

Une nouvelle famille structurale: Les Oxydes $Ln_{4-2x}Ba_{2+2x}Zn_{2-x}O_{10-2x}$ ($Ln = La, Nd$)

C. MICHEL, L. ER-RAKHO, ET B. RAVEAU

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

Received October 13, 1981; in final form December 14, 1981

Deux phases originales, $Ln_{4-2x}Ba_{2+2x}Zn_{2-x}O_{10-2x}$, ont été isolées pour $Ln = La, Nd$ et $0 \leq x \leq 0,25$. Ces composés cristallisent dans une maille quadratique de paramètres a et c voisins respectivement de 6,91 et 11,59 Å dans le cas du lanthane, et 6,75 et 11,54 Å dans le cas du néodyme. La structure de ces phases a été déterminée à partir des diagrammes de poudre de rayons X dans le groupe d'espace le plus symétrique $I4/mcm$ au moyen des fonctions de Patterson et de Fourier différence pour $x = 0$. Elle doit être comparée à celle des composés du cuivre $La_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}$: elle est constituée de couches Ln_2O_5 identiques formées de polyèdres LnO_8 joints par les arêtes et par les faces, entre lesquelles sont insérés les ions baryum et zinc. A la différence des composés du cuivre, deux couches Ln_2O_5 successives sont tournées de 90° , entraînant un doublement du paramètre c . Il en résulte pour le zinc une coordination tétraédrique tandis que le polyèdre de coordination du baryum devient un antiprisme bi-coiffé.

Two original compounds, $Ln_{4-2x}Ba_{2+2x}Zn_{2-x}O_{10-2x}$, were isolated for $Ln = La, Nd$ and $0 \leq x \leq 0.25$. These oxides are tetragonal with a and c parameters close to 6.91 and 11.59 Å, respectively, for lanthanum, and 6.75 and 11.54 Å for neodymium. The structure of these phases was determined from X-ray powder patterns in the most symmetric space group, $I4/mcm$, using Patterson and Fourier functions for $x = 0$. The structure should be compared to that of copper oxides $La_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}$: it is built up of identical Ln_2O_5 layers formed from face- and edge-sharing LnO_8 polyhedra, between which Ba^{2+} and Zn^{2+} ions are inserted. Contrary to the copper compounds, two successive Ln_2O_5 layers are rotated by 90° , involving a doubling of c . The result for Zn^{2+} is tetrahedral coordination, while the coordination of Ba^{2+} becomes a bicapped antiprism.

Introduction

Dans le cadre général d'une étude effectuée sur les oxydes ternaires de cuivre (1, 2), le composé $La_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}$ (3) a retenu plus particulièrement notre attention. Cette phase se distingue en effet des différents oxydes de cuivre actuellement connus par le fait que les groupements CuO_4 sont isolés. La cohésion de la structure d'un tel composé, essentiellement assurée par des polyèdres AO_{10} et AO_8 ($A =$

Ba, La) joints par les arêtes et par les faces constitue une caractéristique originale, qui explique la possibilité d'écart à la stoechiométrie sur le cation de petite taille, le cuivre. Dans un but de comparaison, nous nous sommes attachés à étudier le comportement d'un cation de taille voisine de celle du cuivre dans une matrice " $La_4Ba_2O_{10}$ " de composition voisine. La présente étude est relative à la structure d'une phase de composition voisine de celle du cuivre $Ln_{4-2x}Ba_{2+2x}Zn_{2-x}O_{10-2x}$ ($Ln = La,$

Nd), dans laquelle le zinc présente également la coordinence IV, mais tétraédrique.

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS ET DENSITÉS DES OXYDES
 $Ln_{4-2x}Ba_{2+2x}Zn_{2-x}O_{10-2x}$ ($Ln = La, Nd$)

Composition	a (Å)	c (Å)	d_{obs}	d_{calc}
$La_4Ba_2Zn_2O_{10}$	6,914(1)	11,594(7)	6,66	6,72
$La_{3,5}Ba_{2,5}Zn_{1,75}O_{9,5}$	6,913(2)	11,593(5)	6,60	6,57
$Nd_4Ba_2Zn_2O_{10}$	6,756(1)	11,540(5)	7,16	7,20
$Nd_{3,5}Ba_{2,5}Zn_{1,75}O_{9,5}$	6,754(1)	11,536(6)	7,03	7,03

Synthese et caracterisation

La substitution du cuivre par le zinc dans l'oxyde $La_{3,7}Ba_{2,3}Cu_{1,85}O_{9,7}$ fait apparaître très rapidement une nouvelle phase qui est obtenue pure dans l'intervalle 80 à 100% de zinc. Par analogie avec le système contenant du cuivre (3), nous avons étudié le système La_2ZnO_4-BaO . Cette étude a été réalisée à l'air, à 1000°C, à partir des oxydes La_2O_3 , ZnO , préalablement calcinés et du carbonate $BaCO_3$ séché. Des temps de chauffage de 24 heures sont suffisants pour obtenir des produits bien cristallisés.

