

Les oxydes A_2BaCuO_5 ($A = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$)

C. MICHEL ET B. RAVEAU

*Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251,
ISMRA-Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France*

Received December 29, 1981

A series of new phases, A_2BaCuO_5 ($A = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$), has been isolated. These compounds are orthorhombic, with $a \approx 7.1$, $b \approx 12.2$, and $c \approx 5.6$ Å. The probable space groups deduced from the electron diffraction patterns are $Pbnm$ and $Pbn2_1$. The structure has been resolved from X-ray powder patterns. The framework can be considered as built up from distorted monocapped trigonal prisms AO_7 which share one triangular face forming A_2O_{11} blocks. The edge-sharing A_2O_{11} blocks form a three-dimensional network which delimits cavities where Ba^{2+} and Cu^{2+} are located. Barium is coordinated to 11 oxygen atoms, while the coordination polyhedron of copper is a distorted tetragonal pyramid CuO_5 .

Une série de nouveaux oxydes A_2BaCuO_5 ($A = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$) a été isolée. Ces composés cristallisent dans le système orthorhombique avec les paramètres: $a \approx 7,1$, $b \approx 12,2$, $c \approx 5,6$ Å. Les groupes d'espace possibles, déduits des clichés de diffraction électronique sont $Pbnm$ et $Pbn2_1$. La structure a été résolue à partir des clichés de poudre. La charpente peut être considérée comme construite à partir de prismes trigonaux coiffés AO_7 , mettant en commun une face triangulaire pour former des blocs A_2O_{11} . Ces blocs mettent en commun des arêtes pour former un squelette tridimensionnel qui délimite des cavités où sont localisés les ions Ba^{2+} et Cu^{2+} . Le baryum a pour voisins 11 atomes d'oxygène tandis que le polyèdre de coordination du cuivre est une pyramide tétragonale déformée CuO_5 .

Introduction

Dans le cadre d'une étude du comportement du cuivre dans les oxydes ternaires, les résultats obtenus pour le système La_2O_3 - BaO - CuO font apparaître deux familles structurales inédites: les oxydes $La_3Ba_3Cu_6O_{14+y}$ (1) et les oxydes $La_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}$ ($0,15 \leq x \leq 0,25$) (2). La structure des premiers dérive de celle de la pérovskite; elle en diffère par l'existence d'un taux important de lacunes oxygène réparties de façon ordonnée entraînant pour le cuivre trois types de coordination: plan carrée, pyramidale à base carrée et octaédrique. Les seconds présentent une struc-

ture originale dans laquelle la charpente est constituée de prismes trigonaux bicoiffés LaO_8 joints par les arêtes et par les faces formant des couches entre lesquelles s'insèrent le cuivre et le baryum; dans cette structure les ions cuivre prennent la coordination plane carrée, les polyèdres CuO_4 étant isolés. La possibilité de substitution du lanthane dans ces oxydes par un autre lanthanide ou par l'yttrium a été envisagée. Un remplacement total ou ponctuel du lanthane a été observé dans le cas de la première phase, avec un taux de substitution conditionné par la taille de l'ion substituant. En revanche, le remplacement du lanthane dans le second type structural n'a pu être

obtenu pour des ions de taille inférieure à celle du néodyme (3); une nouvelle phase est en effet observée, de composition A_2BaCuO_5 ($A = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$), dont l'étude structurale fait l'objet de la présente publication.

Synthese et Caracterisation

Ces oxydes ont été préparés à partir de CuO et des oxydes de lanthanide Ln_2O_3 ($Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$) ou Y_2O_3 préalablement calcinés et du carbonate de baryum séché. Les mélanges correspondant à la composition A_2BaCuO_5 sont chauffés à l'air, en creuset de platine, à $900^\circ C$ quelques heures afin d'assurer la décarbonatation, puis à $1000^\circ C$ pendant 24 heures. Les poudres issues de ce traitement thermique sont de couleur verte, à l'exception du terbium qui fournit une poudre brune. Tous ces oxydes, à l'exception du terbium, présentent un spectre de diffraction X identique, au déplacement des raies près. Aucune isotypie marquée avec des composés connus n'a été décelée. La détermination du système cristallin ainsi que l'évaluation des paramètres de maille ont été réalisées à l'aide de la diffraction électronique. Cette étude a permis de retenir une maille orthorhombique avec des paramètres a, b et c , voisins respectivement de 7,1–12,2 et 5,6 Å. Ces données ont permis d'indexer correctement les diffractogrammes de ces oxydes pour les paramètres contenus dans le Tableau I. On peut remarquer qu'au fur et à mesure que le numéro atomique de l'élément A croît, les paramètres cristallins diminuent, en accord avec la contraction lanthanidique.

