

L'évolution thermique et structurale du phosphate $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$: I. Etude des systèmes Na_3PO_4 - EuPO_4 et $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$

ZHANG JIN CHAO, C. PARENT, G. LE FLEM,
ET P. HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I,
351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

Received November 28, 1988; in revised form May 30, 1989

L'évolution thermique des nombreuses variétés allotropiques de $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ a été étudiée grâce à la présence de l'ion Eu^{3+} comme sonde structurale locale. Les résultats obtenus ont été analysés dans le contexte des systèmes Na_3PO_4 - EuPO_4 et $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$. © 1989 Academic Press, Inc.

The thermal behavior of allotropic forms of $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ has been investigated by using Eu^{3+} as a local structural probe. The obtained results have been analyzed within the scope of both Na_3PO_4 - EuPO_4 and $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ systems. © 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

De nombreux phosphates possèdent une structure dérivée du type $\text{K}_2\text{SO}_4\alpha$ de symétrie hexagonale (1).

Celui-ci est caractérisé par l'existence

—(i) d'un octaèdre central KO_6 partageant ses six sommets avec des groupements tétraédriques SO_4 dont l'orientation relative reste un problème très discuté (fig. 1).

—(ii) de chaînes A d'atomes de potassium et de groupements SO_4 alternant avec des chaînes B constituées uniquement d'atomes de potassium (fig. 2).

Par abaissement de température cette forme de haute température se transforme en une variété caractérisée par un certain désalignement des chaînes B et une désorientation des groupements SO_4 (fig. 3).

Dans les phosphates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Er}$), les groupements PO_4 se substitu-

ent aux groupements SO_4 et les atomes de sodium et de terre rare remplacent les atomes de potassium. La plupart de ces phosphates comportent bien une variété haute température (I) de type $\text{K}_2\text{SO}_4\alpha$ qui se transforme en diverses variétés de basse température grâce à l'apparition d'ordres cationiques entre les ions Na^+ et Ln^{3+} et par des désorientations plus ou moins prononcées des groupements phosphate. Ces deux facteurs conduisent à des structures souvent très complexes dans lesquelles les atomes de terre rare peuvent occuper un nombre élevé de sites cristallographiques différents.

Sur la base des études antérieures le comportement thermique des orthophosphates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ peut être décrit schématiquement à l'aide de la figure 4 (2).

Pour toutes les terres rares comprises entre le lanthane et le samarium, une seule variété de basse température apparaît. De symétrie orthorhombique, elle est dénom-

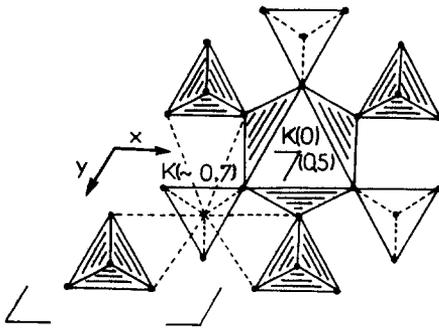


FIG. 1. Projection de la structure de $K_2SO_4\alpha$ suivant l'axe Oz .

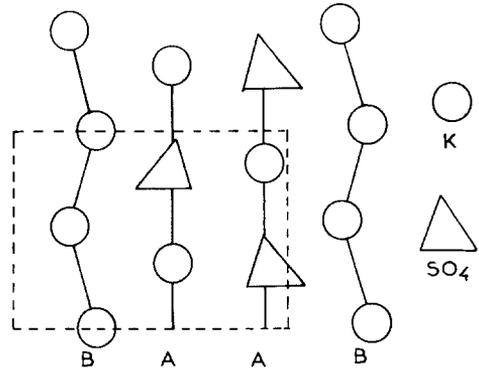


FIG. 3. Files A et B dans $K_2SO_4\beta$.

mée VI. Pour toutes les terres rares comprises entre le gadolinium et l'erbium la phase I de haute température donne naissance successivement à une variété orthorhombique (T.I.) puis à une variété monoclinique V. Les paramètres des diverses phases de basse température sont liés à ceux de la maille hexagonale de la variété I par des relations simples données du tableau I. Une étude structurale complète a été effectuée au laboratoire pour $Na_3Nd(PO_4)_2$. Elle met en évidence l'existence de 6 sites différents pour Nd^{3+} (3). D'autre part la phase de type V possède la même structure que la variété basse température de $Na_3Nd(VO_4)_2$ où les ions terres rares occupent trois sites cristallographiques différents (4).