Une nouvelle famille d'oxydes non-stoechiométriques répondant à la formulation générale $La_{4-2x}Ba_{2+2x}Zn_{2-x}O_{10-2x}$ est ainsi isolée dans l'intervalle $0 \leq x \leq 0,25$. La substitution du lanthane par le néodyme conduit à une phase isotype pour un intervalle de composition identique.

Les produits obtenus sont blancs ou grisâtres, selon que le lanthanide est le lanthane ou le néodyme.

Bien que de compositions voisines, les spectres de diffraction X de ces composés ne présentent pas d'isotypie marquée avec ceux des homologues du cuivre. A l'aide de la diffraction électronique, ils ont cependant pu être indexés dans une maille quadratique de paramètres cristallins a et c respectivement voisins de 6,9 et 11,6 Å. Ces paramètres sont plus petits dans le cas du néodyme, ce qui est en accord avec la taille de cet ion par rapport à celle du lanthane. Par contre, pour une série donnée, les paramètres sont pratiquement indépendants de la composition (Tableau I).

Contrairement aux oxydes $La_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}$, ces composés ne sont pas sensibles à l'humidité atmosphérique. Les densités, mesurées par pycnométrie à 25°C dans le tétrachlorure de carbone, confirment la composition et impliquent

deux groupements formulaires par maille élémentaire (Tableau I).

Etude structurale

Malgré l'absence d'isotypie entre les diagrammes de poudre de ces composés et ceux des phases contenant du cuivre (3), plusieurs éléments nous ont permis de penser qu'il devait exister une filiation entre les deux structures:

—identité de composition, à l'étendue du domaine d'homogénéité près.

—même système cristallin avec, entre les paramètres, les relations: $a_{Zn} \approx a_{Cu}$ et $c_{Zn} \approx 2c_{Cu}$ qui conduisent à un volume de maille double dans le cas du zinc, pour deux fois plus d'atomes par maille élémentaire.

L'étude structurale de ces oxydes a donc été entreprise. En l'absence de monocristaux, elle a été réalisée sur poudre à partir des intensités mesurées par planimétrie des pics des diffractogrammes enregistrés à la vitesse de $1/4^\circ$ en 2θ par minute et pour la raie $CuK\alpha$ sur un diffractomètre de poudre Philips, travaillant en réflexion.

Les conditions de réflexion observées en diffraction X et électronique: $hkl: h + k + l = 2n$; $Ok l: l = 2n$, conduisent à trois groupes d'espace possible: $I4cm$, $I4c2$, $I4/mcm$.

L'oxyde $La_4Ba_2Zn_2O_{10}$

Nous avons appliqué à l'étude de ce composé les méthodes utilisées pour la détermination de la structure de l'oxyde $La_{3,6}Ba_{2,4}Cu_{1,8}O_{9,6}$ (3), c'est-à-dire l'utilisation des

calculs de fonction de Patterson et de Fourier différence.

Entre 0 et 55° en θ , les intensités de 86 réflexions ont été enregistrées, parmi lesquelles 36 sont totalement indépendantes. Les intensités de ces 36 réflexions, corrigées de la multiplicité et du PLG ont permis de réaliser ces calculs.

Les vecteurs interatomiques obtenus à partir de la Patterson sont très voisins de ceux obtenus dans le cas du cuivre. Ils permettent de proposer pour les atomes métalliques en considérant, pour ne pas multiplier les variables, le groupe le plus symétrique:

Groupe $I4/mcm$

La, Ba: sites $4(a)$ $0, 0, \frac{1}{4}$
 et sites $8(h)$ $x, \frac{1}{2} + x, 0$ ($x \approx 0,17$),
 Zn: sites $4(b)$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$.

Dans ces conditions, les coordonnées des maxima des pics obtenus à partir des calculs de Fourier différence permettent d'attribuer aux oxygènes les sites $4(c)$: $0, 0, 0$ et $16(l)$: $x, \frac{1}{2} + x, z$, avec x et z respectivement voisins de 0,35 et 0,13.

