

Verres du système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$

M. GUITTARD, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, F. BERGUER,
S. BARNIER, ET J. FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS
UA N° 200, Faculté de Pharmacie, Paris V, 4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris Cedex 06, France*

Received June 6, 1985

The extent of the glass forming region is described as a function of the composition and of the cooling speed. The shape of this region is explained from the previously described $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ phase diagram. Glasses are obtained after relatively slow cooling ($5^\circ/\text{min}$), in a definite region of compositions, which coincides with a relatively large concentration of ternary invariants. The thermal properties (transition temperatures and crystallization temperatures) were measured by DTA. For a relatively large region of compositions, glasses return to the equilibrium conditions with intermediate formation of the $\text{La}_{3.33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$ metastable crystalline phase. An approach to the structure of the glasses is made by comparison with the crystal structures of the numerous ternary and quaternary crystalline compounds observed in the system, and by the comparison of the Raman spectra. It appears that these gallium oxysulfide glasses have many structural analogies with germanium sulfide glasses. © 1986 Academic Press, Inc.

I. Introduction

Nous avons présenté, dans un précédent mémoire (1), une description du système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$, reposant sur une analyse structurale des phases cristallisées ternaires et quaternaires et sur une description approchée de son diagramme de phase.

Ce système avait été choisi parce que nous y avons constaté la présence d'un large domaine formateur de verre. Le travail qui suit décrit les conditions de formation de ces verres, que nous tenterons de relier aux caractéristiques structurales et thermiques précédemment mises en évidence. Puis nous présenterons quelques propriétés thermiques et optiques de ces matériaux.

Les résultats sont décrits dans un système carré ayant en abscisses le rapport des concentrations atomiques des métaux $n = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{La})$, et en ordonnées le rapport des concentrations atomiques des non-métaux: $m = \text{O}/(\text{O} + \text{S})$.

II. Travaux antérieurs

Nous avons précédemment développé plusieurs travaux sur les verres formés dans deux des systèmes qui appartiennent à ce système carré.

Dans le système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$, les études ont porté sur:

—l'étendue de la zone formatrice de verre en fonction de la température de trempe (2);

—la relation existant entre cette zone

formatrice de verre et le diagramme de phase (4);

—le comportement thermique des verres: transition vitreuse et cristallisation (2);

—les indices de réfraction (5);

—l'étude des spectres infra-rouge et Raman (3);

—l'emploi de la matrice $\text{La}_2\text{S}_3/\text{Ga}_2\text{S}_3$ pour réaliser des matériaux vitreux fluorescents par addition de sulfures de terres rares: Nd^{3+} (6–8, 11), Ho^{3+} (10, 11), Er^{3+} (9, 11);

—l'addition à cette matrice de sulfures variés, conduisant à des verres conducteurs ioniques: Ag_2S (12) ou porteurs de moments magnétiques: MnS (20), Gd_2S_3 (16).

Deux caractères de ces verres sont à retenir: d'une part leur stabilité jusqu'à des températures relativement élevées pour des verres de sulfures (T_g voisin de 600°C), d'autre part leur excellent comportement de fluorescence en présence de dopants convenables, qui en ferait des matériaux lasers particulièrement intéressants s'ils n'avaient une légère coloration jaune.

Dans le système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, on obtient des verres assez analogues aux précédents, bien que légèrement moins colorés (14). Par dopage avec Nd^{3+} , ils présentent également des propriétés de fluorescence, moins intenses cependant que celles des verres de sulfures (8, 23).

L'existence de ces deux séries distinctes de verres nous a conduit à envisager la formation de verres à partir du système de sulfure, en substituant progressivement l'oxygène au soufre. Dans une première approche de cette étude (15), il a été montré que la zone formatrice ne se limite pas au triangle $\text{La}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$, mais s'étend vers des zones plus riches en oxygène, et fait intervenir également le triangle $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$. Sa description complète sera donc réalisée dans le système carré $\text{La}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$.

III. Domaine formateur de verres.

Relations avec les conditions de preparation

Les produits sont préparés ainsi qu'il est antérieurement indiqué (1), à la seule différence que les chauffages sont généralement achevés par une trempe dans l'eau de l'ampoule contenant le produit fondu.