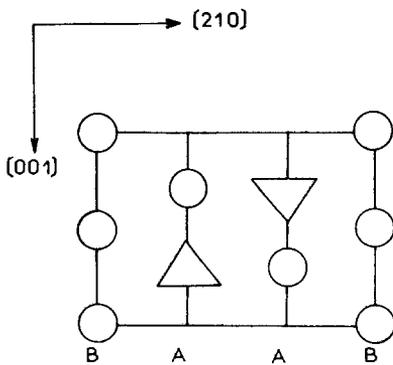


FIG. 2. Files A et B se développant dans $K_2SO_4\alpha$ suivant l'axe Oz .

Dans tous les cas les files A sont caractérisées par une alternance de groupements PO_4 et d'ions sodium et les files B par une alternance d'ions Na^+ et Ln^{3+} (fig. 5). Si l'on considère la direction $[2\ 1\ 0]$ de la maille hexagonale de I, dans le sous-réseau des files B, l'ordre sodium-terre rare est 2-2 pour le type VI et 2-1 pour le type V (fig. 6).

La fig. 4 montre très clairement que l'évolution structurale de $Na_3Eu(PO_4)_2$ se trouve à la frontière entre d'une part l'évolution relative aux composés du lanthane au samarium et d'autre part celle des composés du gadolinium à l'erbium. Les études antérieures relatives à ce phosphate semblaient mettre en évidence par simple

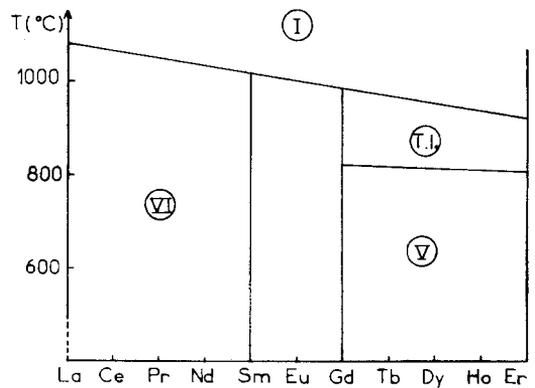


FIG. 4. Evolution thermique des orthophosphates $Na_3Ln(PO_4)_2$ ($Ln = La-Sm, Gd-Er$).

TABLEAU I
TYPES STRUCTURAUX ADOPTÉS PAR LES PHASES
 $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Er}$)

Type structural	Système et groupe spatial	Paramètres de la maille	Z
I	Hexagonal $P\bar{3}m1$ ou $P6_3mc$	$a_h = 5,4 \text{ \AA}$ $c_h = 7,6 \text{ \AA}$ $a = 3a_h$ $b = 2c_h$ $c = 2\sqrt{3}a_h$	2
VI	Orthorhombique $Pbc2_1$	$a = 3a_h$ $b = 2c_h$ $c = 3\sqrt{3}a_h$	24
T.I.	Non précisé ^a	Orthorhombique $a = 3\sqrt{3}a_h$ $b = a_h$ $c = 2c_h$	24
V	Monoclinique Cc	$a = 3a_h$ $b = a_h$ $c = 2c_h$	12

^a Spectres de poudres indexables par analogie avec $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$, mais correspondant à une structure différente de celle de $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$.

utilisation de la diffraction X l'existence de deux variétés allotropiques, l'une orthorhombique de basse température et l'autre hexagonale I de haute température.

