

Etude Cristallographique et Magnétique de la Solution Solide $\text{Fe}_{2-2x}\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}_x\text{O}_4$

CATHERINE DJEGA-MARIADASSOU, FRANÇOISE BASILE ET PAUL POIX

E.R.83 du C.N.R.S., Université de Paris XI, Laboratoire de Chimie Minérale, Bâtiment 420, Centre Scientifique d'Orsay, 91405 Orsay, France

Received February 11, 1974

Les mesures cristallographiques et magnétiques sur les ferrites $\text{Fe}_{2-2x}\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ donnent une forte concentration de Fe^{3+} en site *A* mais ne permettent pas de lever complètement l'indétermination quant aux proportions relatives de Ni^{2+} et Sn^{4+} dans ce site. Le concentration en ions Ni^{2+} en *B* ne peut excéder 1.26 ce qui limite la substitution à $x = 0.37$.

Les coefficients α , β déduits des mesures de susceptibilité donnent une évolution des courbes d'aimantation du type *Q* pour Fe_2NiO_4 vers le type *P* pour $x \geq 0.1$ conforme à l'évolution expérimentale. Du signe et de la valeur de n , α , β nous avons déduit la nature des interactions entre les ions magnétiques.

Crystallographic and magnetic measurements made on $\text{Fe}_{2-2x}\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ferrites indicate a large proportion of the Fe^{3+} ions are on *A* sites but do not specify what are the respective amounts of Ni^{2+} and Sn^{4+} on the *A* sites. The concentration of Ni^{2+} on *B* sites cannot be greater than 1.26, and thus the rate of substitution is limited by $x = 0.37$.

As shown by the values of α and β determined from magnetic measurements, the magnetization curves transform from *Q* type for Fe_2NiO_4 to *P* type for $x \geq 0.1$. The nature of interactions between magnetic ions has been deduced from sign and values of n , α , β .

Poursuivant nos travaux sur les solutions solides à structure spinelle $(1-x)\text{MeFe}_2\text{O}_4 + x\text{Me}_2\text{SnO}_4$, nous avons entrepris la préparation de composés dans lesquels le cation *Me* est le nickel en vue d'examiner leurs propriétés cristallographiques et magnétiques. Bien que l'oxyde mixte Ni_2SnO_4 n'ait jamais été isolé, on peut raisonnablement espérer de le stabiliser dans le ferrite de nickel de la même manière que Fe_2SnO_4 peut être stabilisé dans la magnétite (1, 2).

I. Méthode de Préparation

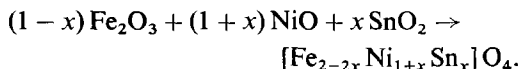
Les matériaux nécessaires à l'élaboration de nos composés ont été obtenus de la manière suivante.

NiO : par décomposition à l'air à 1000°C pendant 12 hr de l'hydroxycarbonate de nickel;

Fe_2O_3 : par décomposition à l'air vers 750°C de l'oxalate ferreux;

SnO_2 : par attaque de l'étain métallique par une solution d'acide nitrique au demi. Le précipité obtenu est ensuite calciné à 1000°C à l'air.

Les oxydes ainsi préparés sont mélangés en proportion calculée d'après le schéma réactionnel:



Les mélanges placés en nacelle de platine sont recuits à l'air une première fois à 1200°C .

pendant 48 hr. Ils sont homogénéisés puis recuits à 1300°C pendant 24 hr et subissent ensuite soit un refroidissement lent (1°/min), soit une trempe à l'eau. Un contrôle par pesée n'a révélé aucune variation de poids au cours de la réaction.

II. Etude Cristallographique

Les déterminations de paramètres et les mesures d'intensité de raies ont été faites sur un diffractomètre enregistreur Philips.

Nous avons choisi le rayonnement $K\alpha$ du cobalt ($\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$) qui, par le phénomène de dispersion anormale, permet d'obtenir une différence de 25% entre les facteurs de diffusion du nickel et du fer.

Les paramètres cristallins sont définis par référence à un échantillon de germanium ($a = 5.6575 \text{ \AA}$).

