

Etudes structurales de composés de type cémentite: Effet de l'hydrogène sur Fe₃C suivi par diffraction neutronique. Spectrométrie Mössbauer sur FeCo₂B et Co₃B dopés au ⁵⁷Fe

D. FRUCHART

*Laboratoire de Cristallographie du CNRS,
166 X, 38042 Grenoble Cédex, France*

P. CHAUDOUET, R. FRUCHART, A. ROUAULT, ET J. P. SENATEUR

E.R. 155 du CNRS—ENSIEG, B.P. 46, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Received August 1, 1983, and in revised form October 6, 1983

Accurate neutron diffractograms obtained using Fe₃C powdered samples have been recorded using position sensitive detectors. The structure parameters have been determined in the 20–650°C range both *in vacuo* and in hydrogen atmosphere. No significant location of hydrogen atoms in the cell could be detected before the complete decomposition of Fe₃C, which is considerably enhanced by H₂ gas and is accompanied by an initial loss of carbon (<5%). The magnetic diffraction peaks correspond to ferromagnetic moments directed along the y axis: $M(4c) \approx M(8f) = 1.8 \pm 0.1 \mu_B$ (extrapolated). Such a value agrees reasonably well with those obtained from Mössbauer data. Comparison with the isomorphous borides or Fe-substituted Co₃X compounds indicates that a rigid band model is inadequate to describe the electronic scheme of Fe in cementite and related compounds. Analysis of the stability of M₃X cementite-type structured materials reveals the major role of M(d)–X(p) hybridization.

I. Introduction

La structure de la cémentite retient notre intérêt à plusieurs titres. Les composés cristallisant dans cette structure de symétrie orthorhombique *Pnma* sont à la fois peu nombreux et très divers. On connaît quelques carbures Co₃C, Fe₃C, Mn₃C (1), et Cr₃C composé récemment synthétisé sous très haute pression (2), quelques borures Ni₃B, Co₃B, Pd₃B (1), un siliciure Pd₃Si (1), et un phosphure Pd₃P (1).

L'existence de Fe₃C et Ni₃B et par ailleurs l'instabilité de Fe₃B obtenu par hypertrempe (3) et l'inexistence de Ni₃C mettent en relief des conditions très critiques de stabilité.

La structure de la cémentite est observée également avec un certain nombre de phases intermétalliques telles que Al₃Ni (1) et des composés de terres rares Ln₃Ni, Ln₃Co (1). L'absence de composés Ln₃Fe constitue un autre point de réflexion concernant les conditions de stabilité. Récemment ont été synthétisés de nouveaux sulfures isomorphes de la cémentite tels que S₃UCr (4). Comparativement le soufre et l'uranium occupent respectivement les sites du fer et du carbone tandis que le chrome s'insère dans le site 4a du groupe *Pnma*, non occupé dans la cémentite. Il nous a paru intéressant d'examiner la possibilité d'insertion de l'hydrogène dans le site 4a de Fe₃C, alors que l'on connaît les pro-

TABLEAU I

Composé	Température de Curie T(K)	Aimantation par formule M_3X (μ_B)	
		290 K	4,2 K
Fe ₃ C	487	4,81	5,63
Fe ₃ B ^a	897	5,7	6,0
FeCo ₂ B	931	4,34	4,49
Fe _{0,05} Co _{2,91} B	769	3,17	3,33
Co ₃ B ^b	747	—	3,35

^a Valeur extrapolée à partir de la solution solide Fe₃C_{1-x}B_x (5).

^b Valeur extrapolée à 0 K, H^∞ (6).

priétés catalytiques d'hydrogénation du composé isomorphe Ni₃B. Nous avons utilisé les hautes performances du multicompteur neutronique D_{1b} de l'Institut Laue Langevin pour étudier à différentes températures l'action de l'hydrogène sur la cémentite. La diffraction neutronique permettait par ailleurs une étude magnétique: la détermination des moments du fer sur les deux sites cristallographiques 4c (Fe_I) et 8d (Fe_{II}), permettait aussi de comprendre pourquoi le spectre Mössbauer de la cémentite est un spectre simple à 6 raies. Rappelons qu'une légère différenciation des deux sites se dessine dans le spectre Mössbauer de Fe₃Co_{0,44}B_{0,56} (5); elle apparaît clairement sur le spectre de Fe₃B orthorhombique récemment obtenu en faible quantité dans un alliage hypereffort Fe-B (3).

