ÉLABORATION ET ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU TRISODIUM YTTRIUM-ALUMINIUM TRIARSENIC DODÉCAOXYDE $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3R$ EFFET DU DOPAGE PAR Na_2O SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

W. BELAM *, A. MADANI **, A. DRISS *, A. DAOUD ***

** Laboratoire de Cristallochimie, Département de Chimie, Faculé des Sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

*** Département de Physique, Faculé des Sciences, 7021 Bizerte, Tunisie*

**** Laboratoire de l'Élat Solide, École Nationale d'lngénieurs de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie*

(Soumis en mars 1999, accepté en juin 1999)

RÉSUMÉ. Le trisodium yttrium-aluminium triarsenic dodécaoxyde, a été isolé au cours de l'étude du système Na_2O-Y_2O_3-Al_2O_3-As_2O_5. Ce composé cristallise dans le système rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les paramètres de la maille hexagonale sont a = 13.354(1) Å; c = 18.335(3) Å et Z = 12. La structure a été déterminée à la suite de l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal, utilisant 538 réflexions indépendantes (R(F) = 0.038; Rw(F^2) = 0.109). La charpente anionique tridimensionnelle infinie $[Y_{0.22}Al_{3.78}(AsO_4)_6]_n^{6n-}$ de cette structure est formée par des groupements clusters Al_4O_{18} et des octaèdres YO_6 liés à des tétraèdres AsO_4 délimitant ainsi des espaces interstitiels dans lesquels les cations Na^+ sont insérés. Cette structure a été comparée à celle adoptée par la structure Nasicon. L'étude par spectroscopie d'impédance a été effectuée pour évaluer la variation des propriétés électriques, en fonction du dopage par Na_2O, de ce matériau.

ABSTRACT. The trisodium yttrium-aluminium triarsenic dodecaoxide $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$, synthesized by solid-state method and caracterized by single-crystal X-ray diffraction, cristallizes in the rhombohedral system, space group $R\bar{3}c$. The parameters of the hexagonal cell are a = 13.354(1) Å; c = 18.335(3) Å and Z = 12. The structure was determined using 538 independent reflections and refined untill (R(F) = 0.038; wR(F^2) = 0.109). It is built of a three-dimensional framework $[Y_{0.22}Al_{3.78}(AsO_4)_6]_n^{6n-}$ into which the sodium cations Na^+ are inserted. The framework is made up of Al_4O_{18} clusters(three Al(2) octahedra sharing an edge with a central octahedron Al(1)) and YO_6 octahedra linked to AsO_4 tetrahedra. Each tetrahedron shares two oxygen atoms, O(2) and O(3), with a first cluster Al_4O_{18} and one oxygen atom, O(1), with a second cluster, the fourth oxygen atom, O(4), is connected to the $Y(O(4))_6$ octahedron. The structure of this compound is compared with the Nasicon-type phosphates $Na_3M_2(PO_4)_3$. The impedance spectroscopy measurements were used to evaluate the variation of electrical properties, vs the doped rate by Na_2O, of this material.

I- INTRODUCTION

Depuis la découverte par Hong et Goodenough[1, 2] des propriétés de conduction ionique du Nasicon $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, de nombreux travaux ont été consacrés à des composés isotypes, comme les phosphates $Na_3(M^{III})_2(PO_4)_3$ (M^{III} = Cr, Fe, Sc, In)[3].

Les phosphates $Li_3(M^{III})_2(PO_4)_3$(M^{III} = Cr, Fe, Sc, In), qui sont également de bons conducteurs ioniques, ont aussi fait l'objet de plusieurs investigations. En revanche, les études sur les arséniates $(A^I)_3(M^{III})_2(AsO_4)_3$, sont nettement moins nombreuses[4]. Concernant le cas où A^I = Na et M^{III} = Cr, Fe, Al, Ga, elles montrent que les composés $Na_3(Cr, Fe)_2(AsO_4)_3$ existent sous deux formes polymorphes, la phase basse température est de structure grenat, non conductrice. La phase haute température, de conductivité moyenne, cristallise dans le même groupe d'espace $R\bar{3}c$ que celui des composés de type Nasicon, mais une étude récente[5] a établi que sa structure ne présente pas de rapport avec celle de ces derniers. Les composés $Na_3(Al, Ga)_2(AsO_4)_3$ sont isotypes de la phase haute température.