Dans le cas du système $\text{La}_2\text{S}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$, il a été précédemment montré que l'étendue du domaine formateur de verre dépend fortement des températures de trempe (2):

à 1000°C : $0.70 \leq n \leq 0.75$,

à 1100°C : $0.50 \leq n \leq 0.75$,

à 1200°C : $0.50 \leq n \leq 0.85$.

Nous utilisons habituellement cette dernière température. Cependant, pour les matériaux oxysulfurés tels que $n > 0.5$ environ, la température de trempe ne peut être supérieure à 1100°C .

A plus haute température se produit en effet une réaction entre les oxydes et les sulfures, conduisant à la formation de dioxyde de soufre et à l'explosion des ampoules (ou à une importante perte de poids lorsqu'on opère sous vide entretenu).

Par contre, pour les matériaux oxysulfurés plus riches en lanthane, et tels que $n < 0.5$, il est encore possible d'opérer les trempes à 1200°C . En effet, la réactivité des mélanges d'oxyde et de sulfure de lanthane est plus faible que celle des mélanges d'oxyde et de sulfure de gallium, comportement en accord avec l'excellente stabilité thermique de la combinaison $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

Par trempe des produits sulfurés à 1200°C et des produits oxysulfurés à 1100°C , des verres homogènes se forment dans une étendue importante du système carré (Fig. 1). A la périphérie de cette surface, les verres sont mélangés de produits cristallisés. La nature des cristaux formés est en accord avec les nappes de cristallisation du diagramme de phase: en suivant le contour du domaine formateur de verre, à partir de

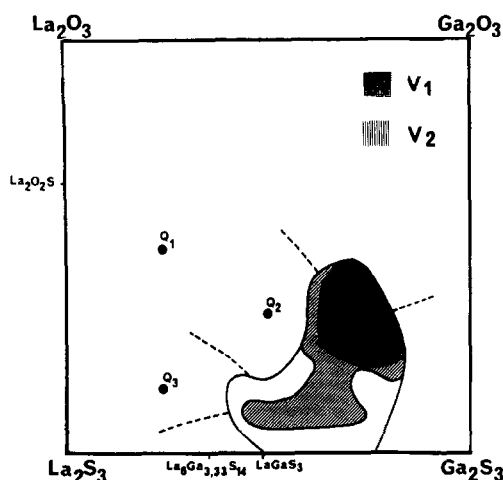


FIG. 1. Etendue du domaine formateur des verres obtenus par trempe à 1100°C , et phases cristallisées formées à sa périphérie. En hachuré ($V_1 + V_2$), étendue du domaine formateur des verres obtenus par refroidissement lent ($5^\circ/\text{min}$). En double hachuré (V_1) verres ne donnant lieu à aucun phénomène thermique par ATD à $5^\circ/\text{min}$.

LaGaS_3 , on a identifié successivement $\text{La}_6\text{Ga}_{3,33}\text{S}_{14}$, $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$, $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$, et Ga_2S_3 . On n'observe évidemment pas les composés dont la décomposition péritectique (d.p.) a lieu à température inférieure à celle de la trempe, tels que LaGaS_3 (d.p. à 950°C) et LaGaS_2O (d.p. 1045°C).

L'étendue de ce domaine formateur dépend très fortement des conditions de refroidissement. Lorsque les échantillons sont refroidis lentement à la vitesse de $5^\circ/\text{min}$, on observe encore la formation de verres, mais uniquement à l'intérieur de la surface hachurée $V_1 + V_2$ de la Fig. 1.

IV. Domaine formateur de verre. Relations avec le diagramme de phase

Le diagramme de phase (Fig. 2) présente, à l'intérieur du triangle $\text{LaGaS}_3\text{-LaGaS}_2\text{O-Ga}_2\text{S}_3$, une forte concentration d'invariants ternaires (trois péritectiques P_4, P_5, P_6 et un eutectique E_1), dont les températures s'échelonnent entre 940 et 840°C , et sont les plus basses de l'ensemble du ternaire $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$.

Une situation semblable se retrouve au voisinage du sommet Ga_2S_3 dans le quadrilatère $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$, où sont localisés deux invariants ternaires (le péritectique P_7 et l'eutectique E_2) situés à des températures encore inférieures à celles des invariants précédents.