Dans le cas particulier de l'euprium des informations structurales complémentaires pouvaient être obtenues en analysant l'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} . Cette transition associe deux niveaux non décomposés par le champ cristallin. Si la symétrie des sites occupés par Eu^{3+} est suffisamment

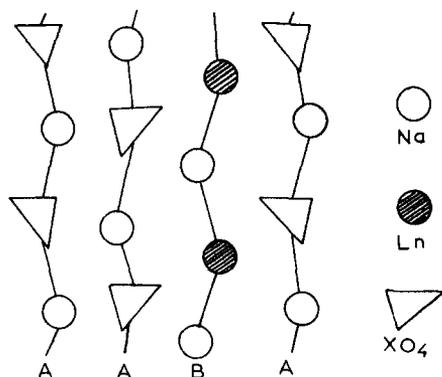


FIG. 5. Files A et B dans les orthophosphates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$.

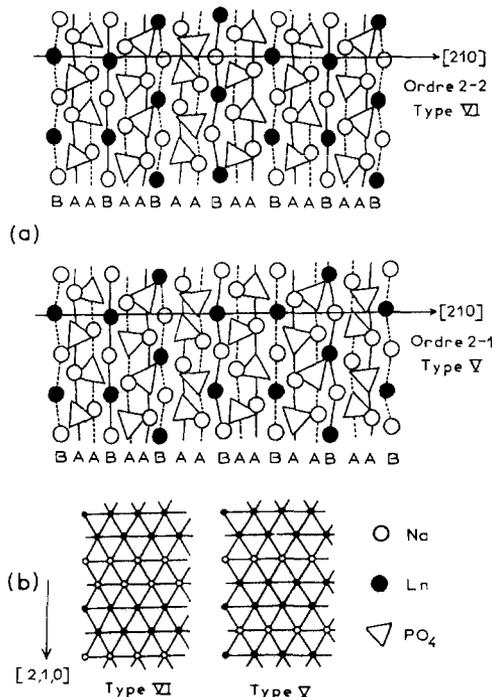


FIG. 6. Ordre cationique dans le sous-réseau des files B suivant la direction $[2\ 1\ 0]$ de la structure glaucite. Dans la présentation (b) les files B sont perpendiculaires au plan de la figure.

basse, ce qui semble généralement être le cas dans de tels matériaux, le nombre de raies $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ sera égal au nombre de sites différents occupés par l'ion Eu^{3+} .

Pour la variété orthorhombique de $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ les spectres optiques semblaient indiquer l'existence d'au moins 11 pics différents (fig. 7) (5) correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} . En faisant varier les conditions de trempe et de recuit à basse température il apparaissait que ces 11 raies pouvaient être décomposées en deux groupes dénommés δ et ϵ comportant respectivement 8 et 3 raies, dont les positions restaient invariables mais dont les intensités respectives pouvaient être considérablement modifiées.

Le remplacement d'une partie du sodium et de l'euprium par le calcium conduisait à

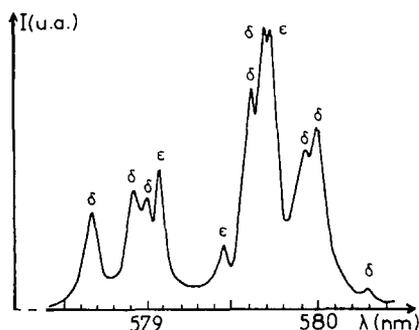


FIG. 7. Emission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de Eu^{3+} dans $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ préparé sous forme polycristalline par chauffage à 1050°C suivi d'une trempe à l'air ($\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$, $T = 80 \text{ K}$)

un spectre constitué des seules raies ε . En revanche l'introduction de strontium donnait naissance à une émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ se présentant sous la forme d'une bande large recouvrant le domaine de longueur d'onde de δ et ε . Il était donc clair que ces échantillons de $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ étaient en réalité polyphasés, bien que ce fait n'ait pas entraîné apparemment de modifications décelables de leur spectre X.

L'analyse de ces résultats soulevait un certain nombre de questions:

—(i) Quelles étaient les conditions d'apparition des phases δ et ε que nous appellerons ainsi par analogie avec leurs spectres optiques?

—(ii) Quelles étaient les filiations thermiques et structurales entre δ et ε ?

