

Caractérisation et prévision structurale d'une nouvelle variété de Li_3PO_4

E. RECULEAU, A. ELFAKIR, ET M. QUARTON

Laboratoire de Cristallographie du Solide, Tour 54, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Received July 12, 1988; in revised form November 30, 1988

Une nouvelle forme de l'orthophosphate de lithium a été mise en évidence à haute température ($T > 1170^\circ\text{C}$) par ATD et diffraction X. Sa maille de symétrie orthorhombique correspond à une maille triple selon \mathbf{b} de celle de la forme BT. La structure est décrite par un assemblage sensiblement hexagonal compact d'anions O^{2-} au sein duquel les cations occupent la moitié des sites tétraédriques. Des considérations énergétiques (règles de Pauling, mécanisme de la transition) ont permis de ne retenir, parmi les 3084 configurations théoriques, que 3 modèles structuraux admettant le groupe spatial $Pmn2_1$. Ces 3 modèles constituent un nouveau type de structure polaire avec des tétraèdres de coordination orientés en opposition dans des rapports $\frac{2}{3}$ selon l'axe \mathbf{c} et $\frac{1}{3}$ selon $-\mathbf{c}$. © 1989 Academic Press, Inc.

A new high-temperature form ($T > 1170^\circ\text{C}$) of the lithium orthophosphate has been characterized by ATD and X-ray diffraction. The orthorhombic cell derives from the low-temperature form cell by tripling the \mathbf{b} parameter. The structure is built up by oxygens in an approximate hexagonal closest packing; the cations occupy one-half of the tetrahedral cavities. Among 3084 theoretical configurations, only three structural models with $Pmn2_1$ space group have been retained by application of Pauling's rules and study of the polymorphic phase transformations. These three models constitute a new type of polar structure with coordination tetrahedra pointing in two opposite directions: two-thirds of them are directed up and one-third down with respect to the \mathbf{c} axis. © 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

L'existence de solides à structure tétraédrique (chaque atome y est tétraédriquement coordonné) est soumise à plusieurs conditions dont la plus importante est la règle de Grimm et Sommerfeld (1) le nombre moyen d'électrons de valence par atome doit être égal à 4. Les oxydes et les sulfures $A_3M^V X_4$ ($X = \text{O}$ ou S) satisfont cette condition et la plupart d'entre eux ont effectivement une structure constituée par un assemblage compact d'anions X^{2-} au sein

duquel les cations A^+ et M^{5+} , suffisamment petits ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cu}$ et $M = \text{P}, \text{V}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Cr}, \text{Mn}$) occupent la moitié des sites tétraédriques (2, 3). Pour les sulfures l'empilement anionique est généralement cfc tandis que l'ionicté des liaisons dans les oxydes stabilise l'empilement hc .

Cette cristallographie est parfaitement illustrée par certains composés oxygénés du lithium (Li_3PO_4 (4, 11), Li_3VO_4 (6, 12, 13), Li_3AsO_4 (6)) qui présentent 2 formes cristallines différent uniquement par leur répartition cationique:

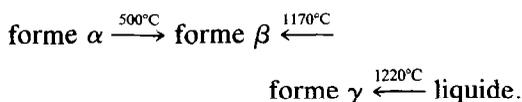
—la forme α (B. T., notée parfois β) est de type wurtzite; tous les tétraèdres de coordination LiO_4 et MO_4 , liés par des sommets, pointent un sommet selon la direction hexagonale $[0\ 0\ 1]$. La maille cristalline est orthorhombique avec $a_\alpha \approx 6,2$, $b_\alpha \approx 5,3$ et $c_\alpha \approx 4,9$ Å, $Z = 2$, groupe d'espace $Pmn2_1$. Cette maille correspond à la maille hexagonale de la wurtzite par les relations $a_\alpha = 2a_w, b_\alpha = a_w\sqrt{3}$ et $c_\alpha = c_w$.