La zone formatrice de verre se superpose exactement aux deux régions précé-

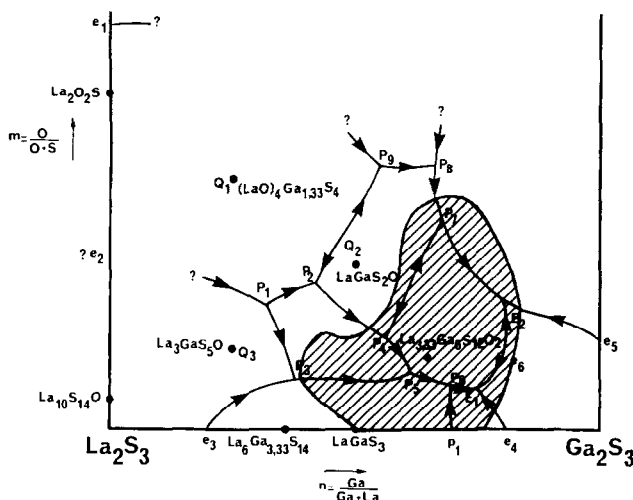


FIG. 2. Zone formatrice de verre en relation avec le diagramme de phase.

dentes (Fig. 2). De plus, sa forme incurvée est expliquée:

—par la présence du système quasi-binaire $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, le long duquel les températures des liquidus sont relativement élevées, et qui correspond donc à un caractère formateur de verre plus réduit;

—par la présence des deux vallées eutectiques $P_2-P_4-P_5$ et P_3-P_6 , qui longent approximativement le système quasi-binaire précédent et auxquelles correspondent des liquidus de températures minimales favorisant la formation des verres. Ces vallées expliquent l'extension de la zone formatrice de verre d'une part vers les teneurs élevées en lanthane (jusqu'à $n = 0.45$ environ) au niveau de teneurs en oxygène voisines de $m = 0.10$, et d'autre part vers les teneurs élevées en oxygène (jusqu'à $m = 0.45$ environ) pour n compris entre 0.60 et 0.75 environ. Dans cette dernière région, les verres ont simultanément une faible vitesse de cristallisation.

Ces relations avec le diagramme de phase permettent d'attribuer la formation des verres à un effet de liquidus, les viscosités des liquidus étant particulièrement élevées au voisinage des invariants ternaires au moment de l'établissement des équilibres liquide/solide.

V. Comportement thermique des verres

Au point de vue de leur comportement en analyse thermique différentielle, ces verres peuvent être divisés en 3 catégories:

(1) Dans la région V_1 , les verres ne manifestent aucun phénomène exo ou endothermique au cours des analyses thermiques. Par échauffement lent, à la vitesse de $5^\circ/\text{min}$, ils passent de façon continue de l'état vitreux à l'état liquide. Inversement, par refroidissement lent à $5^\circ/\text{min}$, le verre est reformé à partir de l'état liquide. Ces verres correspondent à la région du diagramme de phase dans laquelle les invariants ternaires

possèdent les températures les plus basses du système carré.

(2) Dans la région V_2 , les verres sont encore susceptibles d'être obtenus par refroidissement lent, mais ils présentent à l'ATD par échauffement à $5^\circ/\text{min}$ un ou deux pics exothermiques, manifestant leur recristallisation, puis évidemment les pics endothermiques propres au diagramme de phase.

(3) Enfin à la périphérie des 2 régions précédentes, et en particulier dans toute la région pauvre en oxygène, les verres ne peuvent être obtenus que par trempe, et manifestent par échauffement à $5^\circ/\text{min}$ un ou deux pics exothermiques liés à leur cristallisation.

V.1. Température de transition vitreuse

Celle-ci a été déterminée par ATD, à partir du déplacement de la ligne de base, par évaluation de la température du point d'inflexion. Si la transition est très nettement observée dans la plus grande partie du domaine des compositions vitreuses, et se manifeste souvent par un important déplacement de la ligne de base, deux régions font exception à ce comportement:

—pour le système $\text{La}_2\text{S}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$, aux compositions $n = 0.55-0.65$, la transition vitreuse se manifeste discrètement. Ce sont par ailleurs, les valeurs T_g les plus élevées de ce système binaire.

