

Etude Mössbauer des formes α et β de $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$

MOULAY LAHCEN ELIDRISSI-MOUBTASSIM,
JOSETTE OLIVIER-FOURCADE, JEAN-CLAUDE JUMAS,
ET MAURICE MAURIN

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA D0407 CNRS),
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène
Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France*

Received December 5, 1989

^{119}Sn Mössbauer effect measurements have been performed on the two forms α and β of $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ over the temperature range $78 \leq T \leq 300$ K. The effective vibrating mass (M_{eff}) calculated from the temperature dependence of the isomer shift ($M_{\text{eff}} = 130$ and 101 amu, respectively) leads to a lattice temperature of 198 and 245 K for the α and β forms. The recoilless fractions $f(\alpha, 78 \text{ K}) = 0.72$ and $f(\beta, 78 \text{ K}) = 0.76$ are discussed and compared with those of other tin compounds. © 1990 Academic Press, Inc.

Introduction

La spectrométrie Mössbauer permet d'obtenir de précieux renseignements sur la structure électronique et le comportement dynamique des atomes dans les solides.

Ainsi, la détermination des paramètres Mössbauer classiques que sont le déplacement isomérique (δ) et l'interaction quadripolaire (Δ) conduit à la caractérisation de l'état de valence de l'atome étudié, de son environnement et donc apporte de nombreuses informations sur la nature des liaisons chimiques mises en jeu (1–4).

La dépendance en température (5–11) de l'absorption Mössbauer liée à la probabilité de transition par absorption résonnante sans recul du noyau, représentée par le facteur de Lamb–Mössbauer (f), permet d'extraire les propriétés dynamiques de l'atome étudié par la détermination:

— de la masse effective vibrante (M_{eff})

associée aux vibrations thermiques du système absorbant sans recul comprenant l'atome Mössbauer;

— de la température de réseau (θ_M) qui reflète la force de la liaison chimique impliquant l'atome Mössbauer dans le réseau;

— du facteur (f), dépendant de la température, qui conditionne l'amplitude de l'absorption proportionnelle au produit $n \times f$ (n est le nombre d'atomes Mössbauer).

Nous présentons l'étude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn , réalisée entre 78 et 300 K, de deux formes du composé: $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$. Dans cette phase de structure spinelle (12) la possibilité d'un transfert de charge partiel au sein du réseau: $\text{Sn}^{\text{IV}} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{\text{II}}$ a pu être mis en évidence par l'insertion chimique de lithium (13) sans modification structurale. Ce système rédox uniphase propice à l'insertion chimique constitue un potentiel intéressant pour les matériaux d'électrodes utilisables dans les batteries de stockage.

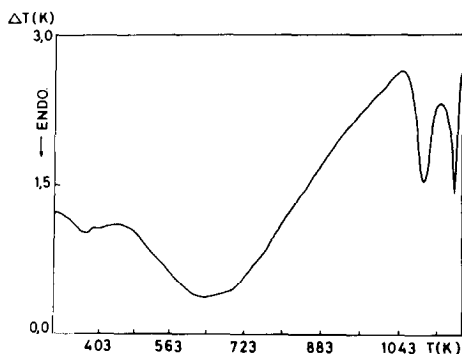
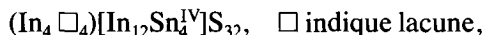


FIG. 2. Analyse thermique différentielle de β - $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$.

(12) dans une maille cubique [$a = 10,755(5)$ Å] groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. L'étude menée conjointement par diffraction des rayons X sur monocristal et spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn a permis de montrer que la répartition atomique pouvait être illustrée par la formule:



le site tétraédrique $8a$ du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ étant statistiquement lacunaire et le site octaédrique $16d$ totalement occupé par 12 atomes d'indium et 4 atomes d'étain.

— une forme rouge β basse température obtenue par refroidissement lent et dont le diagramme de poudre ne se différencie de celui de la forme α que par un léger décalage angulaire et l'apparition d'une raie d'intensité faible pour une valeur de $d \approx 2, 10$ Å.

L'analyse thermique différentielle de cette forme montre un accident faiblement endothermique s'étalant sur 240 K aux environs de 673 K qui par analogie avec In_2S_3 pourrait correspondre à la transformation entre la forme β (rouge) et la forme α (noire) (figure 2).

Les essais d'indexation du diagramme de poudre ont été concluants dans une maille cubique primitive avec $a = 10,694(5)$ Å. Le tableau II rassemble l'indexation, les distances réticulaires observées, calculées et

les intensités relatives des différents plans de diffraction des deux formes de $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$. La mise en ordre des lacunes et des atomes In et Sn en site octaédrique par analogie avec le polymorphisme de In_2S_3 peut expliquer cette transformation et devra être confirmée par une étude structurale fine (actuellement en cours par diffraction des neutrons sur poudre).

Partie expérimentale

(1) Synthèse des matériaux

$\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ est préparé par réaction à l'état solide entre In_2S_3 et SnS_2 dans les proportions 1:2. Les composés de départ sont pesés avec une précision du $\frac{1}{10}$ e de mg, broyés intimement dans un mortier en agathe puis introduits dans des tubes de silice préalablement dégazés sous vide primaire. Placés sous vide secondaire, ceux-ci sont scellés quand la pression atteint 10^{-5} Torr environ.