II-PARTIE EXPÉRIMENTALE

A- Préparation chimique et détermination structurale

La préparation de $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$ sous forme de poudre microcristalline a été réalisée à partir d'un mélange de Na_2CO_3, Y_2O_3, Al_2O_3 et $NH_4H_2AsO_4$ pris dans les proportions Na : Y : Al : As = 3 :0.11 :1.89 :3. Le mélange est chauffé pendant 2 h à 300 °C afin de décomposer le carbonate de sodium et le dihydrogéno-arséniate d'ammonium. Il est ensuite broyé, et préchauffé, par palier de 200 °C à l'air libre jusqu'à 850 °C. Le dépouillement du diffractogramme de poudre réalisé au moyen d'un diffractomètre Philips PW1710, opérant avec la longueur d'onde $\lambda K\alpha_1$ du cuivre: λ = 1.5404 Å, est présenté au tableau I.

Tableau I : Diffractogramme de poudre indexé de $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0
0	1	2	7.184	7.183	41	1	3	1	3.158	3.158	16
1	1	0	6.677	6.675	4	0	0	6	3.055	3.055	16
1	1	3	4.508	4.507	21	3	1	2	3.027	3.026	5
1	0	4	4.261	4.260	8	2	2	3	2.929	3.929	21
2	1	1	4.251	4.251	44	1	2	5	2.809	2.808	100
1	2	2	3.945	3.944	11	1	3	4	2.628	2.627	8
3	0	0	3.854	3.854	5	3	2	1	2.626	2.625	12
0	2	4	3.592	3.591	3	4	1	0	2.523	2.524	21
2	2	0	3.338	3.337	29	4	0	4	2.446	2.445	5
2	1	4	3.163	3.162	25	3	1	5	2.414	2.413	11

Un mélange de Na_2CO_3, Y_2O_3, Al_2O_3 et $NH_4H_2AsO_4$ pris dans les rapports molaires (Na :Y :Al :As = 1 :0.1 :1 :1), finement broyé est porté à 850 °C pendant 3 h, puis refroidi lentement avec une vitesse de 1°C/min jusqu'à 695 °C où il se présente sous forme pâteuse.

Tableau II : Données radiocristallographiques et informations relatives à l'affinement de la structure de $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$

Formule	$Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$
Masse molaire	685.02 g/mol
Température	293(2) K
Morphologie	Rhomboïdale
Couleur	Incolore
Système cristallin	Rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
Paramètres de la maille hexagonale	a = 7.607(1) Å c = 9.879(1) Å
Volume	438.6(2) Å^3
Z	12
Coefficient d'absorption	20.701 mm^{-1}
Masse volumique	3.889 g/cm^3
Longueur d'onde	1.5418 Å
Dimensions du cristal	0.100*0.100*0.150 mm^3
Diffractomètre	CAD4 Enraf Nonius
Type de balayage	ω - 2θ
Largeur de balayage (°)	$0.80 + 0.35 tg\theta$
Domaine angulaire	23.55 à 27.16 °
Zigzag hkl	$0 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 0$, $-21 \leq l \leq 0$
Réflexions collectées	1111
Réflexions indépendantes	538 [R(int) = 0.0300]
Nombre des paramètres variables	68
Correction d'absorption	Psiscan
Max et min de transmission	0.9957 et 0.5878
Affinement par pleine matrice de moindres carrés basé sur F^2	
Facteurs de reliabilité [$I>2\sigma(I)$]	
$R_1 = \frac{\Sigma[\lvert F_O\rvert - \lvert F_C\rvert]}{\Sigma\lvert F_O\rvert} = 0.038$	$wR_2 = \frac{\left[\sum(w(F_O^2 - F_C^2)^2)\right]^{\frac{1}{2}}}{\left[\sum(w(F_O^2)^2)\right]^{\frac{1}{2}}} = 0.109$
Schéma de pondération calculé	
$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0500P)^2 + 113.40P]$ avec $P = (F_O^2 + 2F_C^2)/3$	
Coefficient d'extinction secondaire	0.00018(3)
Densité électronique résiduelle	$\Delta\rho_{Max} = 1.125$ et $\Delta\rho_{Min} = -1.166$ e.Å^{-3}