L'étude Mössbauer des composés stables FeCo₂B et Co₃B dopé en ⁵⁷Fe apporte une vue particulièrement intéressante sur l'évolution de la structure électronique du fer dans toute la solution solide.

II. Préparation des échantillons, propriétés structurales et magnétiques

La cémentite de synthèse a été obtenue à 550°C par carburation d'oxydes de fer sous

un mélange CO + H₂. C'est une poudre très fine, grise, sans carbone libre et qui parfois s'enflamme spontanément à l'air en raison de l'hydrogène absorbé. Les composés Co₂FeB et Co₃B dopé à 3% en ⁵⁷Fe ont été obtenus à partir des éléments en poudre, par diffusion dans l'état solide à 750°C.

Les caractéristiques magnétiques des échantillons ont été mesurées sous un champ de 2,66T (Tableau I). La structure de la cémentite pure a fait l'objet de plusieurs déterminations par diffraction X, sur poudre à défaut de monocristal (7-11). L'étude de Fasiska *et coll.* effectuée sur un monocristal stabilisé par le manganèse est évidemment la plus précise (12). La diffraction neutronique est toutefois mieux adaptée à la détermination de la position du carbone (13). Les résultats obtenus dans nos expériences avec le multicompteur D1b sont en excellent accord avec ceux de Fasiska (Tableau II). A titre de comparaison, le tableau III rassemble les valeurs des paramètres de maille des phases M_3X analysées dans cette étude.

III. Action de l'hydrogène sur Fe₃C

Deux échantillons de poudre de Fe₃C, de l'ordre de 8 g ont été placés en tube de silice, le premier vide d'air, le second en

TABLEAU II

COMPARAISON DES PARAMÈTRES ATOMIQUES OBTENUS PAR RAYONS X SUR MONOCRISTAL STABILISÉ PAR LE MANGANÈSE (12), ET DÉDUITS DES ÉTUDES NEUTRONIQUES SUR POUDRE

	Monocristal RX (19°C)		Poudre-neutrons (225°C)	
Fe _{II} (8d)	X = 0,1816(3)	$\beta_{11} = 0,0010$	X = 0,1834(7)	B = 0,43(2)
	Y = 0,0666(1)	$\beta_{22} = 0,0027$	Y = 0,0689(7)	
	Z = 0,3374(2)	$\beta_{33} = 0,0048$	Z = 0,3344(8)	
Fe _I (4c)	X = 0,0367(4)	$\beta_{11} = 0,0027$	X = 0,0388(11)	B = 1,0(3)
	Y = 0,25	$\beta_{22} = 0,0026$	Y = 0,25	
	Z = 0,8402(2)	$\beta_{33} = 0,0054$	Z = 0,8422(16)	
C (4c)	X = 0,877(3)	$\beta_{11} = 0,035$	X = 0,8764(22)	B = 0,9(2)
	Y = 0,25	$\beta_{22} = 0,005$	Y = 0,25	
	Z = 0,444(2)	$\beta_{33} = 0,022$	Z = 0,4426(17)	