—(iii) Quelle était la nature des phases observées lorsqu'on faisait varier la composition soit par un changement du rapport Na/Eu soit par substitution progressive du gadolinium à l'euporium?

—(iv) Quelles étaient les relations structurales entre les variétés de symétrie orthorhombique VI, δ , ε et T.I.?

C'est dans ce contexte que nous avons développé les recherches destinées à expliciter le diagramme de la fig. 4 dans le cas de l'euporium.

Dans cette première publication seront déterminées les conditions d'apparition des phases δ et ε soit en fonction de la température, soit par variation de composition. Cette étude, à la fois cristallographique et optique, permettra de préciser l'évolution thermique des différentes variétés allotropiques de $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$.

Dans une publication qui fait suite à celle-ci seront décrites l'élaboration et l'étude cristallographique et optique de monocristaux caractérisant la phase δ [$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$], la phase ε [$\text{Na}_{2,95}\text{Ca}_{0,10}\text{Eu}_{0,95}(\text{PO}_4)_2$] et celle contenant le strontium $\text{Na}_{2,80}\text{Sr}_{0,40}\text{Eu}_{0,80}(\text{PO}_4)_2$. L'ensemble des résultats obtenus sera discuté en tenant compte des recherches les plus récentes relatives à des matériaux voisins sur le plan structural tels que les silicates alcalino-terreux Ca_2SiO_4 et Sr_2SiO_4 (6–8).

Etude des systèmes $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{--EuPO}_4$ et $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2\text{--Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$

Etude du système $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{--EuPO}_4$ à 900°C

Les diverses compositions du système $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{--EuPO}_4$ peuvent s'écrire formellement $\text{Na}_{6x}\text{Eu}_{2-2x}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Pour l'élaboration des matériaux les conditions opératoires étaient celles adoptées précédemment (3). Le traitement thermique final était abaissé toutefois à 900°C , valeur nettement inférieure à la température d'apparition de la phase I. Ces conditions présentaient l'avantage d'éviter toute perte en sodium.

L'analyse radiocristallographique d'échantillons pulvérulents montre l'existence d'une variété orthorhombique dans le domaine où $0,45 < x < 0,55$. Pour $x \leq 0,45$ ou $x \geq 0,55$ le spectre X précédent coexiste avec ceux de EuPO_4 ou de Na_3PO_4 . A l'intérieur de ce domaine aucune variation apparente de paramètre n'a pu être détectée. Ceux-ci sont respectivement:

$$\begin{aligned} a &= 15,96 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 13,98 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 18,44 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'existence d'une phase plus riche en sodium que $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0,50$) est à exclure puisqu'elle impliquerait l'insertion dans la maille d'un excédent d'ions Na^+ , ce qui est impossible pour des raisons stériques. Dans le domaine de composition $0,50 < x < 0,55$ la limite d'incertitude pour la détection par diffraction X des phases parasites est atteinte.

Pour les compositions plus riches en sodium ($x \geq 0,50$) le spectre d'émission de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de Eu^{3+} met en évidence la présence des seules raies correspondant au sous-groupe δ (fig. 8a).

Lorsque $x < 0,50$, le spectre d'émission de l'euporium comporte essentiellement les raies ε (fig. 8b). Les quelques raies supplé-

mentaires d'intensité très faible semblent dues à la présence de traces de δ .

Ainsi à 900°C la phase δ correspond-elle à la composition $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ et une phase ε est-elle stabilisée par la création de lacunes de sodium.

Evolution thermique des phosphates $\text{Na}_{6x}\text{Eu}_{2-2x}(\text{PO}_4)_2$ ($0,45 < x \leq 0,50$): Analogie avec le comportement de la solution solide $\text{Na}_3\text{Eu}_{1-y}\text{Gd}_y(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq y \leq 1$)

Le composé $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0,50$)

L'évolution thermique de $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ est complexe. Elle peut être décrite à l'aide des expériences suivantes:

—(i) lorsque la phase δ est chauffée à 1050°C pendant un temps très bref puis trempée à température ambiante, le spectre d'émission de Eu^{3+} révèle la présence simultanée des phases δ et ε . Ce traitement thermique n'entraîne aucune variation de masse des échantillons, de sorte que l'apparition de ε ne semble pas pouvoir être attribuée à une perte en sodium.