Afin d'établir une comparaison avec les résultats obtenus dans le cas du lanthane (2) et du néodyme, une non-stoechiométrie sur le cuivre a été envisagée. Cette étude révèle effectivement l'existence d'un petit domaine d'homogénéité correspondant à une formulation $A_{2-x}Ba_{1+x}Cu_{1-x/2}O_{5-x}$ et

où x est au plus égal à 0.2. Nous ne notons aucune évolution sensible des paramètres cristallins à l'intérieur de ces domaines.

Contrairement aux oxydes de lanthane de même formule (2), il n'a été remarqué aucune dégradation de ces oxydes due à l'humidité atmosphérique.

Etude Structurale

L'absence d'isotypie des clichés de diffraction X de ces oxydes avec ceux de composés connus laissait entrevoir pour ceux-ci la possibilité d'existence d'une structure originale dont la résolution permettrait d'apporter un élément nouveau à l'étude du comportement du cuivre dans ces systèmes.

Les mesures des densités (Tableau I) impliquent 4 motifs A_2BaCuO_5 par maille élémentaire et les conditions de réflexion, déterminées à partir des clichés de diffraction X et électronique— $h0l: h + 1 = 2n; 0kl: k = 2n$ —conduisent à seulement deux groupes d'espace possibles: $Pbn2_1$ (non centrosymétrique et $Pbnm$ (centrosymétrique). Le nombre relativement restreint d'atomes par maille, et le nombre d'informations élevé, dans ce cas, sur poudre, nous ont incité, en l'absence de monocristaux, à étudier la structure à partir des diffractogrammes.

La démarche utilisée pour cette détermination structurale est la même que celle an-

TABLEAU I
PARAMÈTRES CRISTALLINS ET DENSITÉS DES OXYDES
 A_2BaCuO_5

Oxydes	a	b	c	d_{exp}	d_{calc}
Y_2BaCuO_5	7,132(2)	12,181(2)	5,658(2)	6,22	6,20
Sm_2BaCuO_5	7,271(2)	12,398(3)	5,759(1)	7,46	7,44
Eu_2BaCuO_5	7,243(2)	12,356(4)	5,740(3)	7,52	7,56
Gd_2BaCuO_5	7,226(2)	12,321(2)	5,724(1)	7,75	7,75
Dy_2BaCuO_5	7,154(2)	12,220(4)	5,680(2)	8,08	8,11
Ho_2BaCuO_5	7,125(3)	12,165(5)	5,655(3)	8,36	8,28
Er_2BaCuO_5	7,107(2)	12,141(4)	5,646(3)	8,42	8,39
Yb_2BaCuO_5	7,054(2)	12,059(4)	5,612(3)	8,78	8,72

térieurement employée pour l'étude des oxydes $La_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}$ (2) et $Ln_{4-2x}Ba_{2+2x}Zn_{2-x}O_{10-2x}$ (4) ($Ln = La, Nd$), c'est-à-dire l'utilisation des fonctions de Patterson et de Fourier.

Les calculs ont été effectués à partir des intensités, mesurées par planimétrie, des pics des diffractogrammes enregistrés à la vitesse de $1/4'$ en 2θ par minute sur un diffractomètre de poudre Philips travaillant avec la raie $K\alpha Cu$.

Notre étude a porté sur deux composés: Y_2BaCuO_5 et Gd_2BaCuO_5 . L'oxyde à l'yttrium a été choisi en raison du facteur de diffusion de ce dernier, plus faible que celui des Lanthanides, et qui doit permettre une meilleure localisation des atomes d'oxygène. Celui du gadolinium a été choisi arbitrairement pour vérifier d'une part la structure et d'autre part confirmer la position des atomes métalliques.