—pour les verres difficilement cristallisables de la zone V_2 , les transitions vitreuses ne se manifestent pas sur les diagrammes d'ATD par des déplacements appréciables de la ligne de base, et les valeurs de T_g n'ont pu être obtenues avec une précision suffisante.

Les températures T_g mesurées dans l'ensemble du système carré (Fig. 3), appellent les remarques suivantes:

—le long du système $\text{La}_2\text{S}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$, les valeurs des T_g précédemment déterminées (2) étant relativement imprécises, cette étude a été reprise à partir de matières pre-

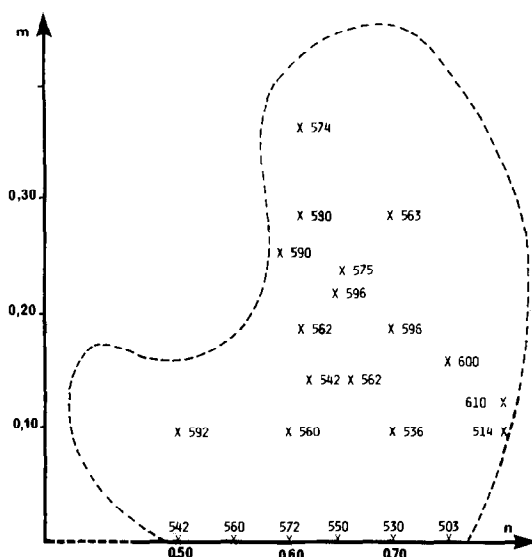


Fig. 3. Températures de transition vitreuse (verres préparés 1100°C).

mières soigneusement débarrassées d'oxygène. Les valeurs de T_g sont comprises entre 500 et 570°C, et passent par un maximum au niveau de la composition $n = 0.60$,

—le long du système quasi-binaire $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ (14), les valeurs des T_g sont les plus élevées parmi toutes celles des verres du système carré. Elles semblent croître légèrement quand la teneur en Ga_2S_3 augmente, de 590 à 610°C.

Dans la partie inférieure de la zone vitreuse, les verres à proportion en oxygène constante ($m = 0.10$), montrent une évolution sensiblement régulière du T_g , celui-ci décroissant lorsque la teneur en Ga_2S_3 augmente, et passant de 590°C pour $n < 0.50$ à 510°C environ pour $n = 0.80$.

Enfin, une évaluation des T_g à teneur constante en Ga_2S_3 , entre $n = 0.55$ et $n = 0.65$, montre à partir du système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ et jusqu'à peu de distance du système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$, des valeurs de T_g sensiblement constantes et comprises entre 550 et 570°C. Puis au niveau du quasi-binaire $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$, une discontinuité ap-

paraît comme il est dit précédemment, avec passage à 600°C environ. Enfin au-dessus de ce quasi-binaire, on retrouve les valeurs de T_g voisines de 570°C \pm 10°C.

En conclusion, en dehors des 2 régions particulières du système carré (celle des verres V_1 où le T_g ne peut être évalué, et celle des verres formés au niveau du quasi-binaire $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ où les T_g ont une valeur sensiblement constante et particulièrement élevée) partout ailleurs le T_g semble être sous la dépendance de la teneur en gallium (donc de n) et non de la teneur en oxygène (et donc de m).

V.2. Températures et mécanismes de cristallisation

Les cristallisations, qui se manifestent à l'ATD par un ou plusieurs pics exothermiques, évoluent parallèlement aux transitions vitreuses.

Le long du système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$, la cristallisation est accompagnée d'un pic exothermique unique et intense dont la température passe par un maximum à 660°C vers $n = 0.55, 0.60$.

Le long du système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$, la cristallisation fait toujours intervenir 2 pics exothermiques successifs, la température du premier restant approximativement constante quand la teneur en gallium varie, celle du second semblant passer par un maximum au milieu de la zone de verres.

Mais, dans une grande étendue du ternaire (approximativement entre les 2 systèmes précédents pour $0.40 < n < 0.70$) les températures des pics uniques ou celles des premiers des pics multiple gradent la valeur sensiblement constante de $650 \pm 10^\circ\text{C}$. Pour des valeurs plus élevées de n , l'évolution de ces températures est plus complexe, décroissant sur $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ et au contraire restant approximativement constante sur $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$.