Après un séjour de 24 h dans le four, l'échantillon est refroidi par une trempe à la température ambiante. Des cristaux de forme Rhomboïdale sont libérés par lavage à l'eau bouillante. Un monocristal de taille suffisante a été choisi pour les mesures des intensités. Les paramètres de la maille ont été affinés à partir de 25 réflexions, déterminées au moyen de diffractomètre automatique à quatre cercles, et calculés à l'aide du programme CAD4-EXPRESS[6-7]. La largeur de balayage utilisée est égale à $(0.80 + 0.35tg\theta)°$. La réduction des données brutes a été effectuée à l'aide de la chaîne des programmes MolEN [8]. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de

polarisation. Une correction d'absorption empirique par psi-scan a été effectuée[9]. La structure a été résolue par la méthode de Patterson SHELXS-86[10] puis affinée par la méthode des moindres carrés SHELXL-93[11]. Les données radiocristallographiques, les conditions de la collecte ainsi que les résultats de l'affinement de la structure sont rassemblés dans le tableau II. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont donnés aux tableaux III et IV.

Tableau III : Positions atomiques ($x10^4$) et Uéq ($Å^2x10^4$) dans $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$

$$U_{éq} = \frac{1}{3}\sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j A_i A_j$$

Atome	x	y	z	Occ	Uéq
Y	6667	3333	3333	370(1)	310(2)
Al(1)	6667	3333	8333	1380(3)	20(2)
Al(2)	7792(2)	7792(2)	2500	4910(3)	50(1)
As	6552(1)	5141(1)	1817(1)	10000	120(1)
Na	6602(5)	5538(6)	3828(6)	10000	760(2)
O(1)	6419(5)	4646(5)	2710(3)	10000	240(1)
O(2)	7193(4)	6582(5)	1818(3)	10000	190(1)
O(3)	5268(4)	4657(4)	1457(4)	10000	170(1)
O(4)	7380(4)	4702(4)	1402(3)	10000	130(1)

Tableau IV : Facteurs d'agitation thermique anisotrope($x10^4$) pour $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$ dans l'expression:$Exp[-2\pi^2 \sum_i \sum_j \mathbf{U_{ij} h_i h_j a_i a_j^*}]$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y	340(3)	340(3)	240(3)	0	0	170(1)
Al(1)	30(2)	30(2)	10(3)	0	0	14(1)
Al(2)	63(2)	63(2)	34(3)	-2(5)	2(5)	33(2)
As	126(6)	130(6)	100(6)	-18(3)	11(3)	65(4)
Na	870(4)	1290(5)	500(3)	110(3)	20(3)	820(4)
O(1)	340(3)	310(3)	80(3)	0	40(2)	170(3)
O(2)	180(3)	160(3)	210(3)	-10(2)	20(2)	70(2)
O(3)	130(3)	160(3)	220(3)	-40(2)	-30(2)	80(2)
O(4)	130(3)	100(3)	150(2)	-10(2)	10(2)	50(2)

Les distances interatomiques et les angles de liaisons de la structure sont consignés au tableau V.

Tableau V : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaisons(°) dans $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$