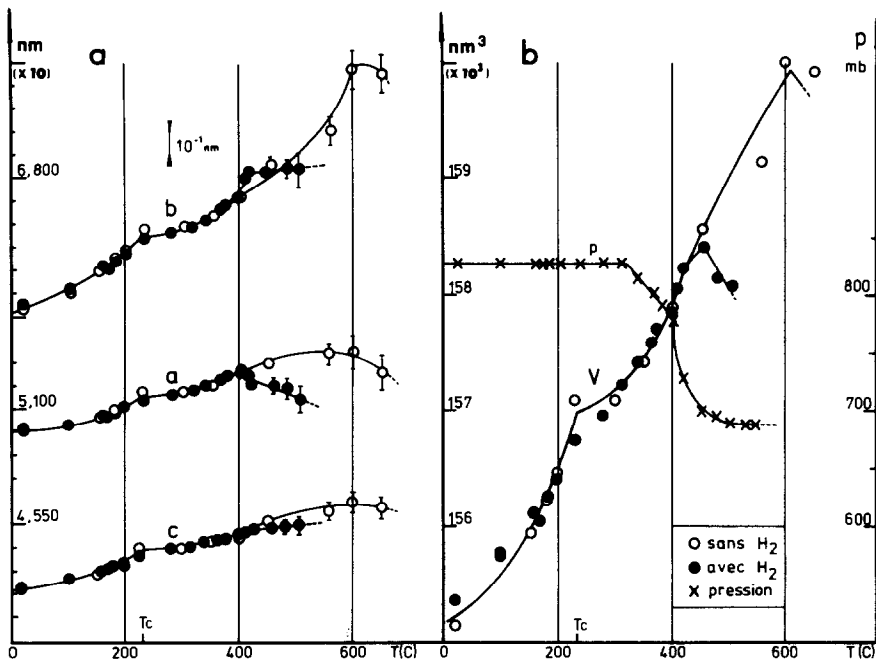


FIG. 1. (a) Evolution thermique des paramètres de la maille: sous vide (cercles vides), sous H_2 (cercles pleins). (b) Evolution du volume de la maille dans les mêmes conditions (○ et ●). Les croix représentent l'évolution de la pression de l'hydrogène lors de la seconde expérience.

communication avec un volume d'hydrogène de l'ordre du litre. Les diffractogrammes neutroniques obtenus à températures croissantes ont permis de préciser la variation thermique des paramètres cristallins. Un changement de pente souligne vers 210°C le point de Curie de la cémentite (Figs. 1a et b).

La décomposition de la cémentite intervient sous vide vers 640°C. Par contre, sous hydrogène, la pression décroît légèrement à partir de 350°C avec formation de CH_4 (14). La décroissance de pression s'accroît très fortement vers 400°C, puis s'arrête en marquant la décomposition totale de la cémentite.

Cette décomposition est précédée d'une diminution très nette du paramètre a qui peut être attribuée à des lacunes de carbone. En effet, il a été montré que l'axe a proche de la direction d'allongement des prismes droits formés par 6 atomes de

métal entourant l'interstitiel était très sensible.

— soit à la contraction des prismes droits, effet noté au cours d'une étude de la non-stoechiométrie des phases $Pd_3P_{1-x}\square_x$ (15),

— soit à l'allongement des prismes droits provoqué par la substitution d'un atome interstitiel plus volumineux dans la solution solide $Fe_3C_{1-x}B_x$ (16, 17) (Tableau 3, Fig. 1a).

L'affinement structural a porté parallèlement sur les positions atomiques du fer, du carbone, du taux de carbone et de la présence éventuelle de l'hydrogène en sites 4a ou 4b. Les diffractogrammes obtenus à 225°C, purement nucléaires car obtenus au-dessus de T_c , montrent à partir des deux séries d'expériences que la présence d'hydrogène en sites 4b est totalement exclue. Rappelons que la cémentite étudiée a été synthétisée sous mélange $CO + H_2$.

TABLEAU III
PARAMÈTRES DE MAILLE DE COMPOSÉS À STRUCTURE CÉMENTITE

	Mn ₃ C	Cr ₃ C	Fe ₃ C ^a	Fe ₃ B ^b	FeCo ₂ B	Fe _{0,09} Co _{2,91} B	Co ₃ B
a(nm)	0,5080	0,5120	0,5092	0,5433	0,5307	0,52291	0,5221
b(nm)	0,6772	0,6800	0,6741	0,6656	0,66359	0,66344	0,6631
c(nm)	0,4530	0,4580	0,4527	0,4454	0,44255	0,44117	0,4408

^a Reference (8).

^b Valeurs extrapolées, Ref. (7).