La signification du pic exothermique situé à 650°C a été montrée par des diffractogrammes de rayons X en température crois-

sante de verres (chambre Guinier Lenné) et par identification en diffraction de rayons X des produits obtenus par trempe après les pics exothermiques.

La température de 650°C correspond à la cristallisation exothermique, à partir des verres, du composé $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$ ($n = 0.643$, $m = 0.143$): cette phase apparaît donc dans une grande étendue de la région formatrice des verres. Par élévation de température, cette phase disparaît vers 780°C, en donnant les phases normalement présentes dans le diagramme de phase. Dans toute la partie inférieure du diagramme, ce retour à l'équilibre se fait sans phénomène thermique apparent (ainsi qu'au niveau du composé lui-même). Le long du système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, et en son voisinage, ce retour à l'équilibre est accompagné d'un deuxième phénomène exothermique à $790 \pm 10^\circ\text{C}$. On peut expliquer cette différence de comportement thermique par la nature des phases formées lors de la décomposition de $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$: dans la région pauvre en oxygène du système apparaissent essentiellement $\text{LaGaS}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$; dans les régions plus riches en oxygène et en particulier le long du système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, apparaissent essentiellement LaGaS_2O (α et β) + Ga_2S_3 (Fig. 4).

Enfin, dans la partie supérieure de la zone formatrice, en dehors de la région où aucun pic exothermique n'est observé, les matériaux correspondant à $n \cong 0.60-0.65$ cristallisent avec 2 ou 3 pics exothermiques. Les températures des premiers pics croissent avec la teneur en oxygène, pour atteindre 730–740°C pour m voisin de 0.45. Les températures des seconds pics sont plus irrégulières.

En conclusion, les caractères suivants se dégagent du comportement thermique des verres:

Au cours d'un refroidissement lent (5°min^{-1}) les verres les plus riches en oxygène ne cristallisent pas, pour la plupart. Au contraire, les verres les plus pauvres en oxy-

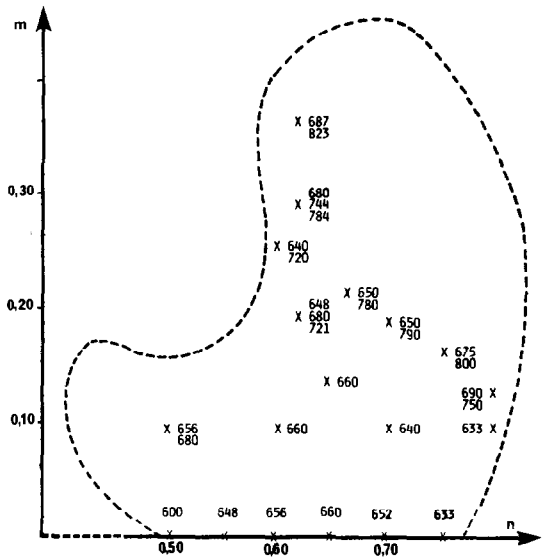


FIG. 4. Températures de cristallisation (verres préparés 1100°C).

gène et en particulier ceux du quasi binaire $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ cristallisent suivant un mécanisme en deux étapes; dans la première étape apparaît, de façon exothermique, la phase cristallisée $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$; la seconde étape, lorsqu'elle se manifeste à l'ATD, est toujours exothermique; il apparaît alors les phases propres au diagramme. Le composé $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$ est donc une espèce toujours métastable, directement liée à l'existence des verres.

VI. Etude structurale des verres

VI.1. Par analogie avec les phases cristallisées de même composition

Nous avons précédemment montré (1) l'évolution des groupements d'atomes dans les composés cristallisés présents dans le système $\text{La}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$, en fonction de la valeur de n . Si, pour $n < 0.50$, les composés ont le plus souvent des structures en feuillets, faisant intervenir l'alternance de feuillets (LaO) et de feuillets (GaS_x), on observe pour $n > 0.50$ des structures bi ou tridimensionnelles reposant sur