Les intensités de raies obtenues par planimétrie des enregistrements X permettent de préciser la position des cations dans la maille en déterminant, au moyen d'un programme que nous avons mis au point, la valeur minimum du facteur R défini par

$$\frac{\sum |\sum I_{\text{obsd}} - \sum k I_{\text{calcul}}|}{\sum I_{\text{obsd}}}$$

(a) Paramètres Cristallins

Que les produits soient trempés ou non, les phases obtenues pour $x \leq 0.37$ sont cubiques et exemptes d'impuretés. Le Tableau I donne les résultats expérimentaux.

Nous avons constaté que les paramètres des produits trempés ou refroidis lentement étaient identiques aux erreurs expérimentales près et la variation $a = f(x)$ sensiblement linéaire.

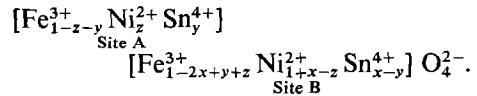
TABLEAU I

x	Paramètres en \AA	Phases observées
0	8.337	Spinelle
0.1	8.356	Spinelle
0.2	8.375	Spinelle
0.3	8.395	Spinelle
0.4 et plus	8.408	Spinelle + SnO_2 + NiO

(b) Intensité de Raies

Précisons tout d'abord que dans le cas des oxydes mixtes qui nous intéressent, les mesures d'intensité de raies ne peuvent donner qu'une relation linéaire entre les concentrations des cations présents.

En effet, pour un ternaire de composition x , la distribution des ions dans chacun des sites cristallographiques de la structure spinelle s'écrit :



L'expression du facteur de structure d'un plan pour lequel seuls les ions en position tétraédrique contribuent à la diffraction

$$F_{hkl_A} = z f_{\text{Ni}^{2+}} + y f_{\text{Sn}^{4+}} + (1 - y - z) f_{\text{Fe}^{3+}}$$

(où $f_{\text{Ni}^{2+}}$, $f_{\text{Sn}^{4+}}$, $f_{\text{Fe}^{3+}}$ sont les facteurs de diffusion des ions Ni^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+}), montre bien que, ne disposant que d'une seule équation pour deux inconnues y et z , il subsiste toujours une indétermination.

Nous avons choisi l'exemple du composé $x = 0.3$ qui, présentant un taux de substitution maximum, est susceptible de donner le maximum d'informations du point de vue cristallographique.

Le facteur de confiance R (Fig. 1) est minimum (6%) pour toute combinaison y , z qui vérifie l'équation

$$y = -0.2z + 0.04 \quad (1)$$

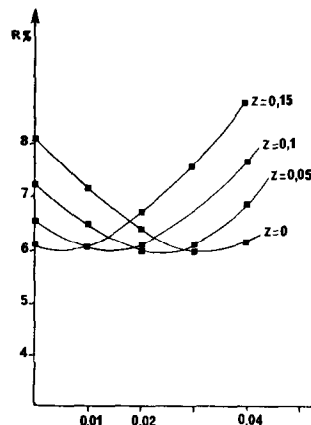


FIG. 1. Evolution du facteur d'accord R en fonction de y , concentration de Sn^{4+} en site A, et de z , concentration de Ni^{2+} en site A.

TABLEAU II

hkl	I_{obsd}	I_{calcd}
1 1 1	Non mesurée	54
2 2 0	54.4	52.3
3 1 1	Non mesurée	261
2 2 2	33	33
4 0 0	75.3	76.4
3 3 1	7.4	7.5
4 2 2	16.7	16.2
5 1 1 } 3 3 3 }	75.9	78
4 4 0	100	108
5 3 1	8.9	8.5
6 2 0	5.6	5.7
5 3 3	29.6	24
6 2 2	15.7	15
4 4 4	13.5	12.8
7 1 1 } 5 5 1 }	5.5	5
6 4 2	8.7	7.6
7 3 1 } 5 5 3 }	48.5	47.2
8 0 0	20	22
8 2 2 } 6 6 0 }	6.7	5.7
7 5 1 } 5 5 5 }	47.9	45.3
6 6 2	15.4	14.3
8 4 2	41.8	45.2

avec un paramètre de position de l'oxygène u de 0.380 ± 0.02 (l'origine de maille est prise sur un site tétraédrique) et un facteur de Debye B de 0.7.