—dans la forme β (H. T., notée parfois γ) les tétraèdres LiO_4 et MO_4 sont orientés en nombre égal selon $[0\ 0\ 1]$ et $[0\ 0\ \bar{1}]$ et les tétraèdres LiO_4 mettent des arêtes en commun. La maille est orthorhombique avec $a_\beta \approx a_\alpha$, $b_\beta \approx 2b_\alpha$ et $c_\beta \approx c_\alpha$, $Z = 4$, groupe d'espace $Pmnb$.

Des études antérieures de Li_3PO_4 par ATD ont signalé un accident thermique vers 1167–1187°C qui laisse supposer l'existence d'une troisième forme cristalline à haute température (5, 11, 14). Le présent travail met en évidence et caractérise cette troisième forme cristalline; une étude cristallographique permet ensuite de proposer des modèles structuraux en accord avec les résultats expérimentaux.

Polymorphisme de Li_3PO_4

Le composé Li_3PO_4 , préparé par voie liquide (6), a été étudié par ATD. A l'échauffement ($300^\circ\text{C} \cdot \text{hr}^{-1}$) il apparaît 3 pics endothermiques à 500, 1170 et 1220°C; seuls les phénomènes à 1170 et 1220°C sont réversibles. L'étude par thermodiffraction X a permis d'une part de confirmer ces transformations et d'autre part d'identifier les différentes phases:



La nouvelle forme γ n'a pu être conservée à l'ambiante par trempage. La thermodiffraction X a été effectuée par réflexion sur une

TABLEAU I
DIFFRACTOGRAMME X DE $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$ À 1180°C

hkl	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	hkl
10	5,31	5,331	0 3 0
21	4,58	4,567	0 1 1
47	4,06	4,063	1 3 0
100	4,00	3,999	0 4 0
74	3,693	3,6927	1 1 1
12	2,700	2,7039	2 3 0
38	2,664	2,6658	0 6 0
23	2,584	2,5861	2 1 1
14	2,205	2,2064	1 1 2
11	1,9171	1,9153	3 0 1
10	1,9111	1,9110	0 5 2
41	1,8469	1,8470	2 7 0
11	1,7110	1,7099	1 9 0

mince couche de Li_3PO_4 pulvérisé déposée sur un ruban chauffant en Pt–Rh 40%. Dans ces conditions la texture des cristallites joue un rôle important qui peut expliquer la simplicité du spectre à 1180°C de la forme γ . L'indexation automatique (15) de ce diffractogramme X (Tableau I) conduit à une maille orthorhombique de paramètres $a_\gamma = 6,275(4)$, $b_\gamma = 15,995(7)$ et $c_\gamma = 4,766(3)$ Å. Ces valeurs sont corrélées aux paramètres de la forme B.T. ($a_\gamma \approx a_\alpha = 6,116$, $b_\gamma \approx 3b_\alpha = 3 \times 5,234$ et $c_\gamma \approx c_\alpha = 4,845$ Å) tout comme les paramètres de la forme intermédiaire ($a_\beta \approx a_\alpha$, $b_\beta \approx 2b_\alpha$ et $c_\beta \approx c_\alpha$).

Le polymorphisme de Li_3PO_4 s'explique donc par des redistributions des cations Li^+ et P^{5+} dans les sites interstitiels tétraédriques d'un assemblage hc d'anions O^{2-} . A l'échauffement ces redistributions entraînent le doublement puis le triplement du paramètre b de la structure initiale de type wurtzite.

Etude structurale de la forme H.T.