L'oxyde Y_2BaCuO_5

Dans l'intervalle $0 < \theta \leq 50^\circ$, 86 intensités ont été mesurées, auxquelles il correspond 210 réflexions parmi lesquelles 46 sont totalement indépendantes. Les intensités de ces 46 réflexions, corrigées de la multiplicité et du PLG ont été introduites dans un calcul de fonction de Patterson pour la symétrie du groupe de Laue correspondant aux deux groupes d'espace possibles. En retenant dans un premier temps, et afin de ne pas multiplier les variables dans une étude sur poudre, le groupe le plus symétrique; l'analyse des pics de Patterson, dont les plus intenses sont situés soit en $z = 0$, soit en $z = \frac{1}{2}$, permet de proposer pour les éléments métalliques les positions suivantes:

Groupe $Pbnm$: Y en $4(c)$: 0,10; 0,28; $\frac{1}{4}$,
Y et $4(c)$: 0,42; 0,08; $\frac{1}{4}$,
Ba en $4(c)$: 0,90; 0,92; $\frac{1}{4}$,
Cu en $4(c)$: 0,67; 0,67; $\frac{1}{4}$.

Des calculs de Fourier différence réalisés sur cette base n'ont pas permis dans un pre-

mier temps de localiser les atomes d'oxygène, mais ont fait apparaître au voisinage des positions métalliques des pics qui laissent penser à une mauvaise position des atomes lourds. Une tentative d'affinement sur les positions métalliques a donc été entreprise. Les métaux, étant supposés à l'état d'ions, leur facteur de diffusion (5) corrigés de la diffusion anormale (6) ainsi que les intensités brutes des 46 réflexions indépendantes ont été introduits dans un programme d'affinement sur les intensités mis au point au laboratoire (7). Le facteur de confiance calculé sur les intensités se fixe après plusieurs cycles d'affinement à la valeur de 0,33 pour les coordonnées variables contenues dans le Tableau II. Dans ces conditions, un nouveau calcul de Fourier différence montre, au niveau des atomes métalliques des résidus assez faibles et des zones de densité électronique nettement plus importantes compatibles avec des positions d'atomes d'oxygène. Trois familles d'oxygène peuvent ainsi être proposées: 2 familles en $8(d)$ ($\pm (x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z)$) et une famille en $4(c)$, avec les coordonnées suivantes:

$$\begin{aligned} O_1(8(d)): x &\approx 0,14; y \approx 0,44; z \approx -0,03, \\ O_2(8(d)): x &\approx 0,39; y \approx 0,22; z \approx 0,49, \\ O_3(4(c)): x &\approx 0,06; y \approx 0,07; z \approx \frac{1}{4}. \end{aligned}$$

Le facteur de confiance, calculé après avoir introduit ces oxygènes est voisin de 0,16. L'ensemble des 210 réflexions a alors été introduit dans le programme d'affinement. Après plusieurs cycles portant suc-

TABLEAU II

COORDONNÉES VARIABLES DES IONS MÉTALLIQUES
OBTENUES APRÈS AFFINEMENT LORS DU PREMIER
ESSAI DE MINIMISATION DE R ($B = 1 \text{ \AA}^2$)

Atomes	Sites	X	Y	Z
Y_1	$4(c)$	0,116	0,282	$\frac{1}{4}$
Y_2	$4(c)$	0,398	0,074	$\frac{1}{4}$
Ba	$4(c)$	0,933	0,914	$\frac{1}{4}$
Cu	$4(c)$	0,710	0,659	$\frac{1}{4}$

cessivement sur les positions des atomes métalliques, les positions des oxygènes, puis les facteurs d'agitation thermique isotropes, le facteur de confiance se fixe à la valeur de 0,072 pour les valeurs des différentes variables contenues dans le Tableau III.

Des calculs effectués dans le groupe d'espace non centrosymétrique n'ont pas permis d'abaisser le facteur R de façon significative ($R = 0,069$) compte tenu du nombre plus élevé de variables ainsi introduites, par la présence de deux familles d'atomes d'oxygène supplémentaires. Les positions atomiques à l'issue de ces affinements restent d'ailleurs voisines des précédentes, entraînant seulement une déformation légèrement plus grande des polyèdres de coordination.