La relation (1) indique clairement que le site A contient des ions autres que les ions Fe^{3+} mais en faible proportion.

Le Tableau II donne un exemple des résultats obtenus pour $z = 0.02$ et $y = 0.036$. Par ailleurs, la distance métal-oxygène en coordinence 4 calculée d'après la valeur du paramètre:

$$[\text{Me} - \text{O}]_4 = 1.89 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

est très proche de celle caractérisant l'ion Fe^{3+} en même coordinence (3)

$$[\text{Fe}^{3+} - \text{O}]_4 = 1.858 \text{ \AA}$$

Ce fait confirme que le site A contient une forte proportion d'ions Fe^{3+} .

L'étude magnétique devrait préciser ces résultats cristallographiques.

III. Etude Magnétique

Les températures de Curie ont été mesurées sur un appareil de translation, les coefficients de champ moléculaire l'ont été par la méthode de Faraday au moyen d'une balance de torsion, tandis que les mesures d'aimantation ont été réalisées sur un magnétomètre vibrant de type Foner. Nos étalons de mesure sont $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\chi_{\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 28940.10^{-6}$ à 20°C) et le nickel métallique ($\sigma_{\text{Ni}}(20^\circ\text{C}) = 55$ u.e.m.c.g.s./g).

(a) Mesure des Points de Curie

Quel que soit le traitement thermique subi par les échantillons, la température de Curie θ_c varie linéairement de 583°C pour Fe_2NiO_4 à 340°C ce qui confirme la limite de substitution fixée d'après les mesures de paramètres à $x = 0.37$ (Fig. 2).

(b) Aimantation à Saturation

L'aimantation à saturation σ_∞ a été obtenue pour chaque composé par l'étude de la variation de σ en fonction de l'inverse du champ qui permet une extrapolation à champ infini des valeurs mesurées à des

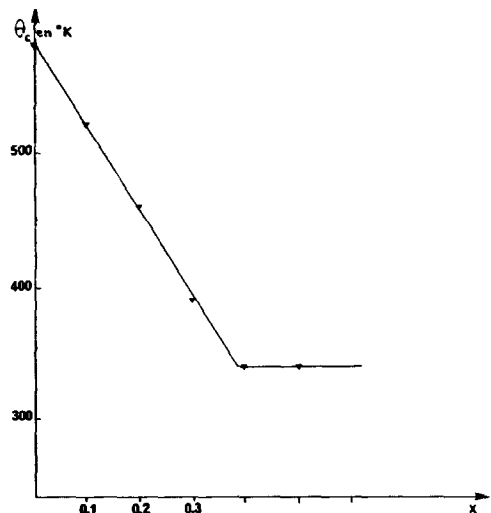


FIG. 2. Evolution du point de Curie en fonction de x dans la solution solide $\text{Fe}_{2-2x}\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}_x\text{O}_4$.

températures comprises entre 4 K et l'ambiante.

Dans tous les cas, nous avons eu affaire à des produits saturés dès 10000 G et les valeurs observées étaient insensibles au traitement thermique des échantillons.

Si la courbe d'aimantation σ_T^∞ est, selon la théorie de Néel (4), du type *Q* pour Fe_2NiO_4 , elle est de type *P* pour les autres échantillons (Fig. 3). L'aimantation mesurée est donnée par:

$$\sigma_{\text{exp}} = |m_B - m_A|$$

Pour les composés où $0.1 \leq x \leq 0.3$ l'aimantation est de signe positif par continuité avec Fe_2NiO_4 où de toute évidence $m_B > m_A$.

Dans le Tableau III sont rassemblées les valeurs expérimentales.

Le moment à saturation observé pour Fe_2NiO_4 est en bon accord avec les résultats bibliographiques puisque Wickham *et al.* (5) donnent $2.13 \mu_B$ tandis que Gorter (6) propose $2.29 \mu_B$. Cette dernière valeur, plus élevée, pourrait s'expliquer par une légère inversion du nickel ou par la formation d'une solution

TABLEAU III

x	σ_0^∞	θ_c en °K
0	2.150	856
0.1	1.430	797
0.2	0.793	733
0.3	0.178	663

solide entre Fe_2NiO_4 et Fe_3O_4 avec rejet de NiO.

