E. de l'ion Cr^{3+} dans $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ est complètement analysé. Pour Cr^{3+} dans le site orthorhombique ($4c$) le spectre R.P.E. est caractérisé par un paramètre de champ axial important ($b_2^0 = 4200 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Une transition de phase structurale se produisant à 175 K a été mise en évidence.

$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ($P4/mnc$; $a = 7.0138(8)$; $c = 10.402(2)$) accurate X-ray structure determination has been carried out from 466 reflections ($R = 0.021$; $R_w = 0.028$). The structure is built with shifted independent $[\text{Al}_3\text{F}_{14}]_n^{5-}$ layers perpendicular to the c axis according to the previous Brosset description. The EPR spectrum of Cr^{3+} ion in $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ is fully analyzed. For Cr^{3+} in orthorhombic site ($4c$), the EPR spectrum is characterized by a large axial field parameter ($b_2^0 = 4200 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). A structural phase transition occurring about 175 K has been detected.

I. Introduction

Dans la structure chiolite, initialement décrite par Brosset (1), l'élément trivalent occupe deux sites cristallographiques de multiplicités et de symétries ponctuelles différentes, ce qui, dans le cas des éléments 3d—Fe, Cr, V—permet un comportement ferrimagnétique résultant d'interactions antiferromagnétiques entre ions 3d voisins (2-4).

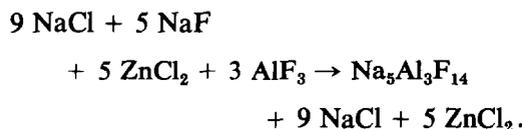
L'étude par R.P.E. de l'ion Cr^{3+} présente l'intérêt de mesurer les levées de dégénérescence des niveaux de spin par le champ cristallin ainsi que certains paramètres de l'interaction superhyperfine; ces données sont directement reliées à l'influence de l'anisotropie cristalline et du superéchange

sur l'établissement de l'ordre magnétique (5). D'autre part, les données expérimentales concernant l'ion Cr^{3+} situé au centre d'un octaèdre de fluors sont peu nombreuses.

Nous avons d'abord cherché à déterminer les paramètres de l'Hamiltonien de spin et les axes magnétiques de chacun des deux sites cristallographiques de symétrie différente et ensuite tenté de relier ces résultats au proche environnement de l'impureté paramagnétique. Les données structurales disponibles (1) étant imprécises—les intensités diffractées avaient été estimées visuellement à partir d'un spectre de poudre—nous avons été amenés à reprendre cette structure avant d'entreprendre l'étude R.P.E.

II. Croissance cristalline

Des monocristaux bien formés ont été obtenus par la méthode des flux de chlorures (6-8). Le schéma réactionnel suivant a été utilisé:



Le flux correspond à une composition eutectique (9) à bas point de fusion, 410°C. Le mélange, dégazé sous vide secondaire, est porté sous une atmosphère d'argon à 700°C pendant 15 heures; la température est ensuite abaissée à 5°C/heure jusqu'à 410°C, température à laquelle on laisse le mélange refroidir. Les cristaux, de plusieurs mm d'arête, sont ensuite extraits par dissolution du flux dans l'eau; le rendement en cristaux dépasse 85%. Pour les cristaux dopés, les ions Cr^{3+} sont introduits sous forme de CrF_3 .

III. Détermination structurale

Les études de diffraction X réalisées sur poudre et par les méthodes de Laue, Weissenberg, et Buerger donnent les résultats consignés dans le Tableau I.

Dans ces conditions, les seuls groupes spatiaux à envisager sont:

$$P \frac{4}{m} nc \text{ et } P4nc.$$

Le monocristal choisi pour l'enregistrement sur un diffractomètre

TABLEAU I
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Symétrie $4/mmm$	Conditions d'existence des réflexions
$a = 7,0138(8)$ $c = 10,402(2)$	$Z = 2$ $0hkl \quad k + l = 2n$ $hhl \quad l = 2n$

“NONIUS-CAD 4” présente les faces naturelles $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{101\}$ et $\{001\}$ également développées; son diamètre moyen est de 0,2 mm. Dans le demi-espace réciproque $-11 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 11$, $-16 \leq l \leq 16$, 3251 réflexions ont été enregistrées entre $\theta = 3,5^\circ$ et 35° avec un balayage $\omega - 2\theta$ (rayonnement K_α du Molybdène); 2798 réflexions satisfont au critère $I > 2\sigma(I)$. Après moyenne des équivalentes, il reste 466 réflexions indépendantes; la correction d'absorption n'a pas été réalisée ($\mu R = 0,1$).