L'oxyde Gd_2BaCuO_5

Dans le même intervalle d'angle de réflexion, 77 intensités ont été mesurées; il leur correspond 192 hkl dont 32 sont totalement indépendantes. Un calcul de fonction de Patterson a fourni des vecteurs interatomiques identiques à ceux obtenus précédemment, aux intensités près. Dans ces conditions, nous avons supposé que les éléments métalliques occupaient dans la maille des positions voisines de celles obtenues

dans le cas de l'yttrium et nous avons pris comme point de départ des affinements les résultats de Y_2BaCuO_5 . La valeur du facteur de confiance au départ est ainsi de 0,105. Après plusieurs séries d'affinements portant sur les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique, la valeur de R se fixe également à 0,072 pour les valeurs des différentes variables contenues dans le Tableau III.

Des essais de calcul dans le groupe non centrosymétrique n'entraînent, là encore, pas de variations significatives.

Description de la Structure et Discussion

Les distances interatomiques sont données dans le Tableau IV. Ce tableau montre que les ions lanthanide ou yttrium sont entourés par sept atomes d'oxygène quel que soit le type de site $A(1)$ ou $A(2)$. Les distances $A-O$ sont tout à fait compatibles avec les rayons ioniques (8). La coordinence des ions $A(1)$ et $A(2)$ correspond en fait à un prisme trigonal monocappé et déformé (Figs. 1a et b). Un tel polyèdre de coordination pour des lanthanides de taille voisine ou inférieure à 1 Å de rayon a déjà été observée, notamment dans l'acétylacétonate d'ytterbium monohydraté (9). Cet environnement des éléments A est donc dif-

TABLEAU III

PARAMÈTRES VARIABLES OBTENUS APRÈS AFFINEMENT, POUR LES OXYDES Y_2BaCuO_5 ET Gd_2BaCuO_5 (GROUPE D'ESPACE $Pbnm$)

Atomes	Sites	Yttrium				Gadolinium				
		X	Y	Z	B (Å ²)	X	Y	Z	B (Å ²)	
Y ou Gd	1	4(c)	0,121(1)	0,2891(5)	$\frac{1}{2}$	0,1(1)	0,118(1)	0,2917(5)	$\frac{1}{2}$	0,1(1)
	2	4(c)	0,3958(9)	0,0749(6)	$\frac{1}{2}$	0,5(1)	0,3959(9)	0,0726(6)	$\frac{1}{2}$	0,39(9)
Ba		4(c)	0,9293(6)	0,9055(4)	$\frac{1}{2}$	0,45(7)	0,9284(7)	0,9069(5)	$\frac{1}{2}$	0,5(1)
Cu		4(c)	0,718(1)	0,6560(8)	$\frac{1}{2}$	0,3(2)	0,731(1)	0,660(1)	$\frac{1}{2}$	0,4(3)
O ₁		8(d)	0,159(3)	0,444(2)	-0,014(3)	0,4(6)	0,173(5)	0,447(3)	-0,023(3)	0,6(9)
O ₂		8(d)	0,372(5)	0,234(2)	0,467(3)	0,8(7)	0,399(6)	0,229(2)	0,462(3)	1,2(9)
O ₃		4(c)	0,082(4)	0,090(3)	$\frac{1}{2}$	0,1(6)	0,088(5)	0,083(5)	$\frac{1}{2}$	0,2(7)

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES CALCULÉES DANS LES
OXYDES Y_2BaCuO_5 ET Gd_2BaCuO_5

M-O	Y_2BaCuO_5 d(Å)	Gd_2BaCuO_5 d(Å)
A(1)-O(1) × 2	2,42(2)	2,50(3)
A(1)-O(2) × 2	2,27(3)	2,49(4)
A(1)-O'(2) × 2	2,40(3)	2,30(3)
A(1)-O(3) × 1	2,44(4)	2,58(6)
A(2)-O(1) × 2	2,22(2)	2,25(3)
A(2)-O'(1) × 2	2,31(2)	2,40(3)
A(2)-O(2) × 2	2,30(2)	2,28(2)
A(2)-O(3) × 1	2,24(3)	2,23(4)
Ba-O(1) × 2	3,33(2)	3,31(3)
Ba-O'(1) × 2	2,98(2)	2,89(3)
Ba-O(2) × 2	2,80(3)	2,80(3)
Ba-O'(2) × 2	3,17(3)	3,33(3)
Ba-O(3) × 2	2,831(1)	2,87(3)
Ba-O'(3) × 1	2,50(4)	2,46(6)
Cu-O'(1) × 2	2,01(2)	1,98(3)
Cu-O'(2) × 2	2,18(2)	2,34(3)
Cu-O(3) × 1	2,29(3)	2,49(4)