Les auteurs s'accordent pour admettre que l'organisation des spins est colinéaire (18), il s'ensuit que la valeur de $2.15 \mu_B$ est obligatoirement la valeur maximum que peut prendre le moment de l'ion Ni^{2+} en site B et c'est résultat que nous adopterons dans la suite de ce travail.

Pour le choix du moment de l'ion Ni^{2+} en A, nous devons faire appel aux données bibliographiques. En se référant aux résultats observés sur NiRh_2O_4 (8), NiAl_2O_4 (9) ou à la valeur de $3 \mu_B$ adoptée par Smart (10) pour le système $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{NiO}_4$, la valeur probable du

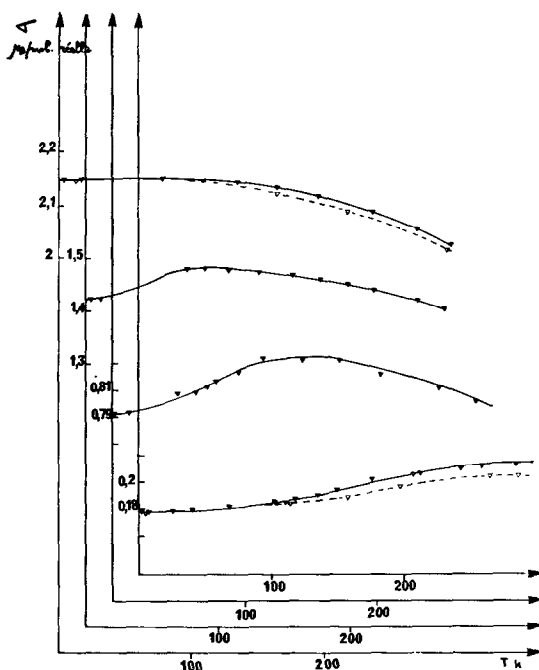


FIG. 3. Evolution des courbes de variation thermique de l'aimantation pour des valeurs de x de 0, 0.1, 0.2 et 0.3. \blacktriangledown courbe expérimentale; ∇ courbe retracée.

TABLEAU IV

x	$y = 0$	$z = 0$
	$z = [\text{Ni}^{2+}]_A$	$y = [\text{Sn}^{4+}]_A$
0	0	0
0.1	0.014	0.006
0.2	0.046	0.021
0.3	0.082	0.038

moment de Ni^{2+} en A se situe entre 3 et 3.6. Nous avons finalement adopté la valeur de 3.2 μ_B proposée par Blasse dans l'étude de $\text{Fe}_{2-r}\text{NiV}_r\text{O}_4$ (8).

En essayant maintenant de déduire des moments à saturation les distributions probables pour les divers échantillons, nous constatons qu'il subsiste cette fois encore une indétermination analogue à celle observée par cristallographie.

Dans l'expression du moment :

$$\sigma_{\text{exp}} = 10y + 4.65z + 2.15 - 7.85x \quad (2)$$

on a, en effet, deux inconnues z et y .

Les mesures magnétiques permettent toutefois de donner à y et z de nouvelles limites correspondant respectivement au cas où $z = 0$ et $y = 0$ (Tableau IV).

Si nous comparons dans le cas du composé $x = 0.3$ les limites fixées par les relations (1) et (2), nous constatons que les mesures magnétiques apportent une précision supplémentaire en imposant à z une valeur maximum plus faible que les mesures cristallographiques. Le taux d'étain admis est le même dans les deux cas. Par conséquent, les combinaisons y, z possibles sont celles données par la relation (2) et nous avons retenu pour $x = 0.3$ les valeurs moyennes de $y = 0.02$ et $z = 0.04$.

Nous donnons dans le Tableau V les répartitions moyennes probables pour les divers composés.