L'affinement conduit également à un taux d'hydrogène de 0,05 (4) peu significatif en sites 4a, le rayon d'insertion dans l'octaèdre de fer étant $r = 0,06$ nm. Ce taux tend à décroître à plus haute température, le résidu quadratique de l'affinement reste compris entre 0,007 et 0,022. Il croît vers 0,05 lorsque la température s'approche de la région de décomposition. Contrairement à Pd₃P_{1-x} (18, 19), l'insertion d'hydrogène dans la cémentite ne peut être que très faible. Les coefficients de Debye-Waller affectés au carbone et au Fe_I augmentent à l'approche de la décomposition. On note pour Fe_I, le déplacement relatif le plus important entre 20 et 375°C soit $\Delta = \frac{3}{10}$ nm cette dernière température, le taux de lacunes de carbone est voisin de 0,05. Si l'on sait que l'hydrogène occupe *partiellement* les sites voisins de lacunes de phosphore dans Pd₃P_{1-x}□_x, dans le cas présent le faible taux de lacunes dans Fe₃C_{1-x} ne permet pas d'envisager la même analyse.¹

IV. Structure magnétique de Fe₃C

Les réflexions magnétiques sont assez faibles et il est exclu d'en tenir compte au-

¹ Nota. La décomposition de la cémentite sans hydrogène, s'accompagne d'un importement de transport chimique de carbone venant se déposer sur la paroi de silice moins chaude en sortie de four. Des grains de carbone se forment également au sein de la ferrite issue de la décomposition de la cémentite. Des traces d'oxyde de carbone doivent faciliter le transport selon la réaction $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$.

delà de $2\theta = 70^\circ$ ($\lambda = 0,252$ nm) (Fig. 3). La contribution magnétique non nulle sur la raie (002) et l'affinement qui indique sans ambiguïté un modèle Fy (ferro selon y) sur les deux sites de fer, infirme l'orientation des spins selon l'axe z en description *Pnma* (20). La théorie des groupes appliquée à *Pnma* (21) autorise sur le site 8d une composante antiferromagnétique non observée expérimentalement. Les moments magnétiques mesurés à l'ambiante sont pratiquement égaux sur les deux sites de fer, soit la valeur extrapolée à $T \rightarrow 0$,

$$M = 1,8 \pm 0,1 \mu_B/Fe.$$

Le spectre Mössbauer de la cémentite en-dessous du point de Curie ne permet pas de

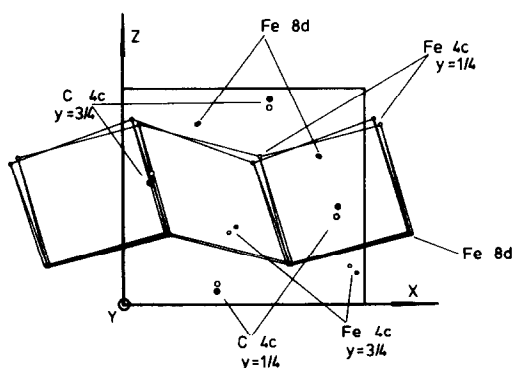


FIG. 2. Disposition d'une nappe de prismes (sur deux) dans la maille de Fe₃C à 20°C (cercles pleins) et à 400°C (cercles vides), les paramètres étant normalisés. Au faible départ d'atomes de carbone (<5% de lacunes) correspond un redressement des prismes selon \overline{OX} .

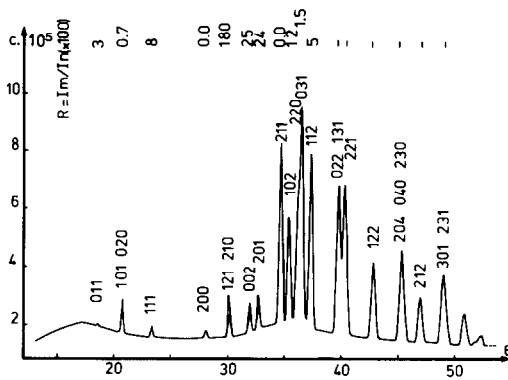


FIG. 3. Diffractogramme neutronique de Fe_3C à 20°C , les réflexions magnétiques retenues pour l'affinement sont indiquées et leur intensité est comparée à l'intensité nucléaire correspondante: $R = I_{\text{magnétique}}/I_{\text{nucléaire}}$. La modulation du bruit de fond provient du porte-échantillon en silice.