A partir des positions proposées par Brosset, dans le groupe spatial $P4/mnc$, l'affinement converge rapidement vers les facteurs de confiance: $R = 0,021$ et $R_\omega = 0,028$ (schéma de pondération d'Ibers— $p = 0,05$ —(10)). A ce stade de l'affinement, il ne nous a pas paru nécessaire d'envisager le groupe spatial $P4nc$; on peut par ailleurs préciser que le test de second harmonique est négatif et que le test statistique $\langle |E^2 - 1| \rangle = 0,994$ indique une structure centrosymétrique, enfin l'étude des courbes d'anisotropie des spectres R.P.E. par rotation autour de $[010]$ confirme la présence d'un miroir normal à l'axe c pour les deux types de sites.

Le Tableau II rassemble des coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope (les écarts-types entre parenthèses s'appliquent au dernier chiffre). La structure est constituée de couches indépendantes $(\text{Al}_3\text{F}_{14})_n^{5n-}$ formées par deux types d'octaèdres de symétrie différente (Fig.1), les ions Na^+ s'intercalant entre les couches. La Fig. 2 montre l'environnement octaédrique des deux ions Al^{3+} indépendants, les distances sont en excellent accord avec les rayons ioniques (11) ainsi qu'avec les valeurs observées les plus récentes (Tableau III). Comme on peut le constater les octaèdres AlF_6^{3-} sont très réguliers ce qui contraste avec les octaèdres FeF_6^{3-} très déformés de la variété γ de la chiolite de fer

TABLEAU II
COORDONNÉES RÉDUITES, FACTEUR D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENT(Béq) ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE β_{ij} ($\times 10^6$)
AVEC LEURS ÉCARTS-TYPE

Atome	Site	Symétrie	X	Y	Z	Béq	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na 1	2b	4/m	0	0	$\frac{1}{2}$	2,195	967(16)	967(16)	644(13)	0	0	0
Na 2	8g	2	0,2768(1)	0,7768(1)	$\frac{1}{4}$	1,610	844(8)	844(8)	349(5)	-323(9)	167(5)	-167(5)
Al 1	2a	4/m	0	0	0	0,542	217(7)	217(7)	179(5)	0	0	0
Al 2	4c	2/m	0	$\frac{1}{2}$	0	0,565	327(9)	198(9)	153(3)	-16(6)	0	0
F 1	4e	4	0	0	0,1711(1)	1,760	1121(16)	1121(16)	203(8)	0	0	0
F 2	8h	m	0,0642(1)	0,2477(1)	0	1,479	509(14)	256(13)	677(9)	-14(11)	0	0
F 3	16i	1	0,1794(1)	0,5364(1)	0,1198(1)	1,386	830(12)	597(11)	313(5)	-113(8)	-236(6)	5(5)

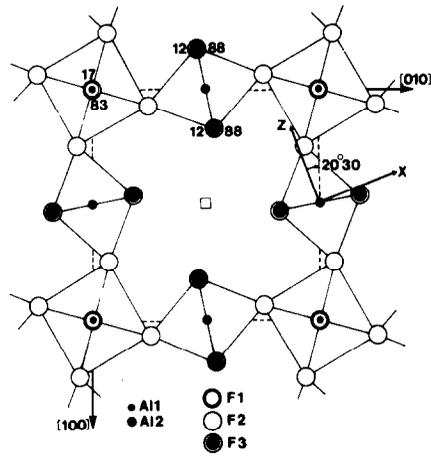


FIG. 1. Couche $[Al_3F_{14}]^{5-}$ à $z = 0$. Les axes OX, OZ (OY // $[00\bar{1}]$) sont les axes magnétiques des défauts de symétrie orthorhombique.

Na₅Fe₃F₁₄ (16) où les symétries ponctuelles des ions Fe³⁺ sont respectivement 222 et 2.