As-O(4)	1.649(5)	As-O(2)	1.679(5)
As-O(1)	1.673(5)	As-O(3)	1.719(5)
Y-O(4)$1	2.251(6)	Y-O(4)$4	2.251(6)
Y-O(4)$2	2.251(6)	Y-O(4)	2.251(6)
Y-O(4)$3	2.251(6)	Y-O(4)$5	2.251(6)
Al(1)-O(3)$11	1.895(5)	Al(1)-O(3)	1.895(5)
Al(1)-O(3)$12	1.895(5)	Al(1)-O(3)$13	1.895(5)
Al(1)-O(3)$1	1.895(5)	Al(1)-O(3)$2	1.895(5)
Al(2)-O(1)	1.877(5)	Al(2)-O(2)$8	1.922(5)
Al(2)-O(1)$6	1.877(5)	Al(2)-O(3)$9	2.022(5)
Al(2)-O(2)$7	1.922(5)	Al(2)-O(3)$10	2.022(5)
Na-O(4)	2.323(8)	Na-O(1)$16	2.765(7)
Na-O(4)$4	2.401(8)	Na-O(1)$7	2.827(8)
Na-O(2)$6	2.493(7)	Na-O(2)$5	2.868(9)
Na-O(1)$6	2.519(8)	Na-O(2)$4	3.006(7)
O(4)$1-Ce-O(4)$2	96.5(2)	O(4)$1-Ce-O(4)$3	83.5(2)
O(1)$6-Al(2)-O(3)$10	90.7(2)	O(3)$11-Al(1)-O(3)$1	89.1(3)
O(1)$6-Al(2)-O(2)$8	99.4(2)	O(3)$11-Al(1)-O(3)$13	92.7(2)
O(4)-As-O(1)	114.0(3)	O(4)-As-O(2)	112.4(3)
O(1)-As-O(2)	104.7(3)	O(4)-As-O(3)	106.8(2)

Codes de symétrie

$1 -x+y+1, -x+1, z	$9 -x+5/3, -y+4/3, -z+1/3
$2 -y+1, x-y, z	$10 -y+4/3, -x+5/3; z+1/6
$3 -x+4/3, -y+2/3, -z+2/3	$11 y+1/3, x-1/3, -z+1/6
$4 y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3	$12 x-y+1/3, -y+2/3,-z+1/6
$5 x-y+1/3, x-1/3, -z+2/3	$13 -x+4/3, -x+y+2/3, -z +1/6
$6 y, x, -z+1/2	$14 x-y+2/3, x-2/3, -z+1/3
$7 x+1/3, x-y+2/3, z+1/6	$15 y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3
$8 x-y+2/3, x +1/3,-z+1/3	$16 -x+y+2/3, -x+4/3, z+1/3

B- Investigation par spectroscopie d'impédance

Les mesures électriques en courant alternatif sont réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance Hewlett Packard 4192A piloté par un ordinateur PC, muni d'une interface GPIB. Ce montage nous a permis de faire des mesures automatiques d'impédance complexe en fonction de la température et dans une gamme de fréquence comprise entre 5 Hz et 13 MHz. Les échantillons utilisés pour effectuer ces mesures se présentent sous forme de pastilles de masse volumique égale à 2.755 g/cm^3 et sont maintenus entre deux électrodes à contact électrique bloquant.

III- DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Au cours de notre étude du système Na_2O-Y_2O_3-Al_2O_3-As_2O_5, une phase constituée de cristaux transparents de forme Rhomboïdale a été isolée. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formule $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$. La structure (Fig. 1) peut être décrite comme étant une charpente anionique tridimensionnelle infinie $[Y_{0.22}Al_{3.78}(AsO_4)_6]_n^{6n-}$ délimitant des espaces interstitiels dans lesquels les cations Na^+ sont insérés. L'unité asymétrique de la charpente est formée par un groupement cluster Al_4O_{18}(trois octaèdres $Al(2)O_6$ partagent une arête avec un octaèdre central $Al(1)O_6$) et un octaèdre YO_6, liés à des tétraèdres AsO_4. Chaque tétraèdre AsO_4 partage deux atomes d'oxygène: O(2) et O(3), avec un premier Al_4O_{18} cluster et un oxygène, O(1), avec un deuxième cluster, le quatrième oxygène, O(4), est partagé avec l'octaèdre régulier $Y(O(4))_6$ de l'unité asymétrique. Les cations sodium Na^+ occupent totalement les sites (36f), avec un environnement irrégulier de huit atomes d'oxygène. Les distances interatomiques relatives aux polyèdres YO_6, AlO_6, AsO_4 et NaO_8 sont en accord avec celles rencontrées dans la bibliographie [12-13]. En plus le calcul des forces de valences de ces liaisons [14] aboutit aux valeurs Y(+3.153), Al(1)(+3.102), Al(2)(+2.881), As(+5.071) et Na(+0.949), voisines des charges formelles respectives de Y(+III), Al(1)(+III), Al(2)(+III), As(+V) et Na(+I). La substitution partielle des atomes de sodium, Na(1)(6b), par des atomes d'yttrium au sein de la charpente de $Na(1)Na(2)_5$<$Al(1)Al(2)_3(AsO_4)_6$-β [15] a été compensée d'une part par une augmentation du taux d'occupation des sites des atomes de sodium Na(2)(36f) de 0.83(2) à 1 et d'autre part par une diminution du taux d'occupation des sites octaédriques des atomes d'aluminium Al(1) et Al(2) respectivement, de 0.166 à 0.138 et de 0.5 à 0.491. Les atomes d'yttrium occupent partiellement les sites des atomes de sodium, Na(2)(6b), avec un taux d'occupation de l'ordre de 0.037.