Des calculs d'intensité ont alors été entrepris en utilisant toutes les intensités me-

surées. La structure étant supposée ionique, les facteurs de diffusion des différents ions (4) ont été corrigés de la diffusion anormale (5). Les ions La^{3+} et Ba^{2+} isoélectroniques, ont été répartis statistiquement sur les deux types de sites $4(a)$ et $8(h)$. Après plusieurs cycles d'affinement portant sur les coordonnées variables des positions atomiques et sur les facteurs d'agitation thermique isotropes, le facteur de confiance calculé sur les intensités: $R_I = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}$ se fixe à la valeur de 0,067 pour les valeurs des diverses variables contenues dans le Tableau II et des intensités contenues dans le Tableau III.

L'oxyde $Nd_4Ba_2Zn_2O_{10}$

Les calculs ont été réalisés à partir des intensités des 41 premières réflexions visibles avec ou sans superpositions, soit 67 hkl . Nous avons utilisé pour ces calculs les résultats obtenus précédemment. Après affinement des diverses variables, le facteur de confiance se fixe à la valeur de 0,067 pour les valeurs des divers paramètres contenus dans le Tableau II. Ceux-ci diffèrent très peu de ceux obtenus dans le cas du lanthane.

TABLEAU II
 PARAMÈTRES VARIABLES OBTENUS APRÈS AFFINEMENTS POUR LES OXYDES
 $Ln_4Bo_2Zn_2O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) (GROUPE D'ESPACE $I4/mcm$)

Atomes	Sites	Coordonnées			B (Å) ²
		x	y	z	
A(1) (La, Ba)	4(a)	0,0	0,0	$\frac{1}{4}$	0,7(1)
A(2) (La, Ba)	8(h)	0,1744(4)	$\frac{1}{2} + x$	0,0	0,4(1)
Zn	4(b)	0,0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	1,7(4)
O(1)	4(c)	0,0	0,0	0,0	0,1(13)
O(2)	16(l)	0,351(4)	$\frac{1}{2} + x$	0,135(2)	1,0(6)
A(1) (Nd, Ba)	4(a)	0,0	0,0	$\frac{1}{4}$	0,6(3)
A(2) (Nd, Ba)	8(h)	0,1711(7)	$\frac{1}{2} + x$	0,0	0,5(2)
Zn	4(b)	0,0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	1,4(5)
O(1)	4(c)	0,0	0,0	0,0	0,8(20)
O(2)	16(l)	0,352(6)	$\frac{1}{2} + x$	0,135(3)	0,7(7)