La forme γ n'étant pas trempable, la détermination de sa structure cristalline à une température voisine de 1200°C pose d'importants problèmes expérimentaux. Cette

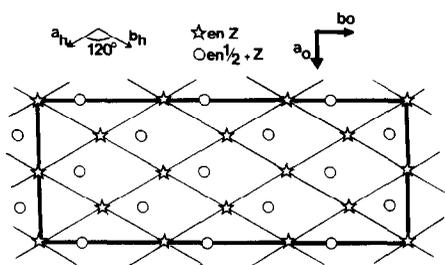


FIG. 1. Relations géométriques entre la maille hexagonale d'un empilement compact d'atomes et la maille orthorhombique de $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$. Les 2 mailles ont le même paramètre c .

difficulté peut être contournée par une approche théorique de la structure qui consiste à inventorier les différentes distributions cationiques possibles dans les sites tétraédriques d'un empilement hc d'anions. L'utilisation de règles cristallographiques simples doit permettre de limiter ce dénombrement aux configurations les plus stables, donc les plus probables.

La correspondance entre la maille hexagonale d'un empilement compact d'atomes et la maille orthorhombique de $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$ est schématisée par la Fig. 1. Dans $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$, les 24 tétraèdres d'oxygène ayant une face triangulaire appartenant au même plan anionique (a, b) constituent un feuillet représenté en projection sur la Fig. 2a. La maille complète de la forme γ de Li_3PO_4 est obtenue par imbrication de 2 feuillets: un feuillet inférieur identique à celui de la Fig. 2a et un feuillet supérieur qui se déduit du précédent par une rotation de 180° dans le plan (a, b) suivie d'une translation de vecteur $(b/9 + c/2)$ (Fig. 2b). On dispose alors de 48 interstices tétraédriques dans lesquels il faut répartir 24 cations (18 Li^+ et 6 P^{5+}). Le dénombrement des distributions théoriquement possibles conduit à 3084 configurations différentes (8).

Cependant toutes ces configurations ne sont pas équiprobables si l'on considère les règles de Pauling (16) applicables aux solides ioniques. Dans le cas présent ces ré-

gles imposent d'une part que les tétraèdres PO_4 soient indépendants les uns des autres puisque chaque oxygène doit être lié uniquement à un phosphore et trois lithium (règle de la valence électrostatique) et d'autre part que des arêtes communes ne peuvent exister qu'entre tétraèdres LiO_4 (règle des répulsions cationiques).

La première condition implique la présence de 3 tétraèdres PO_4 par feuillet et l'existence, en projection, de 2 types seulement de feuillets différents notés A et B (Fig. 3). Dans chaque feuillet chacun des 3 tétraèdres PO_4 pouvant présenter 2 orientations (son sommet pointé selon $[0\ 0\ 1]$ ou selon $[0\ 0\ \bar{1}]$) il en résulte l'existence de $2^3 = 8$ configurations différentes (Tableau II) pour chaque type de feuillet. La construction des mailles possibles de $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$ associe exclusivement 2 feuillets de même type (A ou B) afin qu'il n'existe aucun contact

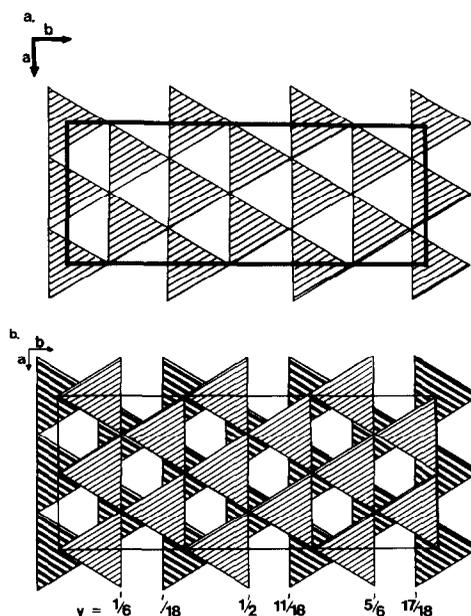


FIG. 2. Représentation du sous-réseau anionique de $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$ par imbrication de 2 feuillets de tétraèdres d'oxygène. (a) Projection d'un feuillet élémentaire; chaque triangle hachuré constitue la base commune de 2 tétraèdres pointés selon $[001]$ pour l'un et selon $[00\bar{1}]$ pour l'autre. (b) Projection des 2 feuillets imbriqués.