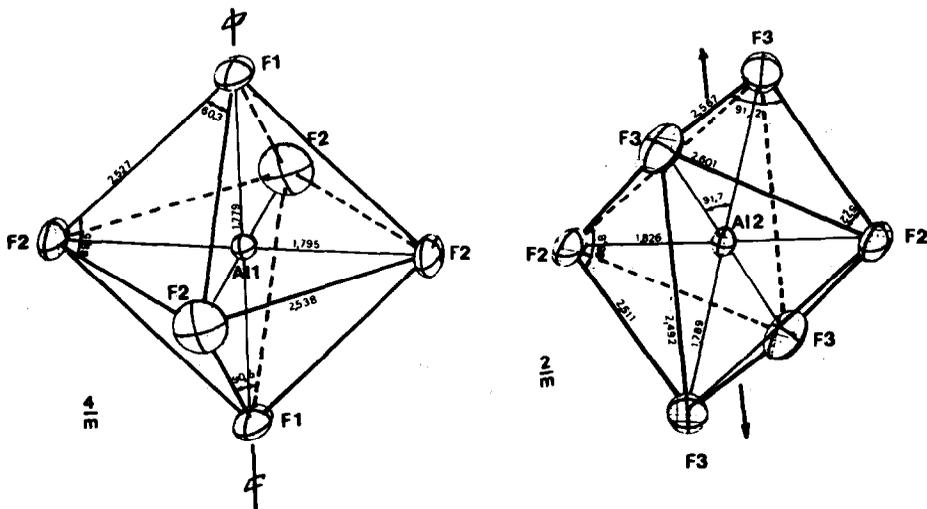
IV. Etude par R.P.E. de Na₅Al₃F₁₄:Cr³⁺

Comme nous l'avons vu (Tableau II) (Fig. 2), les ions trivalents occupent deux types de sites 2a et 4c de symétries ponctuelles respectives 4/m et 2/m; pour tous les cristaux étudiés nous avons observé une répartition aléatoire des ions Cr³⁺ dans les deux types de sites.

L'étude R.P.E. a été réalisée avec un spectromètre conventionnel en bande X équipé de cavités permettant des mesures entre 77 et 600 K. La détermination de la position des raies de résonance a été effectuée au moyen d'un magnétomètre à protons, l'étalon de référence pour les mesures de g étant du LiF irradié aux neutrons ($g_{ref} = g_e = 2,0023$).

1. Spectre R.P.E. de l'ion Cr³⁺ dans le site 2a (4/m)

1-1. Paramètres de l'Hamiltonien de spin. L'étude des courbes d'anisotropie obtenues en effectuant des rotations autour de

FIG. 2. Octaèdres AlF_6^{3-} des sites 2a et 4c.

[010] et [001] confirme la symétrie $4/m$ pour le défaut.

L'Hamiltonien de spin correspondant s'écrit:

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{H} \tilde{g} \mathbf{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0$$

avec

$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1); \quad S = 3/2.$$

Le terme de champ axial étant assez faible, on peut traiter l'Hamiltonien de champ cristallin en perturbation de l'effet Zeeman et déduire simplement les valeurs des paramètres de l'Hamiltonien de spin des valeurs expérimentales. L'affinement ultérieur de

ces paramètres par diagonalisation de la matrice représentative permet d'obtenir un excellent accord entre les positions calculées et mesurées des raies du spectre. A 300 K, on obtient:

$$g_{\parallel} = 1,9728 \pm 0,0003$$

$$g_{\perp} = 1,9750 \pm 0,0005$$

$$b_2^0 = -(410 \pm 1) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Le signe de b_2^0 est déduit de la relation (17):

$$b_2^0 = \frac{\lambda}{2} (g_{\parallel} - g_{\perp})$$

TABLEAU III

DISTANCES MOYENNES EN Å DANS LES OCTAÈDRES AlF_6^{3-} AVEC LEURS ÉCARTS-TYPE

Composés	Symétrie de l'octaèdre	$\langle \text{Al} - \text{F} \rangle$	$\langle \text{F} - \text{F} \rangle$	Références
TlAlF_4	$4/mmm$	1,82(2)	2,57(1)	
RbAlF_4	$4/m$	1,78(5)	2,54(2)	(12)
NH_4AlF_4	$\bar{4}$	1,80(3)	2,55(2)	
$\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$4/m$	1,790(8)	2,531(6)	
	$2/m$	1,80(2)	2,55(5)	Ce travail
$\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$	$2/m$	1,80(4)	2,55(3)	(13)
CsAlF_4	mm	1,83(6)	2,56(3)	(14)
$\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$	$\bar{3}m$	1,81	2,55(3)	(15)
	Σr_i	1,82	2,57	(11)

(pour l'ion Cr^{3+} , la constante de couplage spin-orbite λ est positive).