—(ii) quelles que soient les conditions de trempe, la phase ε n'a jamais pu être isolée: la transformation $\varepsilon \rightarrow \delta$ est donc très rapide.

—(iii) lorsque le mélange de δ et de ε , tel qu'il est obtenu en (i), est recuit pendant des temps très longs à basse température, par exemple à 650°C pendant 72 heures, la phase δ reste présente mais la phase ε donne naissance à une nouvelle variété allotropique que nous appellerons γ dont le spectre de diffraction X peut être indexé par isotypie avec la phase V. Les paramètres de la maille monoclinique sont les suivants:

$$\begin{aligned} a &= 27,58 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 5,350 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 13,92 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 91,3 \pm 0,1^\circ \end{aligned}$$

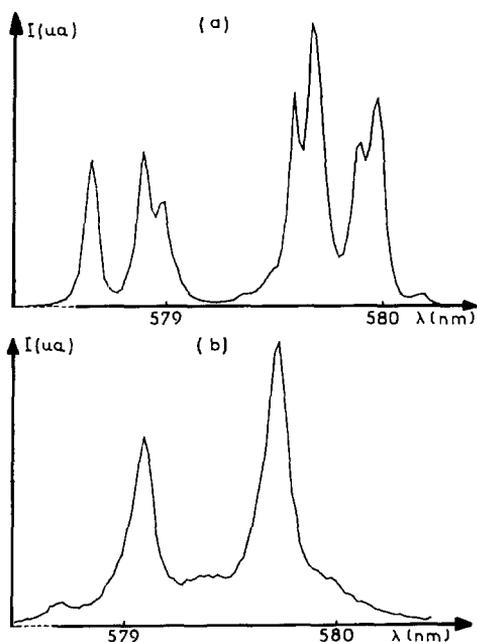


FIG. 8. Emission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de Eu^{3+} dans $\text{Na}_{6x}\text{Eu}_{2-2x}(\text{PO}_4)_2$ sous forme de poudre préparée à 900°C ($\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$, $T = 80 \text{ K}$): (a) $0,50 \leq x < 0,55$ (b) $0,45 < x < 0,50$.

Cette transformation se manifeste aussi par le remplacement des raies notées ϵ par trois raies d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ situées respectivement à 578,85, 579,35 et 580,04 nm (fig. 9). Il y a dans ce cas accord entre les informations données par la diffraction X et la spectroscopie d'émission, puisque le type V comporte effectivement 3 sites différents pour l'ion terre rare (4).

—(iv) la phase δ seule subissant le même traitement thermique qu'en (iii) ne subit aucune modification.

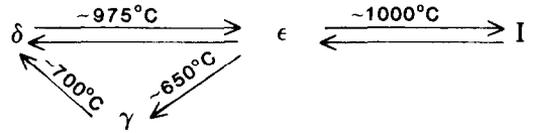
—(v) en revanche, la phase γ se transforme en δ de manière irréversible par chauffe à 700°C.

L'ensemble de ces résultats mène donc aux conclusions suivantes:

(1) ϵ est une variété de haute température par rapport à δ , mais de basse température par rapport à I.

(2) Les transformations $\delta \leftrightarrow \epsilon$ et $\epsilon \leftrightarrow I$ s'effectuent à des températures extrêmement voisines, ainsi qu'en témoigne un pic d'analyse thermique différentielle relativement large.

(3) La filiation thermique des différentes variétés de $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ peut ainsi être représentée à l'aide du schéma I suivant.



SCHEME I

Ce schéma est analogue à celui décrit classiquement pour le silicate de calcium Ca_2SiO_4 (9).