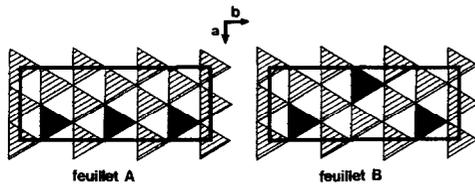


FIG. 3. Projection des 2 types de feuillets correspondant aux configurations possibles des tétraèdres PO_4 (en noir) et LiO_4 (hachurés).

entre des tétraèdres PO_4 . Dès lors on peut compter au maximum $8^2 = 64$ distributions possibles des ions P^{5+} et O^{2-} avec des feuillets de type A et 64 autres avec des feuillets de type B.

En réalité, dans chaque ensemble, certaines distributions ioniques dans la maille sont équivalentes soit par des translations dans le plan (a, b), soit par une réflexion dans un miroir (0 0 1). On dénombre finalement 43 distributions différentes (8 du type A et 35 de type B) des ions P^{5+} et O^{2-} en accord avec la règle de la valence électrostatique. Pour chaque cas, le positionnement des cations Li^+ est univoque afin de satisfaire simultanément les règles de la valence électrostatique et des répulsions coulombiennes. Il existe donc 43 distributions cationiques différentes qui constituent les 43 structures idéalisées de $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$ les

TABLEAU II

CONFIGURATIONS POSSIBLES DES TÉTRAÈDRES PO_4 EN COTE y DANS UN FEUILLET DE TYPE A OU B^a

Feuille supérieur en $z = \frac{1}{2}$:	$y = \frac{5b}{18}$	$y = \frac{11b}{18}$	$y = \frac{17b}{18}$	Code
	↑	↑	↑	1
	↑	↑	↓	2
	↑	↓	↓	3
	↑	↓	↑	4
	↓	↓	↓	$\frac{1}{2}$
	↓	↓	↑	$\frac{2}{2}$
	↓	↑	↑	$\frac{3}{2}$
	↓	↑	↓	4
Feuille inférieur en $z = 0$:	$y = \frac{b}{6}$	$y = \frac{b}{2}$	$y = \frac{5b}{6}$	

^a ↑ Signifie que le tétraèdre PO_4 pointe un sommet selon [0 0 1] et ↓ signifie qu'il pointe selon [0 0 $\bar{1}$].

plus probables puisque énergétiquement les plus stables.

Parmi ces 43 structures, seules 7 d'entre elles (3 de type A, 4 de type B), possèdent une symétrie orthorhombique conforme à nos résultats expérimentaux et ces 7 structures admettent le même groupe d'espace $Pmn2_1$ (Fig. 4 et Tableau III). Les indices des réflexions du diffractogramme X de $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$ (Tableau I) satisfont exactement aux conditions d'existence propres au groupe spatial $Pmn2_1$, ce qui constitue une

TABLEAU III

CARACTÉRISTIQUES DES 7 MODÈLES STRUCTURAUX ORTHORHOMBIQUES DE $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$

Modèle structural	A (2 + 2)	A (2 + 3)	A (2 + $\bar{4}$)	B (1 + 1)	B (2 + $\bar{4}$)	B (3 + 3)	B ($\bar{4}$ + 2)
Nombre moyen d'arêtes partagées entre tétraèdres LiO_4	$\frac{4}{3}$	2	$\frac{8}{3}$	0	$\frac{8}{3}$	$\frac{4}{3}$	2
Nombre de tétraèdres de coordination orientés selon [001] (↑) et selon [00 $\bar{1}$] (↓)							
LiO_4	↑ 12 ↓ 6	12 6	12 6	18 0	12 6	12 6	12 6
PO_4	↑ 4 ↓ 2	4 2	4 2	6 0	4 2	4 2	4 2