férent de celui observé pour le lanthane et le néodyme (2, 3) pour lesquels nous avons observé une coordinence de 8: prisme trigonal bicappé. La diminution de taille s'accompagne donc, comme il est normal, d'une diminution du nombre de voisins. Deux prismes $A(1)O_7$ et $A(2)O_7$ dont la déformation est d'ailleurs légèrement différente, s'associent pour former des blocs A_2O_{11} . Cette association s'effectue par mise en commun d'une face triangulaire formée d'une arête du prisme trigonal parallèle à l'axe c et de l'atome d'oxygène qui coiffe

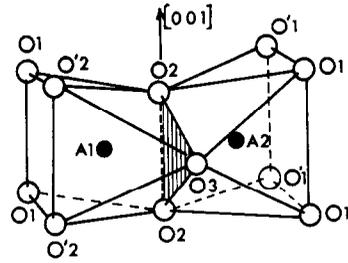


FIG. 2. Bloc A_2O_{11} réalisé par l'association de deux prismes coiffés AO_7 qui mettent en commun une face triangulaire (hachures).

une face latérale de ce prisme (Fig. 2). Dans la maille, ces blocs se situent aux cotes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ et sont reliés entre eux. A la même cote, ils mettent en commun l'arête parallèle à c et n'appartenant pas à la face coiffée pour former des files (A_2O_9), en zig-zag dont l'axe moyen est parallèle à b (Fig. 3). A des cotes différentes, chaque bloc est relié à 6 autres blocs—3 à la cote supérieure et 3 à la cote inférieure—par mise en commun d'arêtes, parallèles au plan (001) et n'appartenant pas aux faces coiffées (Figs. 3 et 4). Si les distances oxygène-oxygène, à l'intérieur de ces blocs sont en général supérieures à 2,65 Å, il est à noter cependant que la distance O(2)-O(2) entre atomes d'oxygène appartenant à la face mise en commun par les polyèdres AO_7 pour former un bloc A_2O_{11} est particulièrement courte puisqu'elle est de 2,46(2) Å dans Y_2BaCuO_5 et 2,43(2) Å dans Gd_2BaCuO_5 . Elle est cependant du même ordre de grandeur de

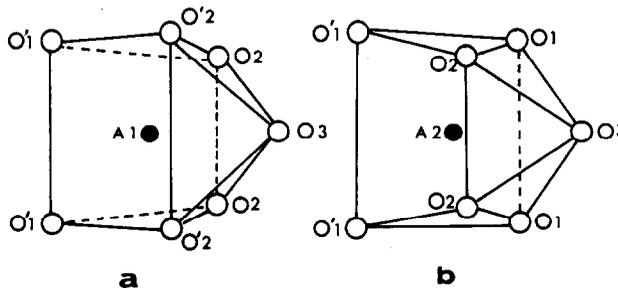


FIG. 1. Polyèdres de coordination des atomes A(1) (a) et A(2) (b).

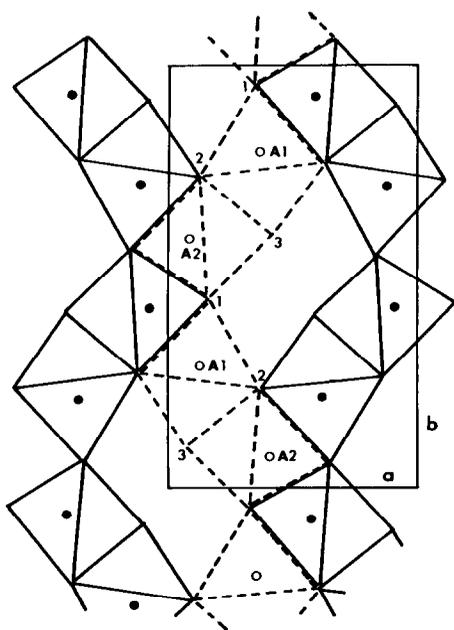


FIG. 3. Projection sur le plan (001) de l'enchaînement des blocs A_2O_{11} ; en traits pleins: blocs à la cote $\frac{1}{4}$; en pointillés: blocs à la cote $\frac{3}{4}$.

celle que l'on peut rencontrer dans des oxydes où il y a associations d'octaèdres (10, 11) liés par les arêtes ou par les faces.