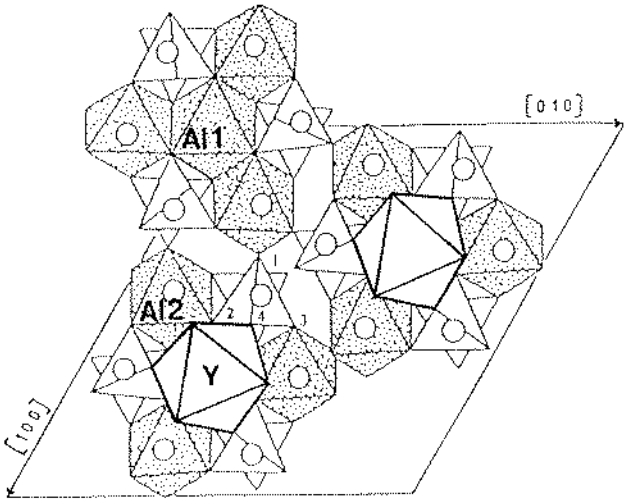

Figure 1 : Représentation partielle de la structure $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$, mettant en évidence l'arrangement des octaèdres MO_6 (M = Y ou Al) et des tétraèdres AsO_4, selon la direction c.

IV-RÉSULTATS ET ANALYSE QUALITATIVE DE LA CONDUCTIVITÉ CATIONIQUE

La figure 2, représente la variation du Log(σT) en fonction de l'inverse de la température et du taux de dopage x du matériau dopé $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$–$xNa_2O$. On remarque que dans le domaine étudié des températures, la conductivité σ vérifie la loi d'Arrhenius. D'après la figure 3, on constate une légère augmentation de l'énergie d'activation E_a avec le taux de dopage pour le matériau dopé $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$–$xNa_2O$. Cette légère croissance est probablement due au remplissage progressif des sites cationiques vacants, par les cations de sodium Na^+ excédentaires provenant de la dissociation de Na_2O, ce qui provoque une augmentation de la hauteur des barrières des puits de potentiel. En revanche on observe une diminution de σ_0 en fonction du taux de dopage x. Celle-ci peut être due à une décroissance, de la concentration en lacunes cationiques et de la fréquence de vibration des porteurs de charge, sous l'effet respectivement du remplissage et de l'encombrement stérique.

V- CONCLUSION

La structure de $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$ présente certaines similarités avec les phosphates de type Nasicon de formulation $Na_3M_2(PO_4)_3$ (M = Cr, Fe, Sc, In)[3], du fait de la présence d'une charpente tridimensionnelle formée par des tétraèdres XO_4(X = As, P) partageant des sommets oxygène avec des octaèdres MO_6, au sein de laquelle les cations Na^+ sont localisés, et la cristallisation dans le même groupe d'espace $R\bar{3}c$. Malgré ces similarités, les structures présentent une différence importante. En effet dans la structure des phosphates de type Nasicon, les octaèdres MO_6 sont isolés les uns des autres, alors que dans l'arséniate $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$, ils forment des clusters Al_4O_{18} par la mise en commun d'arêtes entre octaèdres $Al(2)O_6$ et octaèdres centraux $Al(1)O_6$. En plus le quatrième oxygène, O(4), du tétraèdre AsO_4 est partagé avec l'octaèdre régulier $Y(O(4))_6$, alors qu'il est libre et entoure le sodium Na(1) dans les arséniates isotypes de $Na_3Fe_2(AsO_4)_3$-II [15], ceci pourrait être à l'origine d'un abaissement de la conductivité cationique.