(c) Détermination des Coefficients de Champ Moléculaire

Les distributions ayant été atteintes par l'étude précédente, il nous faut maintenant déterminer les coefficients de champ moléculaire, soit à partir des données du paramagnétisme, soit à partir des résultats du ferrimagnétisme.

Résultats du paramagnétisme. Comme nous pouvions déjà le présumer, puisqu'aucune modification des propriétés n'apparaît selon le traitement thermique, les courbes $1/\chi = f(T)$ sont parfaitement réversibles depuis la température d'ordre magnétique jusqu'à 1350 K. La Fig. 4 donne l'évolution de $1/\chi$ (où χ est exprimé en u.e.m./mole g) en fonction de T pour les différents échantillons. Ces courbes obéissent à la loi définie par Néel pour les composés ferrimagnétiques (4).

$$1/\chi = 1/\chi_0 + T/C - \sigma/(T - \theta).$$

Dans le cas présent, leur allure générale appelle quelques remarques. La loi de Néel n'est valable qu'à partir d'une température éloignée de la zone de fluctuations de champ moléculaire. Or, à $T = \theta_c + 100^\circ\text{C}$, nous sommes déjà pratiquement dans la partie linéaire des courbes $1/\chi = f(T)$. Pour atteindre les valeurs de σ et θ nous avons dû utiliser des points pris à des températures inférieures.

D'autre part, la partie linéaire des courbes est peu étendue du fait de la valeur élevée des points de Curie et leur pente conduit à une estimation de C constante de Curie globale supérieure à la valeur théorique.

Blasse (8) a observé un fait semblable dans le système $\text{NiV}_r\text{Fe}_{2-r}\text{O}_4$ qu'il a interprété

TABLEAU V

$\sigma\mu_B$	x	$[\text{Fe}^{3+}]_A$	$z = [\text{Ni}^{2+}]_A$	$y = [\text{Sn}^{4+}]_A$
2.15	0	1	0	0
1.43	0.1	0.99	0.007	0.003
0.793	0.2	0.966	0.024	0.01
0.178	0.3	0.94	0.04	0.02

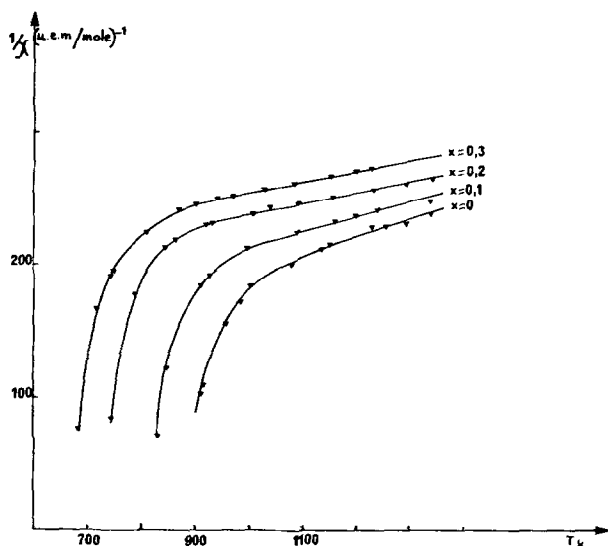


FIG. 4. Evolution de l'inverse de la susceptibilité avec la température pour divers termes de la solution solide $\text{Fe}_{2-2x}\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}_x\text{O}_4$.

d'après Néel (12) par une variation du champ moléculaire avec la température. Cependant, cette variation du champ moléculaire avec la température n'est invoquée que dans certains cas pour interpréter les courbes de paramagnétisme. Pour notre part, dans l'étude du système $\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ les constantes de Curie théoriques donnaient un accord satisfaisant avec les courbes expérimentales. Nous avons préféré utiliser ici encore la constante de Curie calculée qui nous permet de rendre compte qualitativement de la nature des interactions et de leur évolution dans la solution solide.

La constante de Curie globale C a été calculée pour chaque composition en utilisant une constante de Curie de 4.375 pour Fe^{3+} et de 1.155 pour Ni^{2+} en B cette valeur étant déduite de celle du moment de Ni^{2+} en B $2.15 \mu_B$. La très légère inversion en Ni^{2+}

constatée dans tous les cas n'entraîne qu'une modification insignifiante de C et nous n'en avons pas tenu compte dans nos calculs.