La phase lacunaire $\text{Na}_{6x}\text{Eu}_{2-2x}(\text{PO}_4)_2$ ($0,45 < x < 0,50$)

Elle a été étudiée pour la composition $\text{Na}_{2,85}\text{Eu}_{1,05}(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0,475$) pour laquelle la phase ϵ existe très majoritairement à 900°C. En effectuant le recuit à 700°C d'une poudre préparée à 1050°C on obtient, ainsi que le montre la fig. 10, la phase monoclinique γ isotype de la variété V avec les paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 27,58 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 5,350 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 13,92 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 91,3 \pm 0,1^\circ \end{aligned}$$

La phase γ se transforme irréversiblement en une phase δ à 780°C, puis en ϵ vers 850°C. Le composé lacunaire comporte

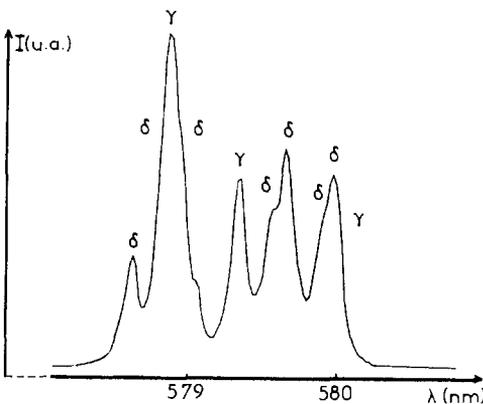


FIG. 9. Emission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de Eu^{3+} dans un mélange pulvérulent des variétés δ et γ de $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ obtenu par recuit prolongé à 650°C d'un mélange $\delta + \epsilon$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$, $T = 80 \text{ K}$).

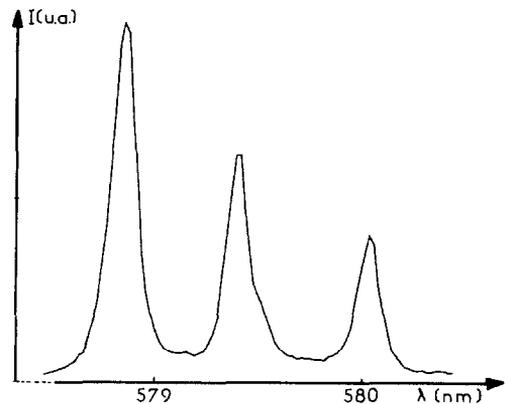


FIG. 10. Emission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de Eu^{3+} dans la variété γ de $\text{Na}_{2,85}\text{Eu}_{1,05}(\text{PO}_4)_2$ obtenue par recuit à 700°C de la variété ϵ ($\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$, $T = 80 \text{ K}$).

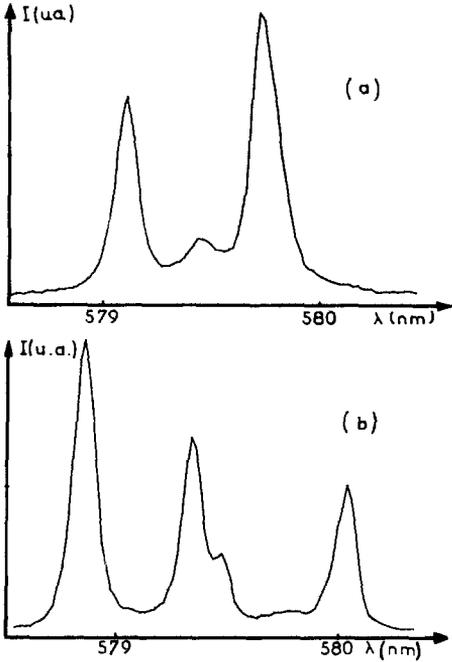


FIG. 11. Emission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de Eu^{3+} dans $\text{Na}_3\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(\text{PO}_4)_2$ ($T = 80 \text{ K}$, $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$): (a) Variété ϵ préparée par chauffe à 1050°C suivie d'une trempe à l'air. (b) Variété γ obtenue par recuit à 700°C de la variété ϵ .

donc la même filiation thermique et structurale que $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$, mais la phase δ n'apparaît plus que dans un domaine de température très étroit.