TABLEAU III
L'OXIDE $La_4Ba_2Zn_2O_{10}$: DISTANCES INTERRÉTICULAIRES ET INTENSITÉS

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc}	hkl	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc}
0 0 2	5,80	5,80	7,7	7,9	3 1 8	1,2077	{1,2085	6,5	{5,5
1 1 2	3,739	3,738	15,9	17,0	4 2 6	—	{1,2075	—	{1,6
2 1 1	2,988	2,988	46,7	44,5	4 4 2	—	1,1960	1,6	3,1
2 0 2	2,971	2,970	100,0	104,6	2 1 9	1,1894	1,1898	—	{1,4
0 0 4	2,898	2,900	37,7	37,1	4 3 5	—	1,1879	8,7	{0,1
1 1 4	2,494	2,494	2,0	1,6	5 3 0	1,1860	1,1857	—	{3,7
2 2 0	2,444	2,444	27,7	27,2	4 1 7	1,1786	1,1788	4,5	4,3
2 1 3	2,414	2,415	53,5	58,6	5 3 2	1,1612	1,1617	—	{1,4
2 2 2	2,256	2,256	4,3	3,6	0 0 10	—	1,1602	1,2	{0,1
2 0 4	2,220	2,222	3,1	2,9	6 0 0	1,1524	1,1523	6,1	5,4
3 1 0	2,186	2,186	23,3	22,7	6 1 1	—	1,1312	—	0,6
3 1 2	2,046	2,046	2,8	3,0	6 0 2	—	1,1302	—	{0,3
0 0 6	—	1,9337	0,8	0,7	1 1 10	—	1,1288	4,9	{0,6
2 2 4	1,8690	1,8692	21,4	20,7	4 4 4	1,1258	1,1263	—	{1,7
2 1 5	1,8552	1,8559	23,0	22,2	5 2 5	1,1229	1,1234	—	{2,7
1 1 6	1,7976	1,7981	3,2	2,7	4 0 8	—	1,1110	—	{0,3
3 1 4	1,7460	1,7459	11,2	11,3	5 1 6	1,1097	1,1102	2,4	{1,9
4 0 0	—	1,7285	0,4	0,6	2 0 10	1,0995	1,0999	—	{4,2
2 0 6	1,6872	1,6876	21,0	19,6	5 3 4	1,0976	1,0976	9,0	{5,8
4 1 1	1,6586	1,6596	—	{13,6	3 3 8	1,0833	1,0834	1,6	1,7
4 0 2	1,6572	1,6565	26,9	{11,0	5 4 1	1,0756	1,0751	—	{2,2
3 3 0	1,6290	1,6296	4,8	4,0	6 2 2	1,0743	1,0743	—	{7,9
3 3 2	1,5695	1,5689	14,3	13,0	6 0 4	1,0709	1,0709	17,5	{6,7
4 2 0	1,5460	1,5460	8,2	9,1	3 2 9	—	1,0698	—	{0,1
4 1 3	1,5383	1,5385	15,1	14,9	4 2 8	1,0575	1,0577	5,3	4,6
2 2 6	1,5158	1,5165	0,8	0,9	5 4 3	1,0398	1,0400	2,8	2,9
4 2 2	1,4935	1,4939	—	{3,7	6 2 4	—	1,0229	—	{0,2
4 0 4	1,4843	1,4848	—	{2,6	4 1 9	1,0215	1,0220	—	{3,4
2 1 7	1,4603	1,4608	5,5	5,3	6 1 5	—	1,0208	—	{0,3
0 0 8	—	{1,4502	—	{6,7	5 2 7	—	1,0150	4,5	{1,2
3 1 6	1,4495	{1,4485	7,7	{1,0	2 1 11	0,9978	0,9982	2,2	3,3
3 3 4	1,4205	1,4207	1,2	1,7	5 4 5	0,9785	0,9790	—	{2,5
4 3 1	—	1,3731	0,4	0,3	7 1 0	—	0,9778	2,4	{0,1
4 2 4	1,3640	1,3643	—	{9,2	5 5 0	—	0,9778	—	{0,1
4 1 5	1,3592	1,3591	17,9	{9,1	7 1 2	—	{0,9642	—	{0,5
5 1 0	—	1,3559	—	{0,0	5 5 2	—	{0,9642	3,7	{1,3
5 1 2	1,3202	1,3204	3,2	3,0	4 0 10	0,9635	{0,9633	—	{1,9
4 0 6	1,2885	1,2886	6,7	4,8	6 2 6	0,9515	0,9516	—	{6,6
5 2 1	1,2760	1,2761	1,6	2,2	1 1 12	—	0,9485	—	{1,0
2 2 8	—	{1,2473	—	{5,1	7 2 1	0,9470	0,9465	—	{2,8
3 3 6	1,2463	{1,2461	11,0	{6,6	6 4 2	—	0,9460	20,0	{4,0
4 4 0	1,2220	1,2222	2,0	1,7	3 3 10	0,9457	0,9451	—	{6,9
5 2 3	1,2182	1,2185	4,1	3,8	4 3 9	—	0,9429	—	{0,1

Des calculs effectués dans les deux cas, dans les groupes d'espace moins symétriques ($I4cm$ et $I4c2$), n'ont pas apporté d'amélioration sensible de la valeur du facteur R .

Description de la structure et discussion

Bien que résultant d'une étude sur poudre, compte tenu du nombre limité de paramètres variables, de la valeur du facteur R ,

et du nombre important d'informations, les résultats obtenus ici établissent sans ambiguïté ce modèle structural.

Aucun essai de répartition entre les sites A(1) et A(2) des ions La^{3+} et Ba^{2+} ou Nd^{3+} et Ba^{2+} , n'a pu être sérieusement envisagé en raison des valeurs voisines des facteurs de diffusion. Cependant, l'examen des distances A(1)–O et A(2)–O (Tableau IV) montre que les ions baryum occupent vraisemblablement les sites A(1) les plus volumineux (sites 4(a)). Les sites A(2) (ions La^{3+} ou Nd^{3+}) sont entourés par 8 atomes d'oxygène situés à des distances comprises entre 2,32 et 2,74 Å (Tableau IV) et formant un prisme trigonal LnO_8 dont les faces rectangulaires sont coiffées ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Nd) (Fig. 1a), identique à celui observé dans les oxydes $\text{La}_{4-2x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-2x}$ (3). Comme dans ces oxydes, cette structure peut être décrite à partir de couches Ln_2O_5 parallèles au plan (001). Ces couches sont constituées à partir de blocs Ln_2O_{12} formés de deux prismes trigonaux bi-coiffés LnO_8 mettant en commun leur seule face libre parallèle à l'axe c . Ces blocs sont alors liés entre eux dans la couche par les arêtes parallèles à l'axe c ; les atomes d'oxygène qui coiffent les faces de ces prismes sont alors communs à quatre blocs. La Fig. 2 représente l'une de ces couches. Suivant c , entre deux couches Ln_2O_5 successives, viennent s'insérer les ions baryum et zinc.