distinguer les 2 sites de fer (20, 22, 23), seul un faible élargissement des pics à vitesse positive pourrait être attribué à 2 sites de paramètres Mössbauer très voisins (24):

$$H_{8d} = 205 \text{ kOe}, \quad H_{4c} = 207 \text{ kOe}.$$

L'obtention par hypertrempe du borure Fe_3B isomorphe de Fe_3C , où il apparaît en faible quantité dans une matrice de ferrite, a permis d'identifier un spectre montrant la séparation très nette des 2 sites (3):

$$H_{8d} = 235 \text{ kOe}, \quad H_{4c} = 264 \text{ kOe}.$$

Toutefois, la qualité médiocre du spectre de Fe_3B qui pourrait être partiellement masqué par celui de la ferrite nous a con-

duit à examiner comparativement les spectres des composés stables Co_3B dopé à 3% en ^{57}Fe et de la solution solide voisine de la limite de stabilité dans les conditions normales soit FeCo_2B . Les spectres Mössbauer de Co_3B dopé à 3% en ^{57}Fe et de FeCo_2B sont en remarquable accord avec les résultats de Choo et Kaplow (3) (Tableau IV). Toutefois, les intensités relatives des 2 sites dans Co_3B et FeCo_2B sont sensiblement dans un rapport 1/1, ce qui indique une substitution préférentielle du fer en site 4c au détriment du site 8d dont le champ hyperfin est plus faible.

V. Discussion

L'étude par diffraction neutronique montre que la décarburation de la poudre de cémentite sous hydrogène intervient dès 350°C . Le taux de lacunes de carbone déterminé immédiatement avant la décomposition ne dépasse pas 5%. Mais il n'a guère été possible de localiser de manière significative la présence d'hydrogène dans le réseau. Une étude dynamique (diffusion quasiélastique des neutrons) devrait permettre de mieux définir le processus amenant la décarburation.

L'étude structurale de la cémentite confirme les données de Fasiska obtenues par diffraction X sur monocristal. Les moments magnétiques extrapolés sont sensiblement égaux à $M = 1,8 \pm 0,1 \mu_B$ sur les deux sites de fer 4c et 8d. Les spins sont orientés se-

TABLEAU IV
PARAMÈTRES MÖSSBAUER DES BORURES ISOMORPHES DE Fe_3C

Composé	Site Fe_I (4c)			Site Fe_{II} (8d)		
	H (kOe)	δ (mm/sec)	ϵ (mm/sec)	H (kOe)	δ (mm/sec)	ϵ (mm/sec)
$\text{Fe}_3\text{B}(16)$	264(5)	0,13(5)	0,11(5)	235(5)	0,075(5)	0,024(50)
FeCo_2B	260(1)	0,160(5)	-0,060(5)	215(1)	0,060(5)	0,010(5)
$\text{Co}_3\text{B}(^{57}\text{Fe})$	266(1)	0,163(5)	-0,073(4)	217(1)	0,074(2)	0,017(2)

Nota. Les déplacements isomériques sont donnés relativement au fer, ϵ est défini par $\frac{1}{2}[V_6 - V_5 + V_1 - V_2]$, V_i est la célérité attachée à la composante i du sextuplet.

lon l'axe y (description $Pnma$). La contribution magnétique non nulle de la raie (002) infirme à première vue la conclusion de Gonser (20) qui déduit du spectre Mössbauer une orientation du champ interne selon l'axe z . Toutefois, en description $Pnma$, l'axe Y se trouve perpendiculaire aux plaquettes lamellaires, obtenues sous pression uniaxiale en vue de l'étude par spectrométrie Mössbauer. Les résultats obtenus par les 2 techniques convergent, la conclusion apparemment erronée dans (20) relève donc d'une erreur typographique.