1-2. *Etude de la structure hyperfine.* Les octaèdres AlF_6^{3-} ($4/m$) de deux plans successifs étant décalés, la structure n'est résolue que si le champ magnétique est parallèle à $[001]$, orientation pour laquelle tous ces octaèdres sont équivalents. Si on mesure les constantes shf A_{\parallel}^i et A_{\perp}^i en unité $g_{\parallel}\mu_B$, la position des raies de résonance est donnée par:

$$H = H_0 - A_{\parallel}^{1,2} \cdot \sum_{i=1}^2 m_i - A_{\perp}^{3,4,5,6} \cdot \sum_{i=3}^6 m_i$$

(les indices 1 et 2 sont relatifs aux fluors axiaux F1, et les indices 3,4,5,6, aux fluors équatoriaux F2).

Cette structure shf, caractéristique d'octaèdres peu déformés est comme toujours dans le cas de Cr^{3+} assez mal résolue et ne permet pas la détermination directe des paramètres (Fig. 3). Nous avons procédé par simulation des spectres en superposant des lorentziennes de 5,5 G de lar-

geur. Pour la meilleure simulation, nous obtenons:

$$|A_{\parallel}^{1,2}| = 9,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$|A_{\perp}^{3,4,5,6}| = 2,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Ces valeurs peuvent être comparées aux résultats, peu nombreux concernant l'interaction de l'ion Cr^{3+} avec un octaèdre de fluors de symétrie O_h (Tableau IV). La comparaison des résultats relatifs aux pérovskites fluorées KMgF_3 et KZnF_3 indique l'accroissement de la longueur des liaisons conduit à une diminution de $|A_{\parallel}|$ et à une augmentation de $|A_{\perp}|$. Les résultats obtenus pour la chiolite sont comparables à ceux relatifs à KMgF_3 , $|A_{\parallel}|$ et $|A_{\perp}|$ étant légèrement plus grands que pour le site O_h . La distorsion de l'octaèdre (AlF_6^{3-}) ($M - F_{\parallel} = 1,779 \text{ \AA}$, $M - F_{\perp} = 1,795 \text{ \AA}$) rend compte qualitativement de ce résultat.

La relaxation du réseau autour de l'ion trivalent Cr^{3+} , de rayon ionique faible, dans les composés AMF_3 est mal connue et l'imprécision des résultats pour K_2NaGaF_6

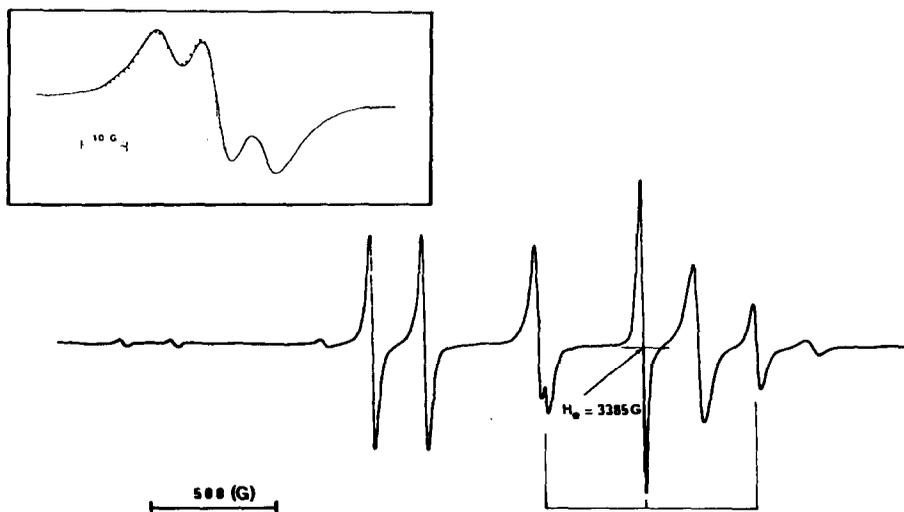


FIG. 3. Spectre R.P.E. obtenu quand H est contenu dans le plan (001) à 10° de l'axe $[110]$. Les 3 raies repérées par des traits verticaux correspondent au défaut quadratique. L'encart montre la structure shf de la transition $1/2 \leftrightarrow -1/2$ pour le défaut quadratique quand H est parallèle à $[001]$. Trait: courbe expérimentale; étoile: valeurs calculées.