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES

M–O	Distances (Å)	
	Lanthane	Neodyme
A(1)–O(1)	2,898(2) × 2	2,885(1) × 2
A(1)–O(2)	2,95 (3) × 8	2,89 (4) × 8
A(2)–O(1)	2,554(3) × 2	2,505(5) × 2
A(2)–O(2)	2,32 (3) × 2	2,33 (4) × 2
A(2)–O(2)	2,74 (3) × 4	2,67 (4) × 4
Zn–O(2)	1,98 (3) × 4	1,95 (4) × 4

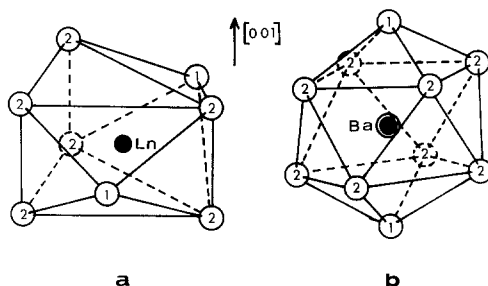


FIG. 1. Polyèdres de coordination: (a) LnO_8 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$); (b) BaO_{10} .

La différence essentielle entre la structure de ces oxydes et celle de ceux à base de cuivre réside dans le fait que dans ce dernier cas, les couches Ln_2O_5 s'empilent suivant c exactement les unes au-dessus des autres, alors que dans le cas du zinc, chaque couche est décalée par rapport à la précédente d'un vecteur $\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b}$, ce qui explique notamment le doublement du paramètre c .

Ce glissement d'une couche par rapport à l'autre revient en fait à une rotation de 90° d'un bloc Ln_2O_{12} par rapport à celui qui le précède suivant c . Cette rotation est plus aisément mise en évidence en considérant le réseau des ions métalliques " Ln_4Ba_2 ." Ces cations forment en effet des couches

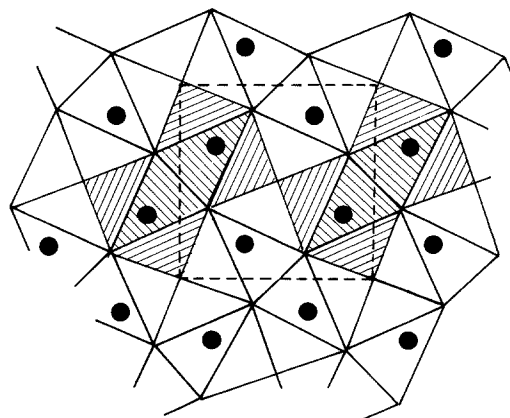


FIG. 2. Représentation perpendiculairement à c d'une couche Ln_2O_5 avec mise en évidence de quelques blocs Ln_2O_{12} (hachures).

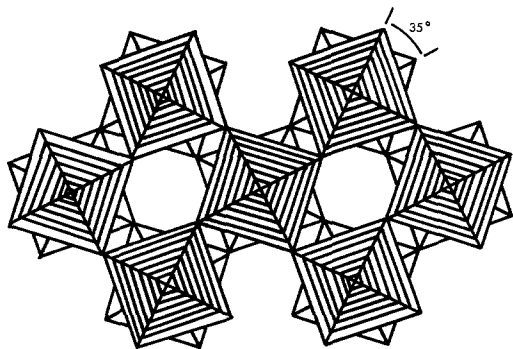


FIG. 3. Projection sur le plan (001) des couches d'octaèdres " Ln_4Ba_2 ." Les ions baryum occupent les sommets des octaèdres qui sont communs à deux couches successives. Les lanthanides occupent les sommets des plans équatoriaux.

d'octaèdres parallèles au plan (001) et dont les sommets sont occupés de façon ordonnée par Ln^{3+} (plan équatorial) et Ba^{2+} (position axiale). La géométrie de ces couches (Fig. 3), semblable à celle observée pour le réseau des atomes d'oxygène dans le cas d'une structure de type ReO_3 déformée jusqu'à 60° , a déjà été rencontrée dans le cas des intercroissances perovskite-bronze hexagonal de tungstène (6 à 9). Les octaèdres " Ln_4Ba_2 " sont tournés de 35° entre deux couches successives impliquant ainsi un doublement de c .