des tétraèdres GaX_4 ($X = \text{O}, \text{S}$), qui partagent leurs sommets les uns avec les autres, l'enchaînement des tétraèdres croissant avec n , tandis que les atomes de lanthane se trouvent en position interstitielle. La zone formatrice de verre recouvre dans sa quasi-totalité cette seconde région. De plus, les verres situés à l'intérieur de triangle $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ font intervenir au cours de leur retour à l'équilibre le composé métastable $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$, qui conserve probablement les caractères structuraux des verres dont il est issu. En étendant aux verres les caractères structuraux des produits cristallisés, on peut admettre: que le gallium est à l'intérieur de tétraèdres formés par les atomes de non-métaux; que ces tétraèdres s'associent, en partageant 2, 3, et parfois 4 sommets, en un squelette irrégulier bi ou tridimensionnel; et enfin que les atomes de lanthane sont dans les lacunes de ce réseau, avec une coordination relativement élevée.

VI.2. Par spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman de plusieurs échantillons oxysulfurés vitreux ont

été obtenus à température ambiante sur un spectromètre CODERG T 800 à triple monochromateur, associé à un laser à krypton Spectra-physics, en utilisant une largeur spectrale comprise entre 4 et 7 cm. La puissance de laser a été inférieure à 600 mW.

Le spectre Raman d'un verre exclusivement sulfuré, de composition $n = 0.64$ (et $m = 0$) a été précédemment décrit (3). Ce spectre est l'enveloppe de celui du produit cristallisé correspondant, excepté au niveau de la forte bande Raman qui est observée vers 232 cm^{-1} dans tous les sulfures cristallisés formés par le gallium et qui est attribuée aux modes de valence symétriques νGaS_4 . Les spectres des 3 échantillons oxysulfurés étudiés sont reproduits Fig. 5.

Tous ces spectres présentent une bande large de forte intensité située vers 330 cm^{-1} . Cette bande est également observée dans les verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ (19), et ne peut donc être attribuée à des vibrations de respiration νLaS_8 (3). D'autre part ces spectres présentent de grandes analogies avec ceux obtenus à partir des verres dans lesquels Ga_2S_3 est remplacé par GeS_2 , et où l'on observe une bande très intense vers

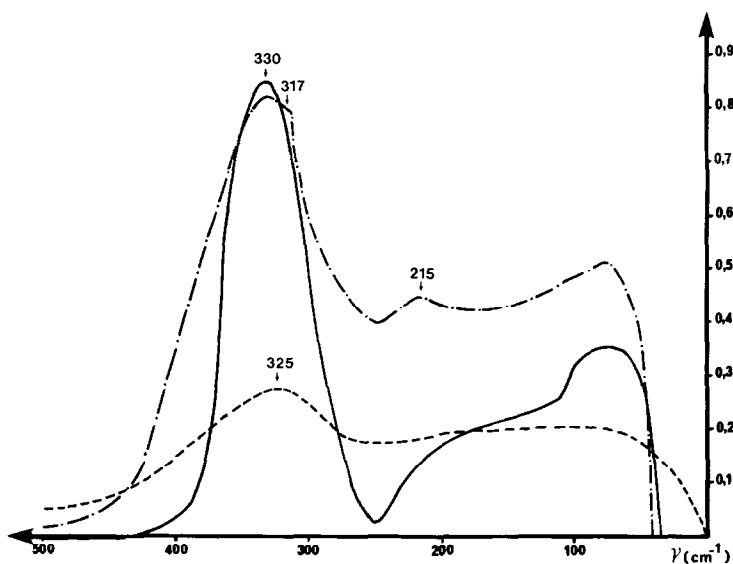


FIG. 5. Spectre Raman de 3 verres situés à l'intérieur du triangle $\text{LaGaS}_3\text{-LaGaS}_2\text{O-Ga}_2\text{S}_3$.

340 cm^{-1} , attribuée à la vibration symétrique du motif GeS_4 . On notera que le rapport des fréquences du motif GaS_4 et du motif GeS_4 est en bon accord avec le rapport des racines carrées des masses $M(\text{Ge})/M(\text{Ga})$. En conséquence la structure des verres formés par Ga_2S_3 est similaire à la structure des verres formés par GeS_2 , dans laquelle des tétrèdres GeX_4 fortement liés forment des enchaînements tridimensionnels (21, 22).