TABLEAU IV
PARAMETRES SUPERHYPERFINS $A_{||}$ ET A_{\perp} ($\times 10^{-4}$
 cm^{-1}) DE L'ION Cr^{3+} DANS UN OCTAEDRE DE FLUORS

Cristal	M-F (Å)	$A_{ }$	A_{\perp}	Références
K_2NaGaF_6	1,90	$-9,3 \pm 1,0$	$3,1 \pm 1,0$	(18)
KMgF_3	1,993	$-9,4 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	(19)
KZnF_3	2,026	$-8,85 \pm 0,1$	$2,85 \pm 0,1$	(20)
$\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	1,790 1,800	$\pm 9,5 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	Ce travail

empêchent de préciser davantage les longueurs des liaisons du complexe $(\text{CrF}_6)^{3-}$ dans la chiolite.

2. Spectre R.P.E. de l'ion Cr^{3+} dans le site 4c (2/m)

2-1. Paramètres de l'Hamiltonien de spin. Pour un ion $3d^3$, l'Hamiltonien de spin s'écrit:

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{H} \tilde{g} \mathbf{S} + \frac{1}{2} b_{\frac{1}{2}}^0 O_{\frac{1}{2}}^2 + b_{\frac{1}{2}}^2 O_{\frac{1}{2}}^2$$

avec

$$O_{\frac{1}{2}}^0 = 3S_z^2 - S(S+1);$$

$$O_{\frac{1}{2}}^2 = \frac{1}{2}(S_+^2 + S_-^2); \quad (S = 3/2).$$

Le spectre R.P.E. est caractérisé par une raie intense, très anisotrope, qui est la marque de termes de champ cristallin grands devant l'effet Zeeman. En champ purement axial ($b_{\frac{1}{2}}^2 = 0$), on obtiendrait une seule transition caractérisée par:

$$g^{\text{eff}} \cdot \mu_B \cdot H = h\nu$$

avec pour un défaut de spin 3/2:

$$g^{\text{eff}} = (g_{||}^2 \cos^2 \theta + 4g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

soit

$$g_{||}^{\text{eff}} = 2 \text{ et } g_{\perp}^{\text{eff}} = 4.$$

Cette situation est modifiée par le terme $b_{\frac{1}{2}}^2 O_{\frac{1}{2}}^2$ et en fait d'autres transitions sont faiblement permises à cause d'un mélange des niveaux relativement important.

L'étude des courbes d'anisotropie conduit à choisir pour le défaut les axes suivants: OZ et OX contenus dans (001), l'axe

OZ faisant avec [100] un angle de $20^\circ 30' \pm 10'$ alors que OY est confondu avec [001] (Figs. 1 et 4).

Pour un $h\nu$ de l'ordre de $3150 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, on observe la transition la plus intense à environ 1500 G ($g^{\text{eff}} > 4$) quand le champ magnétique est parallèle à [001] et à 2200 G ($g^{\text{eff}} < 4$) quand le champ est parallèle à OX, ce qui implique que le terme $b_{\frac{1}{2}}^2$ est également important.

Les méthodes classiques de perturbation (21) sont donc inutilisables et le traitement des spectres relève de la diagonalisation de la matrice représentative de l'Hamiltonien de spin et par suite d'une méthode d'ajustement des paramètres.

Le programme utilisé pour cet affinement calcule également les vecteurs propres π_i de \mathcal{H} (combinaisons linéaires des états propres de S_z) et les probabilités relatives des transitions qui, si l'on néglige les différences de population entre les niveaux, s'expriment par:

$$|\langle \pi_i | \mathbf{H}_{\text{osc}} \cdot \mathbf{S} | \pi_j \rangle|^2$$

Nous avons obtenu par cette méthode une identification de toutes les transitions observées (positions et intensités) et les valeurs des paramètres suivants:

$$g_z = 1,975 \pm 0,005$$

$$g_x = 1,990 \pm 0,005$$

$$g_y = 1,960 \pm 0,005$$

$$b_{\frac{1}{2}}^0 = \pm(4170 \pm 30) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$b_{\frac{1}{2}}^2 = \pm(547 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

$b_{\frac{1}{2}}^0$ et $b_{\frac{1}{2}}^2$ sont de même signes.