C ainsi fixé, nous avons calculé à l'aide du programme de minimisation Minuit (19) les valeurs de $1/\chi_0$, σ et θ pour chaque valeur de x . Le Tableau VI donne ces divers coefficients.

Soit C_A la constante de Curie calculée avec la simplification mentionnée plus haut relative au site A , C_B celle relative au site B . Les proportions d'ions dans chaque site $\lambda = C_A/C$ et $\mu = C_B/C$ permettent à partir des valeurs de $1/\chi_0$, σ et θ d'atteindre les coefficients α , β , et n de champ moléculaire.

Le Tableau VII rassemble les résultats relatifs aux différents échantillons.

Nous constatons que l'évolution des coefficients de champ moléculaire α et β pour la solution négative fait passer le point représentatif dans le diagramme (α, β) de

TABLEAU VI

x	C	$1/\chi_0$	σ	θ	θ_p
0	9.90	109	3168	896	912
0.1	9.14	109	1040	867	873
0.2	8.38	121	712	772	776
0.3	7.62	120	852	688	692

TABLEAU VII

x	Solution négative				Solution positive			
	α	β	n	Type de courbe d'aimantation	α	β	n	Type de courbe d'aimantation
0	-0.173	-0.03	204	Q	0.230	-0.356	196	N
0.1	-0.133	-0.016	205	P	0.086	-0.216	203	N
0.2	-0.240	-0.030	213	P	-0.07	-0.206	214	N
0.3	-0.316	+0.06	208	P	-0.131	-0.153	213	Q

Néel (4) du domaine Q pour $x=0$ vers le domaine P pour $0.1 \leq x \leq 0.3$, ce qui est tout à fait conforme à l'évolution expérimentale des courbes d'aimantation. La solution négative est donc la solution retenue.

Pour le ferrite de Nickel, nos valeurs sont proches de celles obtenues par Néel en utilisant la constante de Curie théorique (13) mais s'écartent de celles de Claverie (14) qui corrige les coefficients de champ moléculaire de l'effet de la température.

Courbes de ferrimagnétisme. Les valeurs de α , β (solution négative) indiquées dans le Tableau VII permettent grâce à une méthode calquée sur celle de Rado et Follen (7) et précédemment décrite (17) de retrouver avec une bonne précision l'évolution thermique de l'aimantation spontanée dans un domaine de température situé entre 4 K et l'ambiante malgré l'approximation importante qui consiste à remplacer les ions Ni^{2+} par leur équivalent magnétique en Fe^{3+} .

La Fig. 3 donne un exemple de courbe $\sigma=f(T)$ retracée dans le cas du composé $x=0$ avec $\alpha=-0.27$, $\beta=0$ et du composé $x=0.3$ avec $\alpha=-0.200$ et $\beta=-0.10$.

Ce résultat tend à indiquer que les approximations que nous avons dû faire pour déterminer l'équation des courbes $1/\chi=f(T)$ sont suffisantes pour décrire phénoménologiquement les résultats expérimentaux.

IV. Discussion et Conclusion

La substitution de $2x \text{Fe}^{3+}$ par $x \text{Sn}^{4+} + x \text{Ni}^{2+}$ se fait préférentiellement en site B

avec une légère inversion à la fois en Ni^{2+} et Sn^{4+} dans le site A .

Elle est limitée à $x=0.37$, la concentration en Ni^{2+} des sites A restant très faible. Théoriquement, en supposant une préférence marquée des ions Ni^{2+} pour le site B , nous pouvions nous attendre à une substitution allant jusqu'à $x=0.5$ avec la répartition approximative $[\text{Fe}^{3+}] [\text{Ni}_{1.5}^{2+}\text{Sn}_{0.5}^{4+}]\text{O}_4^-$. Or la substitution se bloque au delà d'une concentration $[\text{Ni}^{2+}]_B$ de 1.26 et nous constatons que de $x=0$ à $x=0.3$, $[\text{Ni}^{2+}]_B$ évolue peu passant de 1 à 1.26.