La charpente de la structure, constituée de l'enchaînement des blocs A_2O_{11} , présente des cavités dans lesquelles sont situées les ions baryum et cuivre. Comme l'illustre la Fig. 4, ces cavités sont de deux types:

—Les ions baryum sont entourés par 11 atomes d'oxygène. Le polyèdre BaO_{11} (Fig. 5) peut être considéré comme construit à partir d'un demi-prisme hexagonal constitué par les seuls atomes d'oxygène O(1) et O(2). Trois atomes d'oxygène supplémentaires O(3) viennent alors coiffer les deux faces de ce prisme qui sont normales à c , ainsi que la face la plus grande qui est parallèle à c . Les différentes distances Ba-O sont contenues dans le Tableau IV. Une seule distance est courte par rapport à celles habituellement observées; elle correspond à l'oxygène O(3) qui est à la même

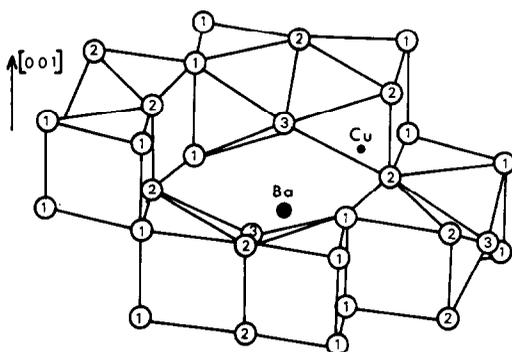


FIG. 4. Vue schématisée, en perspective, de l'enchaînement des blocs A_2O_{11} .

cote que le baryum et qui coiffe la grande face du demi-prisme. La valeur égale à 2,50 Å est pratiquement identique à celle observée pour une distance BaO dans l'étude sur monocristal de $BaCuO_2$ (12). Ces polyèdres BaO_{11} sont reliés entre eux. Perpendiculairement au plan (001) cet enchaînement est réalisé par mise en commun des faces constituées par les atomes d'oxygène O(3), et les atomes O(1) du polyèdre BaO_{11} comme le montre la Fig. 5. Il en résulte des files (BaO_7) s'étendant parallèlement à l'axe c . Dans le plan (001), ces files sont reliées entre elles par mise en commun de sommets (Fig. 6).

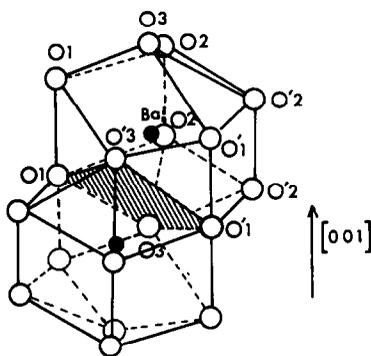


FIG. 5. Vue schématisée, en perspective, des polyèdres BaO_{11} , et de leur enchaînement suivant c (la face mise en commun est hachurée).

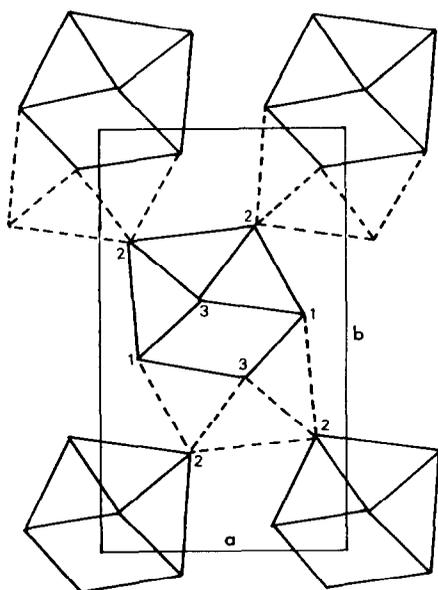


FIG. 6. Projection sur le plan (001) de l'enchaînement des polyèdres BaO_{11} (en pointillés $z = \frac{1}{4}$; en traits pleins $z = \frac{3}{4}$).