Le matériau $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$ a une charpente anionique tridimensionnelle infinie $[Y_{0.22}Al_{3.78}(AsO_4)_6]_n^{6n-}$ délimitant un espace interstitiel dans lequel les cations Na^+ sont distribués. L'atome d'yttrium (Y) et les deux atomes d'aluminium (Al(1) et Al(2)) de l'unité asymétrique, occupent des sites octaédriques différents avec des taux d'occupation respectifs (0.037; 0.138; 0.491). En revanche les cations sodium Na^+ occupent un seul site cristallographique. Il en résulte une conduction cationique dans l'espace interstitiel à travers des fenêtres, facilitée par les lacunes crées par les sites partiellement occupés(6b) (Désordre de Frenkel). Compte-tenu de la faible conductivité

ionique de ce matériau élaboré, associée à une énergie d'activation élevée (E_a = 0.93 eV.at^{-1} (x = 0 mol) = 0.97 eV.atm^{-1} (x = 0.05 mol) = 0.98 eV.at^{-1} (x = 0.15 mol) > 0.5 eV.at^{-1}), ce matériau ne peut pas être considéré comme un superconducteur cationique.

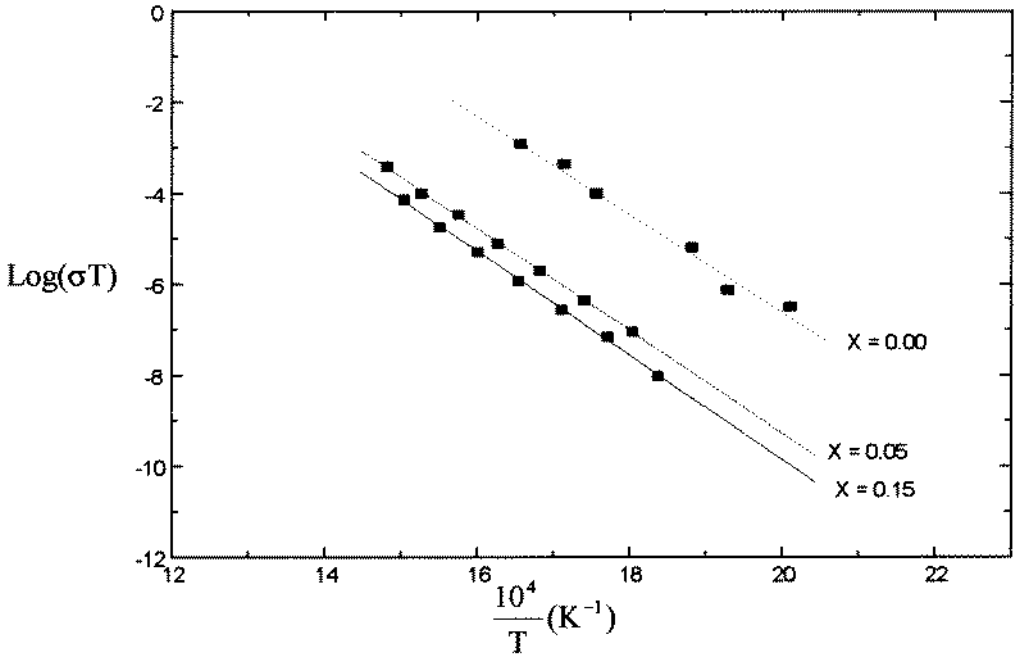

Figure 2: Variation de Log(σT) en fonction de l'inverse de la température et du taux de dopage du matériau dopé $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$–$xNa_2O$.