La solution solide $\text{Na}_3\text{Eu}_{1-y}\text{Gd}_y(\text{PO}_4)_2$

Une tendance analogue est observée lorsqu'on remplace progressivement l'euporium par le gadolinium. L'étude a été effectuée pour les compositions $\text{Na}_3\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Na}_3\text{Eu}_{0,04}\text{Gd}_{0,96}(\text{PO}_4)_2$.

Le spectre d'émission de l'euporium pour les poudres préparées à 1050°C est celui de la variété ϵ (fig. 11a). Les recuits à basse température (700°C) donnent naissance à la phase γ (fig. 11b), qui, par chauffe vers 800°C pour $y = 0,96$ ou vers 900°C pour $y = 0,50$, se retransforme en une phase ϵ . Notons cependant que la transformation se fait vraisemblablement également dans le premier cas par l'intermédiaire de δ , cette phase n'apparaissant toutefois que dans un domaine de température très étroit, comme cela semble avoir été décelé par une étude récente pour $\text{Na}_3\text{Gd}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}(\text{PO}_4)_2$ (10).

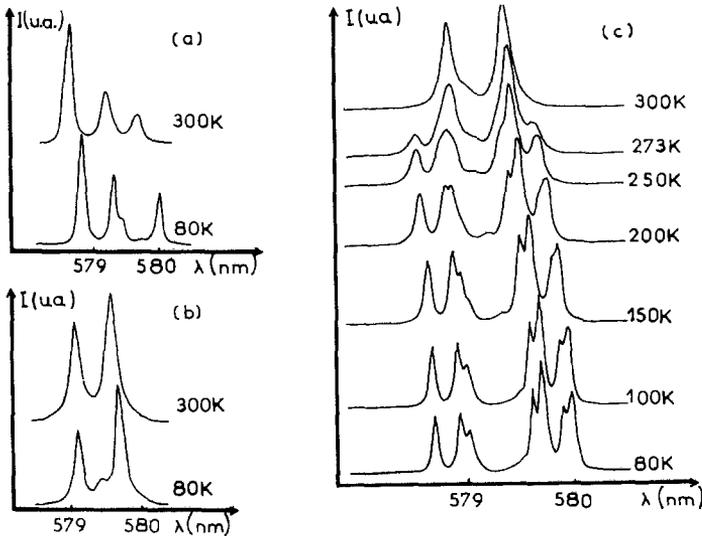


FIG. 12. Evolution avec la température de l'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de Eu^{3+} : (a) Variété γ ; (b) Variété ϵ ; (c) Variété δ .

Pour la solution solide $\text{Na}_3\text{Eu}_{1-y}\text{Gd}_y(\text{PO}_4)_2$, la variété ε est de toute évidence la variété T.I. mentionnée à la fig. 4.

Evolution avec la température de l'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ des diverses variétés allotropiques de $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$

Tous les spectres d'émission de Eu^{3+} ont été enregistrés à la fois à température ambiante et à 80 K. L'enregistrement à basse température permet d'affiner les raies en minimisant les vibrations du réseau. Parallèlement celles-ci se déplacent vers les basses énergies du fait de la contraction de la maille et du renforcement de la covalence qui en résulte.

Ces évolutions normales se produisent très clairement pour les phases ε et γ (fig. 12). En revanche, l'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ évolue de façon plus complexe pour la phase δ par apparition de raies nouvelles qui résultent de la formation de nouveaux sites pour Eu^{3+} , bien que, lors du refroidissement, le spectre X ne manifeste aucune modification (fig. 12c).

Cette propriété met bien en évidence le caractère particulier de la phase δ puisqu'il semble y avoir contradiction apparente en-

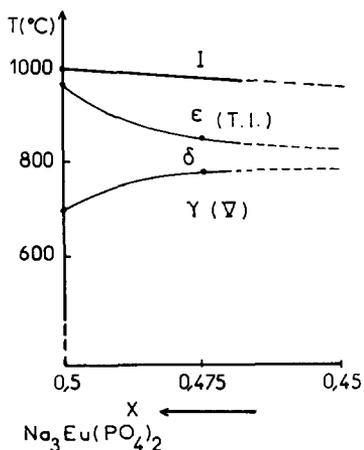


FIG. 13. Evolution des domaines d'existence thermiques pour la solution solide $\text{Na}_{6x}\text{Eu}_{2-2x}(\text{PO}_4)_2$.