2-2. Interprétation des résultats. On peut constater que la valeur de l'angle entre l'axe magnétique OZ et l'axe [100], $20^\circ 30'$ est différente de celle entre [100] et l'axe de la liaison F2-Al2, $14^\circ 48'$ (Fig. 1); en admettant que les axes de l'Hamiltonien de spin soient essentiellement déterminés par les déformations de l'octaèdre de fluors, il est normal de relier l'axe OZ à cette dernière

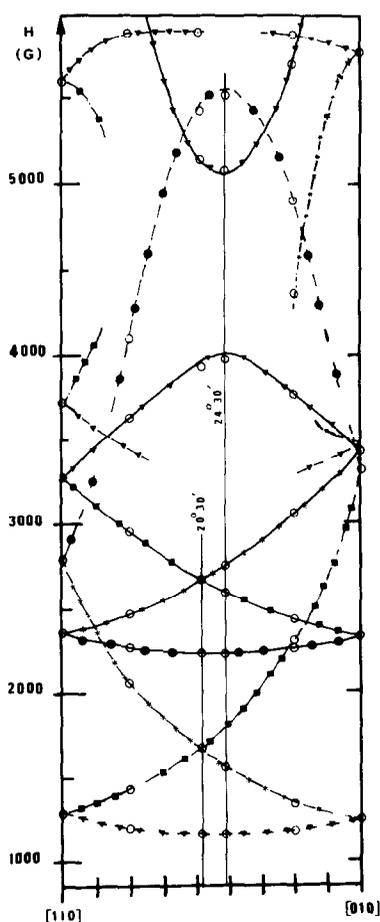


FIG. 4. Courbes d'anisotropie pour le défaut de symétrie orthorhombique, lors d'une rotation autour de [001]. Les transitions pour chacun des quatre sites ont identifiées par les symboles suivants: ■, ●, ▲, *. Trait plein: transitions intenses. Tirets: transitions faiblement permises. Cercles: Positions calculées des diverses transitions pour les valeurs retenues de l'hamiltonien de spin.

liaison qui est sensiblement plus longue que les liaisons F3-Al2. On doit donc conclure à une relaxation du réseau marquée par une rotation d'environ 6° de la liaison F2-Cr $^{3+}$. En considérant un arrangement compact dans le plan (001), les ions Al $^{3+}$ et l'ion Cr $^{3+}$ substitués occupant les sites normaux, les valeurs des rayons ioniques $r(\text{Cr}^{3+}) = 0,615 \text{ \AA}$, $r(\text{Al}^{3+}) = 0,535 \text{ \AA}$, $r(\text{F}^-) = 1,285 \text{ \AA}$ (11)

conduisent à un angle calculé de 20° entre [100] et l'axe de la liaison Cr-F.

Enfin, la levée de dégénérescence entre les niveaux de Cr $^{3+}$ par le champ cristallin $2\{(b_2^0)^2 + 3(b_2^2)^2\}^{1/2}$ en champ nul, est voisine de 1 cm^{-1} .

3. Mise en évidence d'un changement de phase structural vers 175 K

En étudiant l'évolution des spectres R.P.E. avec la température, nous avons mis en évidence une transition structurale dans $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ vers 175 K. L'existence de cette transition a été confirmée par analyse thermique différentielle (pic endothermique) et par une série de spectres Debye Scherrer. Son étude détaillée est actuellement en cours.

En dépit de leur complexité, les spectres R.P.E. de la phase basse température fournissent les renseignements qualitatifs suivants:

- l'évolution continue des spectres indique une transition du second ordre,
- les raies relatives aux sites 2a (4/m) sont très sensibles au changement de phase. Elles présentent des élargissements critiques et leurs déplacements sont caractéristiques d'un abaissement de symétrie marqué par un terme cristallin quadrupolaire b_2^0 qui croît rapidement avec $(T_c - T)$,
- enfin les sites 4c (2/m) de la phase haute température se divisent en deux groupes dans la phase basse température; les uns conservent des caractéristiques voisines alors que les autres sont marqués par des changements notables des paramètres et par des réorientations des axes de l'Hamiltonien de spin.