Le résultat le plus significatif obtenu par spectrométrie Mössbauer est la constance de ces caractéristiques hyperfines sur les deux sites du fer dans toute l'étendue de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_3B$, depuis Fe_3B obtenu par hypertrempe (3, 25, 26) jusque Co_3B dopé à 3% de Fer 57, en passant par la phase $FeCo_2B$: le champ hyperfin varie de moins de 1% sur le site $4c$, et de l'ordre de 7% sur le site $8d$ du fer. Cette remarque rejoint celle formulée à propos des autres borures mixtes de fer et de cobalt $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ et $(Fe_{1-x}Co_x)B$ (27-29). A partir des quatre situations locales différentes du fer rencontrées dans les borures mixtes de fer et de cobalt nous constatons que la structure électronique du fer est très peu modifiée par la substitution du cobalt. Un modèle de bande d rigide est donc totalement inadapté. L'absence de champ transféré appuie ici également la remarque selon laquelle la densité d'électrons s au niveau de Fermi est pratiquement nulle dans les borures mixtes de fer et de cobalt (29, 30). Autre similitude avec le système $(Fe_{1-x}B_x)_2B$ le moment du cobalt déduit des mesures d'aimantation paraît augmenter lorsque le taux de cobalt décroît dans la solution solide. Le raisonnement repose toutefois sur l'hypothèse de structures ferromagnétiques qui demanderaient à être vérifiées: les composantes antiferromagnétiques autorisées par la théorie des groupes existent dans les composés iso-

types des terres rares (21). C'est l'anisotropie locale très forte de la terre rare qui impose cette configuration. Autre point, la variation non linéaire de la température de Curie de la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_3B$ et en particulier la température de Curie très élevée $FeCo_2B$ (Tableau I) dénotent des modifications importantes dans les interactions magnétiques. La détermination de la structure et des moments magnétiques de $FeCo_2B$ s'impose donc.

La structure électronique des atomes de fer dans la solution solide $(Fe_{1-x}Co_x)_3B$ étant différente selon les sites et par ailleurs quasiment indépendante de l'environnement métallique pourtant majoritaire et fort variable, celle-ci est donc localement essentiellement marquée par l'hybridation $d-p$ du fer et du bore. L'importance de l'hybridation $d-p$ ressort également de l'analyse de la stabilité des structures cémentites vues dans leur ensemble. La diversité et le nombre réduit de composés de type cémentite peut s'expliquer si l'on admet que la stabilité structurale repose sur une étroite dépendance entre les structures électroniques du métal de transition M et de l'interstitiel X . Une règle empirique dite de "compensations électroniques" a été constatée selon laquelle la somme des électrons externes des 2 atomes M et X reste comprise entre 11 et 13 (31-33) (Tableau V). Cette règle constate qu'il faut en moyenne "compenser" la perte d'un électron sur l'interstitiel X ($C \rightarrow B$) par l'addition d'un électron d sur le métal M . Avec Ln_3M ($M = Co, Ni$) on ne peut cependant pas parler de compensation, de même avec $S_3U(Cr)$.

En conclusion, nous pourrions dire que la structure de la cémentite dépend étroitement d'une liaison hybridée $d-p$ et n'est stable comme cette dernière que si les niveaux d et p sont énergétiquement compatibles. Cette condition d'hybridation explique pourquoi la structure cémentite n'apparaît qu'avec quelques éléments de transitions

TABLEAU V

SOMME DES ÉLECTRONS EXTERNES SUR LES ATOMES
 M ET X DANS M_3X

Mn_3C (7 + 4)	Fe_3C (8 + 4)	Co_3C (9 + 4)	Co_3B (9 + 3)	Ni_3B (10 + 3)
Al_3Ni (3 + 10)	Ln_3Co (3 + 9)	Ln_3Ni (3 + 10)	$S_3U(Cr)$ (6 + 6)	
Pd_3B (10 + 3)	Pd_3Si (10 + 4)	Pd_3P^a (10 + 5)		

^a Seul Pd_3P semble s'écarter quelque peu de cette règle, notons que ce composé est également le seul à présenter de larges écarts à la stoechiométrie.

voisins. Par exemple Fe_3C et Mn_3C d'une part Ni_3B et Co_3B d'autre part présentent la structure cémentite alors que n'existent pas les composés isomorphes Ni_3C et Mn_3B . Les niveaux p du carbone trop profonds vis à vis des niveaux d du nickel, inversement les niveaux p du bore trop élevés vis à vis des niveaux d du manganèse, ne sont pas favorables à l'hybridation. Dans les positions relatives des niveaux d et p il faut également tenir compte de transferts de charge possibles (et sans doute faibles) entre éléments M et X très différents sur le plan de l'électronégativité.