Nous avons observé un phénomène semblable dans la solution solide $\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ où la concentration des ions $2+$ en B restait voisine de 1. Le site A admettant une concentration en Me^{2+} plus importante, la solution solide s'étendait plus loin.

L'étude des propriétés paramagnétiques des composés apporte des renseignements sur les interactions magnétiques entre les ions porteurs.

α de signe négatif révèle des interactions négatives entre les ions du site A . La quantité d'ions Ni^{2+} est négligeable si bien que seuls les ions Fe^{3+} sont responsables des interactions magnétiques en A . Leur concentration évolue peu avec x , en accord avec la variation assez faible de α . Les interactions $F_A^{3+}-F_A^{3+}$ sont négatives et de force moyenne.

Le coefficient n indique des interactions $A-B$ fortes et négatives. Seules les interactions $F_A^{3+}-F_B^{3+}$ et $F_A^{3+}-\text{Ni}_B^{2+}$ sont à considérer, les autres étant en proportion infime.

Morel (15) a déduit de mesures de champ

interne par effet Mössbauer effectuées sur Fe_2NiO_4 que les interactions $\text{Fe}_A^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$ sont négatives et fortes et $\text{Fe}_A^{3+}-\text{Ni}_B^{2+}$ négatives. Ce résultat s'accorde avec nos observations.

Dans le site B , nous avons trois types d'interactions en proportions importantes. Les interactions $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}-\text{Ni}^{2+}$. Or les interactions $\text{Ni}^{2+}-\text{Ni}^{2+}$ en B sont pratiquement nulles, ce résultat étant issu des mesures de susceptibilité sur Ni_2GeO_4 montre un point de Néel à 16 K (11). D'autre part, l'étude du composé Ba_2UFeO_6 avait montré des interactions $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$ fortement négatives (16). Morel (15) en se basant sur l'étude Mössbauer de NiFe_2O_4 donne également des interactions $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$ négatives et conclue à des interactions $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Ni}_B^{2+}$ positives fortes.

Notre conclusion est la même ici puisque β restant voisin de zéro, quel que soit x , sa valeur s'explique en supposant en B des interactions $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}$ de signe contraire.

Références

1. C. DJEGA, F. BASILE, ET P. POIX, *Ann. Chim.* **8**, 15-20 (1973).
2. F. BASILE, C. DJEGA, ET P. POIX, *Mat. Res. Bull.* **8**, 619-626 (1973).
3. P. POIX, *Bull. Soc. Chim.* 1085 (1965).
4. L. NÉEL, *Ann. Phys.* **3**, 137 (1948).
5. D. G. WICKHAM, E. R. WHIPPLE, ET E. G. LARSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 217 (1960).
6. E. W. GORTER, Thèse University of Leyden (1954).
7. G. T. RADO ET V. J. FOLEN, *J. Appl. Phys.* **31**, 62 (1960).
8. G. BLASSE, *Philips Res. Repts. Suppl.*, No. 3 (1964).
9. S. GREENWALD, S. J. PICKART, AND F. H. GRANNIS, *J. Chem. Phys.* **22**, 1597-1600 (1954).
10. J. SMART, *Phys. Rev.* **94**, 847-850 (1954).
11. G. BLASSE ET J. F. FAST, *Philips Res. Repts.* **18**, 393 (1963).
12. L. NÉEL, *J. Phys. Radium* **12**, 258 (1951).
13. L. NÉEL ET P. BROCHET, *C. R. Acad. Sci.* **230**, 280 (1950).
14. J. CLAVERIE ET R. GEORGES, *Mat. Res. Bull.* **8**, 283-292 (1973).
15. J. P. MOREL, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 629-634 (1967).
16. J. C. BERNIER, J. C. GRENET, ET P. POIX, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1819-1825 (1972).
17. F. BASILE, C. DJEGA, ET P. POIX, à paraître (*J.P.C.S.*) **35**, 1062-1072 (1974).
18. G. A. SAWATZKY, F. VAN DER WOUDE, AND A. H. MORRISH, *Phys. Rev.* **187**, 749 (1969).
19. Programme MINUIT, Bibliothèque Calcul Orsay.