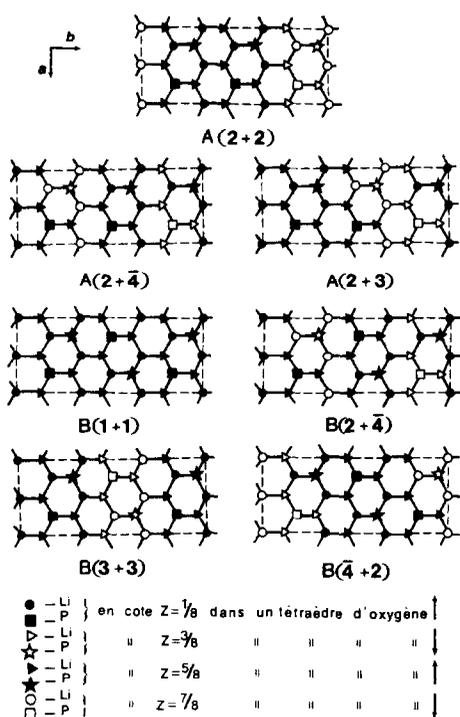


FIG. 4. Schémas des 7 structures orthorhombiques possibles de $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$ (seuls les cations sont représentés). Chaque modèle est identifié par une notation $X(n+m)$ où X définit le type de feuillet utilisé (A ou B), n est le chiffre-code du feuillet inférieur et m le chiffre-code du feuillet supérieur (cf. Tableau II).

vérification expérimentale des 7 modèles structuraux retenus.

Afin de lever l'indétermination sur la structure de la forme γ , il est indispensable de compléter l'analyse électrostatique précédente par une analyse cinétique des transitions de phases. Il est en effet fréquent qu'une transformation polymorphique ne puisse s'effectuer par suite d'une énergie d'activation trop élevée, liée au mécanisme de la transition (17).

Mécanisme des deux transitions structurales

Le nombre théorique de distributions cationiques différentes dans la maille de la forme β est égal à 73. En appliquant les

règles de Pauling comme précédemment, on ne retient que 5 configurations de symétrie orthorhombique. Parmi ces 5 configurations possibles, 2 d'entre elles (β_1 et β_2) dérivent de la structure de la forme α par changement de site d'une partie des cations qui traversent une face oxygénée de leur tétraèdre de coordination pour aller occuper le tétraèdre voisin. Pour obtenir les 3 autres configurations possibles il est nécessaire, à partir de la phase α , que des cations diffusent sur plusieurs distances interatomiques à travers le sous-réseau anionique compact. L'énergie d'activation correspondant à de simples sauts cationiques entre des sites tétraédriques échangeant une face est beaucoup plus faible que l'énergie nécessaire à la diffusion à moyenne distance des cations; il en résulte donc une cinétique très rapide des transitions possibles $\alpha \rightarrow \beta_1$ ou β_2 . En conséquence les configurations β_1 et β_2 doivent constituer les structures les plus probables de la forme moyenne température. L'expérience confirme cette prévision puisque la phase β_s' identifiée à l'un des 2 modèles β_1 et β_2 : lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$, la moitié des cations sautent dans un tétraèdre adjacent, créant ainsi une équipartition des tétraèdres pointant selon $[0\ 0\ 1]$ et selon $[0\ 0\ \bar{1}]$ (Fig. 5).

L'invariance du sous-réseau anionique dans les trois formes polymorphiques de Li_3PO_4 suggère des mécanismes identiques pour les transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$. Lors de

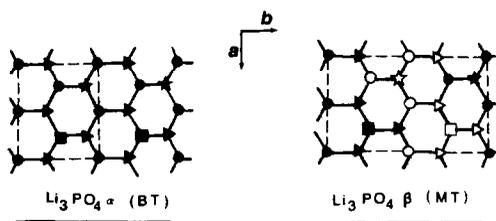


FIG. 5. La forme β de Li_3PO_4 dérive de la forme α par sauts de la moitié des atomes P et Li dans des tétraèdres adjacents pointant selon $[00\bar{1}]$ (les symboles représentant les atomes sont identiques à ceux de la figure 4).