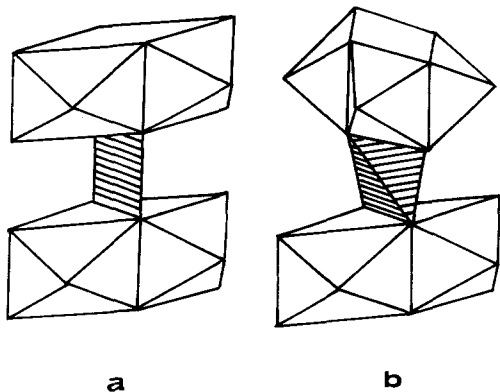


FIG. 4. Représentation de la succession suivant c de deux blocs Ln_2O_{12} et du polyèdre de coordination qui en résulte: pour le cuivre (a) et pour le zinc (b).

Il en résulte pour les ions baryum et zinc, situés entre deux couches Ln_2O_3 successives, des polyèdres de coordination différents de ceux observés dans le cas du cuivre:

—les ions baryum sont toujours entourés par 10 atomes d'oxygène formant non plus un prisme droit bi-coiffé, mais un anti-prisme bi-coiffé (Fig. 1b). Les distances, comprises entre 2,88 et 2,95 Å (Tableau IV), sont tout à fait compatibles avec les rayons ioniques (10).

—dans le cas du zinc, la coordinence IV est conservée, mais le plan carré est transformé en tétraèdre (Figs. 4a et b), polyèdre de coordination classique pour le zinc. Les ions Zn^{2+} sont situés au centre des tétraèdres puisque les quatre distances Zn–O sont égales et ont pour valeur 1,98 et 1,94 Å respectivement dans le cas du lanthane et du néodyme. Ces tétraèdres sont allongés parallèlement à l'axe c . Cette déformation tétragonale est illustrée par les distances O–O qui sont respectivement de 2,92 et 3,38 Å, et les angles O–Zn–O, voisins de 94° et 118° , selon que les oxygènes sont à la même côte ou à des cotes différentes.

La non-stoechiométrie observée pour ces oxydes pose le problème de la localisation des lacunes oxygène dans la structure. Aucun calcul sur des compositions différentes de la composition stoechiométrique n'a été effectué. Etant donné le nombre de lacunes mises en jeu ainsi que les valeurs des facteurs de diffusion des ions Zn^{2+} et O^{2-} vis à vis de ceux des ions Ln^{3+} et Ba^{2+} , aucune réponse satisfaisante ne peut être attendue d'une étude sur poudre en ce qui concerne les deux possibilités de lacunes: oxygènes O(1) ou O(2).

Conclusion

L'étude des systèmes La_2CuO_4 –BaO et Ln_2ZnO_4 –BaO ($Ln = La, Nd$) a permis de mettre en évidence deux nouveaux types structuraux. Ils sont constitués des mêmes

couches Ln_2O_3 et ne diffèrent que par la nature de leur succession suivant l'axe c de la maille quadratique, permettant ainsi aux cations Cu^{2+} et Zn^{2+} , situés entre deux couches, de posséder un environnement oxygéné qui leur est habituel.

L'extension de cette étude à d'autres lanthanides, de plus petite taille, est actuellement en cours.

Références

1. N. NGUYEN, L. ER-RAKHO, C. MICHEL, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **15**, 891 (1980).
2. L. ER-RAKHO, C. MICHEL, J. PROVOST, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **37**, 151 (1981).
3. C. MICHEL, L. ER-RAKHO, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **39**, 161 (1981).
4. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
5. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
6. A. HUSSAIN ET L. KIHNBORG, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 551 (1976).
7. M. GANNE, M. DION, A. VERBAERE, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **29**, 9 (1979).
8. M. PARMENTIER, C. GLEITZER, ET R. J. D. TILLEY, *J. Solid State Chem.* **31**, 305 (1980).
9. A. BENMOUSSA, D. GROULT, F. STUDER, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
10. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **25**, 925 (1969).