—Le cuivre est entouré par cinq atomes d'oxygène formant approximativement une pyramide. Une maille élémentaire comporte quatre pyramides CuO_5 isolées (Fig. 7). Elles sont très déformées. Les positions des atomes d'oxygène étant probablement plus précises dans le cas de l'étude de Y_2BaCuO_5 , du fait de l'importance relative des facteurs de diffusion, nous n'avons représenté sur la Fig. 7 le polyèdre de coordination du cuivre que dans le cas de l'yttrium. La base de cette pyramide a la forme d'un trapèze isocèle constitué par les atomes oxygène O(1) et O(2). Les quatre angles O-Cu-O dont la somme est voisine de 360° montrent que le cuivre est situé près de ce plan de base. Cependant, le cuivre n'est pas au centre de la base puisque l'on observe deux distances courtes (2,01 Å) et deux longues (2,18 Å), mais à égale distance des deux côtés du trapèze O(1)-O(1) et O(2)-O(2). L'oxygène O(3) qui coiffe cette pyramide n'est pas situé sur la normale au

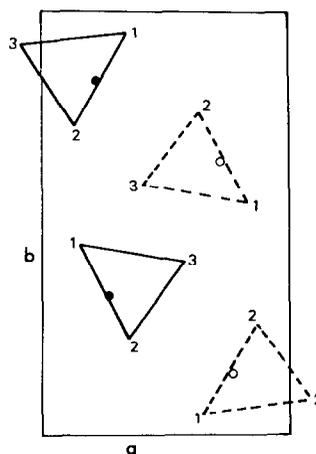


FIG. 7. Projection sur le plan (001) des pyramides CuO_5 (en pointillés $z = \frac{1}{4}$; en traits pleins $z = \frac{3}{4}$).

plan de base passant par Cu, puisque les angles O(1)-Cu-O(3) et O(2)-Cu-O(3) sont différents de 90° . Cette déformation supplémentaire de la pyramide est imposée par la présence, à la même cote, que l'oxygène O(3), d'un atome de baryum voisin, distant de 2,50 Å.

L'état d'oxydation du cuivre dans ces oxydes est + 2; l'analyse thermogravimétrique des réactions de réduction par l'hydrogène n'a en effet pas permis de déceler de traces de Cu III. Ce résultat est confirmé par l'étude magnétique de l'oxyde Y_2BaCuO_5 où le seul ion paramagnétique est le cuivre. Dans l'intervalle de température étudié: 80-300 K. La susceptibilité mag-

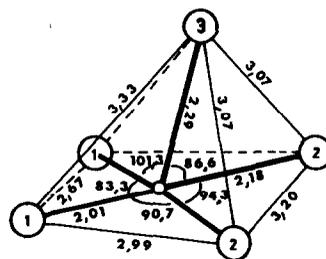


FIG. 8. Polyèdre de coordination du cuivre dans l'oxyde Y_2BaCuO_5 .

nétique, ramenée à 1 ion cuivre, suit une loi de Curie-Weiss $X = C/(T + \Delta)$ avec $C = 0,57$ et $\Delta \sim -60$ K. Le nombre de magnétons de Bohr déduit de ces mesures est 2,1; bien que supérieur à la valeur théorique de 1,9, il se situe dans les limites 1,8 à 2,2 couramment observées pour les ions Cu^{2+} . Cette valeur mesurée à partir d'échantillons pulvérulents n'est de plus en fait qu'une moyenne, car étant donnée la symétrie du site du cuivre, sa susceptibilité magnétique doit être profondément anisotrope.

Remerciement

Nous remercions Mme le Dr. Hervieu pour l'étude de ces phases par diffraction électronique.

Références

1. L. ER-RAKHO, C. MICHEL, J. PROVOST, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **37**, 151 (1981).
2. C. MICHEL, L. ER-RAKHO, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **39**, 161 (1981).
3. C. MICHEL, non publié.
4. C. MICHEL ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.*, **42** (1982), in press.
5. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
6. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
7. C. C. PHAM, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *Bull. Acad. Roy. Belg. Sci.* **61**, 473 (1975).
8. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **25**, 925 (1969).
9. J. A. CUNNINGHAM, D. E. SANDS, W. F. WAGNER, ET M. F. RICHARDSON, *Inorg. Chem.* **8**, 22 (1969).
10. A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **17**, 623 (1964).
11. M. GANNE, M. DION, A. VERBAERE, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **29**, 9 (1979).
12. R. KIPKA ET H.K. MULLER-BUSCHBAUM, *Z. Naturforsch. B* **32**, 121 (1977).