Bibliographie

1. W. B. PEARSON (Ed.), "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys," Vol. 2, Pergamon, Elmsford, N.Y., (1967).
2. A. INOUE ET T. MASUMOTO, *Scr. Metall.* **13**, 711 (1979).
3. W. K. CHOO ET R. KAPLOW, *Metall. Trans. A* **38**, 417 (1977).
4. H. NOEL, Thèse d'Etat, Université de Rennes (1977).
5. H. BERNAS, I. A. CAMPBELL, ET R. FRUCHART, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 17 (1967).
6. R. FRUCHART, *C.R. Acad. Sci. Paris* **256**, 3304 (1963).
7. R. FRUCHART ET A. MICHEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 422 (1959).
8. A. ROUAULT, Thèse doctorat de l'Université, Orsay (1970).
9. H. LIPSON ET N. J. PETCH, *J. Iron Steel Inst.* **142**, 95 (1940).
10. A. I. GARDIN, *Sov. Phys. Cryst.* **7**, 854 (1962).
11. D. MEINHARDT ET O. KRISMENT, *Arch. Eisenhüttenwes.* **7**, 493 (1962).
12. E. J. FASISKA ET G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr.* **19**, 463 (1965).
13. B. G. LYOSHCHENKO ET L. M. SOROKIN, *Sov. Phys. Cryst.* **8**, 3, 300 (1963).
14. I. CLASS, *Stahl Eisen* **80**, 1117 (1960).
15. E. FRUCHART, R. FRUCHART, ET A. MICHEL, *C.R. Acad. Sci. Paris* **252**, 3263 (1961).
16. R. FRUCHART ET A. MICHEL, "Proc. IIIrd Congress on Reat. in Sol. State, Madrid" (1956).
17. M. E. NICHOLSON, *Trans. Amer. Inst. Min.* **1**, 209 (1957); *J. Met.* **9**, 1 (1957).
18. Y. ANDERSSON, R. BERGER, S. RUNDQVIST, ET R. TELLGREN, "VI Int. Conf. of Sol. Comp. of Trans. Elements, Stuttgart" (1979).
19. R. TELLGREN ET D. FRUCHART, non publié.
20. U. GONSER, M. RON, H. RUPPERSBERG, W. KEUNE, ET A. TRAUTWEIN, *Phys. Status Solidi A* **10**, 493 (1972).
21. D. PACCARD, Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1970).
22. H. BERNAS, I. A. CAMPBELL, S. KISER, R. FRUCHART, J. P. SENATEUR, ET J. C. GILLES, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 17 (1967).
23. G. LE CAER, J. M. DUBOIS, ET J. P. SENATEUR, *Solid State Chem.* **19**, 19 (1976).
24. M. RON ET Z. MATHALONE, *Phys. Rev. B* **4**, 774 (1974).
25. H. FRANKE, U. HEROLD, U. KÖSTER, ET M. ROSENBERG, "IIIrd Int. Conf. on Rapidly Quenched Met., Brighton," Vol. 1 (1978).
26. C. L. CHIEN ET D. MUSSER, *Phys. Rev. B* **20**, 1, 283 (1979).
27. M. C. CADEVILLE ET R. WENDLING, *Phys. Lett.* **19**, 3, 182 (1965).
28. I. VINCZE, M. C. CADEVILLE, R. JESSER, ET L. TAKACS, *J. Phys.* **12**, 35, 533 (1974).
29. L. TAKACS, M. C. CADEVILLE, ET I. VINCZE, *J. Phys. F* **5**, 800 (1975).
30. H. BERNAS ET I. A. CAMPBELL, *Phys. Lett. A* **24**, 74 (1967).
31. R. FRUCHART, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2652 (1963).
32. R. FRUCHART, A. M. BLANC, E. FRUCHART, J. P. BOUCHAUD, ET J. P. SENATEUR (Eds.), "CNRS 1^{er} congrès sur les composés semi-métalliques, Orsay" (1965).
33. E. FRUCHART, A. M. TRIQUET, ET R. FRUCHART, *Ann. Chim.* **9**, 323 (1964).
34. R. FRUCHART, *Ann. Chim.* **6-7**, 563 (1982).
35. A. ROGER, J. P. SENATEUR, ET R. FRUCHART, *J. Appl. Phys.* **40**, 1250 (1969).