TABLEAU IV
COORDONNÉES ATOMIQUES DES TROIS MODÈLES
STRUCTURAUX^{a,b}

Atome	Position de Wyckoff	Modèle	Modèle	Modèle
		A (2 + 2)	A (2 + 4)	A (2 + 3)
Li ₁	2a	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
Li ₂	2a	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
Li ₃	2a	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
Li ₄	4b	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$
Li ₅	4b	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$
Li ₆	4b	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$
P ₁	2a	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
P ₂	2a	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
P ₃	2a	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

^a L'origine est prise sur l'intersection des deux miroirs du groupe ponctuel *mm2* (18).

^b Les coordonnées des atomes d'oxygène sont identiques dans les trois modèles: O₁ (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), O₂ (0, $\frac{1}{2}$, 0), O₃ (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), O₄ (0, $\frac{1}{2}$, 0), O₅ (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) et O₆ (0, $\frac{1}{2}$, 0) occupent des positions spéciales 2a; O₇ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0), O₈ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$) et O₉ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0) sont en positions générales 4b.

ces deux transformations les sauts cationiques entre tétraèdres voisins doivent être corrélés afin de minimiser les répulsions coulombiennes. Il en résulte un mouvement coopératif d'une partie des cations qui provoque le déplacement rapide d'une interface cohérente. Ce mécanisme s'accorde avec la nature continue de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ (10) et l'observation dès 1160°C de la coexistence des formes β et γ .

La prévision de la structure de la phase γ nécessite donc de rechercher parmi les 7 structures orthorhombiques possibles, celles qui s'obtiennent uniquement par des sauts cationiques entre tétraèdres adjacents à partir de la forme β . Les 7 modèles structuraux de la forme γ se répartissent alors de la façon suivante:

—pour les 3 modèles de type A, 50% des cations sont invariants en position lors de la transition $\beta \rightarrow \gamma$ tandis que les autres cations sautent dans un tétraèdre anionique voisin en traversant la face commune,

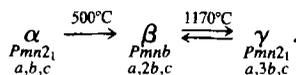
—pour les 4 modèles de type B, seulement 42% des cations sont invariants tandis que les autres doivent diffuser à moyenne distance pour aller occuper un tétraèdre échangeant un sommet ou une arête avec leur tétraèdre d'origine (Figs. 4 et 5).

Les trois structures de type A sont donc les plus probables puisque leur vitesse de formation doit être élevée; leurs coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau IV.

A ce stade de la prévision structurale de Li₃PO₄- γ , il peut sembler opportun de calculer l'énergie réticulaire de chacun des 3 modèles retenus afin de choisir le plus stable. L'expérience ne vérifie pas cette démarche puisque la structure de la forme β correspond à celle des deux configurations (β_1 et β_2) qui possède l'énergie électrostatique la plus élevée (8). Cette anomalie doit être le conséquence de la simplicité du modèle ionique utilisé qui néglige certains effets secondaires (interactions dipolaires, énergie à zéro Kelvin); ceux-ci peuvent être déterminants puisque les configurations retenues ont des énergies électrostatiques comparables. Il est à noter que les diffractogrammes X théoriques des 3 modèles structuraux de la forme γ sont presque identiques (notamment à cause du faible facteur de diffusion atomique du lithium); ils ne permettent donc pas, par comparaison avec le spectre expérimental, de choisir sans ambiguïté le modèle convenable.

Conclusion

Après la mise en évidence et la caractérisation à haute température d'une forme cristalline de Li₃PO₄, le polymorphisme de l'orthophosphate de lithium peut être schématisé ainsi:



Les structures des trois formes cristallines sont constituées d'un assemblage hexagonal compact d'anions au sein duquel les cations se répartissent différemment dans les sites interstitiels tétraédriques.