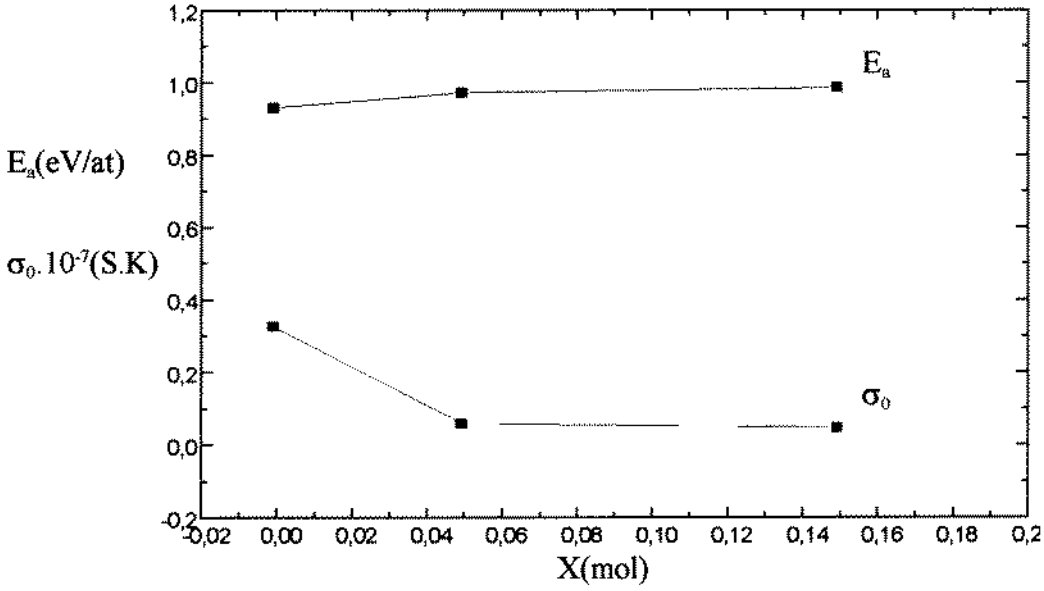

Figure 3: Variation de E_a et σ_0 en fonction du taux de dopage du matériau dopé $Na_3Y_{0.11}Al_{1.89}(AsO_4)_3$–$xNa_2O$.

REFERENCES

[1] H. -Y. P. Hong, *Mat. res. Bull.*,**1976**, *11*, 173.
[2] J. B. Goodenough, H. -Y. P. Hong et J. A. Kafalas, *Mat. res. Bull.*,**1976**, *11*, 203.
[3] H. -Y. P. Hong et S. R. Chim, *Mat. res. Bull.*, **1976**, *11*, 421.
[4] J-Z. Letho, P. Houenou et R. Eholif, *C. R. Acad. Sci. Paris.*,**1988**, *t.307*, *série II*, 1177-1179.
[6] A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.*,**1992**, *25*, 92-96.
[7] J. Macicek and A. Yordanov. *J. Appl. Cryst.*, **1992**, *25*, 324-325.
[8] C. K. Fair, "MolEN, An Interactive Intelligent system for Crystal Structure Analysis", Enraf-Nonius, Delft, Netherland, **1990**.
[9] A. C. T. North, D. C. Philips and F. S. Mathews, *Acta Cryst.*, **1968**, *A24*, 351-359.
[10] G. M. Sheldrick - "SHELXS-86" Program for the solution of crystal structures Univ. of Gottingen, Federal Republic of Germany, **1990**.
[11] G. M. Sheldrick - "SHELXL-93" Program for crystal structure determination Univ. of Gottingen, Federal Republic of Germany, **1993**.
[12] W. Belam, A. Driss et T. Jouini, *Acta Cryst.*, **1997**, *C53*, 5-7.
[13] A. Hamady, M. F. Zid et T. Jouini, *J. Solid State Chem.*, **1994**, *113*, 120-124.
[14] I. D. Brown et D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **1985**, *B41*, 244-247.
[15] C. Masquelier, F. d'Yvoire et G. Collin, *J. Solid State Chem.*, **1995**, *118*, 33-42.