V. Conclusions

Au cours de ce travail, nous avons d'abord précisé la structure de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. Ce composé constitue une matrice hôte intéressante pour l'ion Cr $^{3+}$, les

spectres R.P.E. des complexes $(\text{CrF}_6)^{3-}$ ayant été très peu étudiés.

La contraction des octaèdres de fluors suivant [001] se manifeste au niveau des paramètres d'interaction superhyperfine pour les sites 2a, alors que la longueur des liaisons Al2-F2 dans le plan (001) semble imposer la direction de l'axe principal de l'Hamiltonien de spin pour les sites 4c. La substitution de l'ion Cr^{3+} , plus gros que Al^{3+} , semble être à l'origine d'une rotation de l'octaèdre de fluors. Le petit nombre de données expérimentales disponibles actuellement n'a pas permis d'envisager une étude plus fine de la relaxation du réseau autour de l'impureté et nous envisageons de prolonger ce travail par l'étude de composés isotypes.

Enfin, l'ion Cr^{3+} constitue une sonde paramagnétique sensible pour l'étude de la transition structurale à 175 K dont la mise en évidence par R.P.E. a été confirmée par radiocristallographie.

Remerciements

Nous remercions très vivement Messieurs les Professeurs R. De Pape et J. C. Fayet pour leurs conseils et suggestions au cours de ce travail.

References

1. C. BROSSET, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **238**, 201 (1938).
2. K. KNOX ET S. GELLER, *Phys. Rev.* **110**, 771 (1958).
3. J. P. MIRANDAY, G. FERREY, C. JACOBONI, J. M. DANCE, A. TRESSAUD, ET R. DE PAPE, *Rev. Chim. Minér.* **t12**, 187 (1975).
4. H. MC KINZIE, J. M. DANCE, A. TRESSAUD, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **t7**, 673 (1972).
5. J. OWEN ET J. H. M. THORNLEY, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 675 (1966).
6. J. NOUET, C. JACOBONI, J. Y. GERARD, G. FERREY, ET R. DE PAPE, *J. Crystal Growth* **8**, 94 (1971).
7. C. JACOBONI, Thèse de Doctorat d'Etat Paris VI (1975).
8. G. COURBION, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE, First European Conference on Crystal Growth, Zurich (1976).
9. DIAGRAMS FOR CERAMISTS, 3106, The American Ceramic Society.
10. D. F. GRANT, R. C. G. KILLEAN, ET J. L. LAWRENCE, *Acta Crystallogr.* **25**, 374 (1969).
11. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
12. J. L. FOURQUET, F. PLET, G. COURBION, A. BULOUE, ET R. DE PAPE, *Rev. Chim. Minér.* **t16**, 490 (1979).
13. G. COURBION, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE, *Acta Crystallogr.* **B32**, 3190 (1976).
14. R. LOSCH ET C. HEBECKER, *Z. Naturforsch.* **34b**, 131 (1979).
15. N. I. GOLOVASTIKOV ET N. V. BELOV, *Kristallographiya* **23**, 42 (1978).
16. V. VLASSE, F. MENIL, C. MORILIERE, J. M. DANCE, A. TRESSAUD, ET J. PORTIER, *J. Solid State Chem.* **17**, 291 (1976).
17. A. ABRAGAM ET B. BLEANEY, Résonance paramagnétique des ions de transitions P.U.F. (1971).
18. L. HELMOLTZ, A. GUZZO, ET R. N. SANDERS, *J. Chem. Phys.* **35**, 1349 (1961).
19. T. P. P. HALL, W. HAYES, R. W. H. STEVENSON, ET J. WILKENS, *J. Chem. Phys.* **38**, 1977 (1963).
20. M. BINOIS, A. LEBLE, J. J. ROUSSEAU, ET J. C. FAYET, *J. Phys.* **C9**, 34, 285 (1973).
21. TH. VON WALDKIRCH, K. A. MÜLLER, ET W. BERLINGER, *Phys. Rev. B* **5**, 4324 (1972).