Quatorze types de structures tétraédriques dérivées d'un empilement *hc* ont été dénombrés et présentés rationnellement dans une filiation structurale (19). Cette classification est basée d'une part sur la symétrie réelle des arrangements atomiques et d'autre part sur les valeurs des paramètres cristallins comparés à ceux d'une maille orthohexagonale idéale. La forme haute température de l'orthophosphate de lithium constitue un nouveau type de structure tétraédrique car pour la première fois on y observe le triplement du paramètre *b* de la maille orthohexagonale de base.

L'application des règles de Pauling et l'analyse du mécanisme des transitions de phases ont permis de préciser la structure de la forme γ parmi les 3084 configurations théoriques possibles, sans toutefois conduire à un modèle unique. Les trois modèles structuraux retenus comportent des tétraèdres de coordination pointant des sommets selon deux directions opposées: $\frac{2}{3}$ d'entre eux sont orientés selon $[0\ 0\ 1]$ et $\frac{1}{3}$ selon $[0\ 0\ \bar{1}]$. Ces trois structures sont donc polaires selon l'axe *c* en accord avec leur groupe spatial non-centrosymétrique $Pmn2_1$. Il s'agit du premier exemple de structure tétraédrique polaire de ce type puisque jusqu'alors seule la configuration wurtzite était connue avec tous ses tétraèdres de coordination pointés selon $[0\ 0\ 1]$. Ce résultat est confirmé par le calcul du facteur ε qui est le rapport entre l'épaisseur moyenne d'un feuillet (001) et le diamètre

apparent d'un anion dans un feuillet ($\varepsilon = (\frac{2}{3})^{1/2} = 0,8165$ en *hc*). La structure de $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\gamma$ ($\varepsilon \approx 0,77$) s'apparente en effet aux oxydes polaires de type wurtzite ($\varepsilon \approx 0,79$) plutôt qu'aux oxydes tétraédriques dipolaires ($\varepsilon \approx 0,82$) (9).

Références

1. H. G. GRIMM ET A. SOMMERFELD, *Z. Phys.* **36**, 36 (1926).
2. E. PARTHE, "Cristallochimie des structures tétraédriques," Gordon & Breach, Paris (1972).
3. R. W. G. WYCKOFF, "Crystal Structures," Vol. 3, Interscience, New York (1965).
4. J. ZEMANN, *Acta Crystallogr.* **13**, 863 (1960).
5. C. KEFFER, A. MIGHELL, F. MAUER, H. SWANSON, ET S. BLOCK, *Inorg. Chem.* **6**(1), 119 (1967).
6. P. TARTE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 915 (1967).
7. A. R. WEST ET F. P. GLASSER, *J. Solid State Chem.* **4**, 20 (1972).
8. T. J. MCLARNAN ET W. H. BAUR, *J. Solid State Chem.* **42**, 283 (1982).
9. W. H. BAUR ET T. J. MCLARNAN, *J. Solid State Chem.* **42**, 300 (1982).
10. C. IBARRA-RAMIREZ, M. E. VILLAFUERTE-CASTREJON, ET A. R. WEST, *J. Mater. Sci.* **20**, 812 (1985).
11. G. TORRES-TREVINO ET A. R. WEST, *J. Solid State Chem.* **61**, 56 (1986).
12. G. BLASSE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **331**, 44 (1964).
13. R. D. SHANNON ET C. CALVO, *J. Solid State Chem.* **6**, 538 (1973).
14. R. K. OSTERHELD, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 317 (1968).
15. D. LOÛER ET R. VARGAS, *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 542 (1982).
16. L. PAULING, "The nature of the Chemical Bond," Cornell Univ. Press, New York (1960).
17. M. J. BUERGER, "Phase Transformations in Solids," Wiley, New York (1951).
18. T. HAHN, Ed., "International Tables for Crystallography: Space Group Symmetry," Vol. A. p. 220, Reidel, Dordrecht (1987).
19. H. BÄRNIGHAUSEN, *Match* **9**, 139 (1980).