Conclusion

Le caractère formateur de verre de Ga_2S_3 se manifeste, non seulement avec des sulfures de terres rares, mais avec les oxydes de terres rares. De plus, dans ce dernier cas, les verres obtenus ont une technologie facilitée puisqu'ils se forment à la suite de refroidissements lents. Par ailleurs, bien que des études des propriétés de fluorescence n'aient pas encore porté sur ces matériaux, on peut penser que l'évolution constatée entre les verres formés avec La_2S_3 et ceux formés avec $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ se maintiendra en passant aux verres formés avec La_2O_3 , et qu'en conséquence les propriétés de fluorescence resteront relativement exceptionnelles.

Remarque

Le composé non stoechiométrique $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1.33}\text{S}_4$ désigné par Q_1 dans ce mémoire vient de recevoir une description structurale (21), montrant que sa composition chimique est en réalité $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1.72}\text{S}_{4.58}$. Ceci ne modifie que légèrement sa position dans le quaternaire et ne change en rien les conclusions de ce mémoire, ainsi que celles de mémoires précédents (1).

Bibliographie

1. M. GUITTARD, S. JAULMES, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, A. MAZURIER, F. BERGUER, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.*, **58**, 276 (1985).
2. A. M. LOIREAU-LOZAC'H, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1489 (1976).
3. G. LUCAZEAU, S. BARNIER, ET A. M. LOIREAU-LOZAC'H, *Mater. Res. Bull.* **12**, 437 (1977).
4. A. M. LOIREAU-LOZAC'H, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **12**, 881 (1977).
5. B. D. CERVELLE, S. JAULMES, P. LARUELLE, ET A. M. LOIREAU-LOZAC'H, *Mater. Res. Bull.* **15**, 159 (1980).
6. R. REISFELD ET A. BORNSTEIN, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 194 (1977).
7. R. REISFELD, A. BORNSTEIN, J. FLAHAUT, ET A. M. LOIREAU-LOZAC'H, "The Rare Earth in Modern Science and Technology" (G. J. McCarthy, Ed.), pp. 463-468 (1980).
8. F. AUZEL, J. C. MICHEL, J. FLAHAUT, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, ET M. GUITTARD, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **291**, 21 (1980).
9. R. REISFELD ET A. BORNSTEIN, *J. Non-cryst. Solids* **27**, 143 (1978).
10. R. REISFELD, A. BORNSTEIN, J. FLAHAUT, M. GUITTARD, ET A. M. LOIREAU-LOZAC'H, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 408 (1977).
11. R. REISFELD, *Ann. Chim. Fr.* **7**, 147 (1982).
12. C. CARCALY, M. GUITTARD, ET A. M. LOIREAU-LOZAC'H, *Mater. Res. Bull.* **15**, 545 (1980).
13. S. BARNIER, M. GUITTARD, M. WINTENBERGER, ET J. FLAHAUT, *J. Non-cryst. Solids* **56**, 319 (1983).
14. M. GUITTARD, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, M. P. PARDO, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **13**, 317 (1978).
15. J. FLAHAUT, M. GUITTARD, ET A. M. LOIREAU-LOZAC'H, *Glass Technol.* **24**, 149 (1983).
16. M. WINTENBERGER, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, E. BARTHÉLEMY, ET S. BARNIER, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **292**, 563 (1981).
17. S. BARNIER ET G. LUCAZEAU, *J. Chim. Phys.* **75**, 580 (1976).
18. G. LUCAZEAU ET J. LEROY, *Spectrochim. Acta* **34A**, 29 (1978).
19. M. PALAZZI *et al.*, à paraître.
20. S. BARNIER, M. GUITTARD, M. P. PARDO, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, J. FLAHAUT, P. PORCHER, ET J. LIVAGE, *Mater. Res. Bull.* **18**, 1217 (1983).
21. S. C. ROWLAND, S. NARASIMHAN, ET A. BIENENSTOCK, *J. Appl. Phys.* **43**, 2741 (1972).
22. A. FELTZ, W. BURCKHARDT, L. SENF, B. VOIGT, ET K. ZICKMÜLLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 172 (1977).
23. A. G. AVANESOV, B. I. DENKER, G. V. MAKSIMOVA, V. V. OSIKO, ET S. S. PIRUMOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **19**, 1186 (1983).