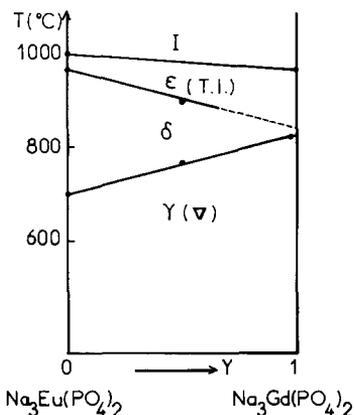


FIG. 14. Evolution des domaines d'existence thermiques pour la solution solide $\text{Na}_3\text{Eu}_{1-y}\text{Gd}_y(\text{PO}_4)_2$.

tre une structure "moyenne" donnée par la diffraction X et les informations structurales locales révélées par la sonde Eu^{3+} .

Conclusions

Cette étude a donc permis de préciser le diagramme d'existence de la fig. 4 au niveau du phosphate d'euporium. Les figures 13 et 14 donnent une représentation schématique de l'évolution thermique des deux solutions solides $\text{Na}_{6x}\text{Eu}_{2-2x}(\text{PO}_4)_2$ ($0,45 < x \leq 0,50$) et $\text{Na}_3\text{Eu}_{1-y}\text{Gd}_y(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq y < 1$). La formation de la phase γ est plus difficile à mettre en évidence toutefois dans la solution solide que pour le composé limite ne contenant que le gadolinium.

La complexité de la filiation thermique de $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ s'explique par l'apparition d'une variété δ au domaine d'existence relativement étroit et difficile à déceler.

L'ensemble de ces résultats nécessitait donc une étude complémentaire de la fluorescence de l'euporium sur des monocristaux représentatifs des phases δ et ε . Des cristaux de la phase δ ont pu être élaborés. La phase ε était difficile à obtenir en revanche sous forme monocristalline lorsque le phosphate contenait uniquement du sodium et de l'euporium. De tels cristaux ont

toutefois pu être élaborés pour la composition $\text{Na}_{2,95}\text{Ca}_{0,10}\text{Eu}_{0,95}(\text{PO}_4)_2$. Une étude complémentaire a enfin été effectuée pour le phosphate $\text{Na}_{2,80}\text{Sr}_{0,40}\text{Eu}_{0,80}(\text{PO}_4)_2$ qui présente, comme nous l'avons signalé, une émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ anormalement large, même à basse température (5).

References

1. H. ARNOLD, W. KURTZ, A. RICHTER-ZINNIUS, ET J. BETHKE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37**, 1643 (1981).
2. M. VLASSE, C. PARENT, R. SALMON, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **35**, 318 (1980).
3. R. SALMON, C. PARENT, M. VLASSE, ET G. LE FLEM, *Mat. Res. Bull.* **13**, 439 (1978).
4. C. PARENT, J. FAVA, R. SALMON, M. VLASSE, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, E. ANTIC-FIDANCEV, M. LEMAITRE-BLAISE, ET P. CARO, *Nouveau J. Chim.* **3** 8/9, 523 (1979).
5. M. BEN AMARA, C. PARENT, M. VLASSE, ET G. LE FLEM, *J. Solid State Chem.* **46**, 321 (1983).
6. M. CATTI, G. GAZZONI, G. IVALDI, ET G. ZANINI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **39**, 674 (1983).
7. J. BARBIER ET B. G. HYDE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 383 (1985).
8. L. STENBERG, J. R. SELLAR, ET B. G. HYDE, *Lett. Nature* **320**, 428 (1986).
9. W. EYSEL ET T. HAHN, *Z. Kristallogr.* **131**, 322 (1970).
10. D. FAHMI, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, Paris (1986).