Les traitements thermiques sont effectués dans des fours conçus au laboratoire, et consistent en une montée en température à raison de 6 K/hr jusqu'à 973 K, température à laquelle ils sont maintenus pendant 5 jours. Le refroidissement a été effectué de deux manières différentes: soit lentement dans le four pour obtenir la forme β rouge (basse température), soit par trempé dans l'eau pour obtenir la forme α noire (haute température). Ces deux formes sont caractérisées par leurs diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre utilisant la radiation $K\alpha$ du Cu (tableau II).

(2) Préparation des échantillons Mössbauer

Les échantillons sont préparés à partir de poudres microcristallines mélangées à de la graisse Apiezon et placées dans une fine capsule d'aluminium de surface égale à 3 cm^2 environ. Les quantités de produits sont choisies de façon à avoir une répartition de 15 mg d'étain par cm^2 .

TABLEAU II
 INDEXATION, DISTANCES RÉTICULAIRES OBSERVÉES ET CALCULÉES, INTENSITÉS RELATIVES DES
 DIFFÉRENTS PLANS DE DIFFRACTION DES FORMES α ET β DE $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$

			$\alpha\text{-In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ $a = 10,755 (5) \text{ \AA}$ $Fd3m$			$\beta\text{-In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ $a = 10,694 (5) \text{ \AA}$		
h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	I/I_0
1	1	1	6,18	6,21	100	6,15	6,17	100
2	2	0	3,80	3,80	14	3,77	3,78	16
3	1	1	3,238	3,243	87	3,218	3,224	96
2	2	2	3,101	3,105	38	3,081	3,087	28
4	0	0	2,687	2,689	88	2,671	2,673	75
3	3	1	2,465	2,467	9	2,450	2,453	9
4	2	2	2,1942	2,1953	6	2,1821	2,1828	6
4	3	1	—	—	—	2,1026	2,0972	5
3	3	3	2,0687	2,0697	35	2,0562	2,0580	39
4	4	0	1,8997	1,9012	63	1,8886	1,8904	57
5	3	1	1,8151	1,8179	8	1,8070	1,8076	8
6	2	0	1,7001	1,7005	3	1,6897	1,6908	3
5	3	3	1,6396	1,6401	9	1,6299	1,6308	9
6	2	2	1,6210	1,6213	6	1,6122	1,6121	4
4	4	4	1,5518	1,5523	15	1,5433	1,5435	15
5	5	1	1,5052	1,5060	4	1,4968	1,4974	4
6	4	2	1,4371	1,4372	3	1,4289	1,4290	3
5	5	3	1,3996	1,4000	10	1,3922	1,3922	10
8	0	0	1,3442	1,3443	8	1,3359	1,3367	8

(3) Enregistrement des données

Les spectres Mössbauer sont obtenus à l'aide d'un spectromètre ELSCINT modèle AME40 utilisant une source de rayons γ d'activité nominale 10 mCi, constituée de l'isotope ^{119}Sn inclus dans une matrice de BaSnO_3 et maintenue à température ambiante. Les enregistrements sont effectués dans un domaine de température compris entre 78 et 300 K utilisant un cryostat à circulation couplé à un régulateur permettant une stabilisation de la température à 1 K près pendant la durée de l'expérience. Un thermocouple adapté au porte échantillon permet un contrôle continu de la température.

(4) Traitement des données

L'analyse des spectres a été réalisée à l'aide du programme de calcul GMFP (19) et

la qualité des affinements contrôlée par les tests " χ^2 " et "MISFIT" (20). Les déplacements isomériques sont donnés par rapport au spectre de BaSnO_3 enregistré à 293 K.

Les figures 3a et 3b montrent les spectres des deux formes de $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ enregistrés en fonction de la température.

Resultats et discussion

(1) Paramètres Mössbauer de $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$

(a) *Forme noire α haute température.* Le tableau III rassemble les valeurs des déplacements isomériques (δ), des éclatements quadripolaires (Δ), des largeurs de raies (Γ) ainsi que les paramètres de contrôle des affinements, obtenus en fonction de la température.

Les déplacements isomériques sont rela-

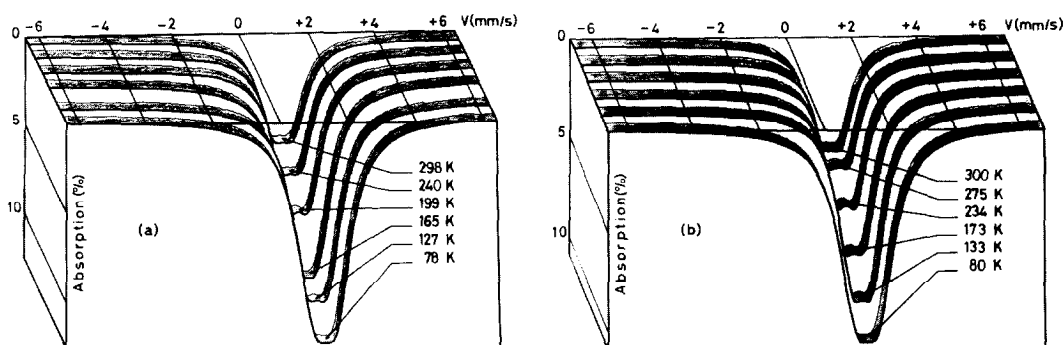


FIG. 3. Spectres Mössbauer calculés (à partir des paramètres donnés dans les tableaux III et IV) en fonction de la température: (a) α - $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$; (b) β - $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$.

tifs à l'étain dans son degré d'oxydation IV, et leur faible dépendance en température est liée au caractère covalent des liaisons $\text{Sn}^{\text{IV}}-\text{S}$. Les valeurs pour l'éclatement quadripolaire et la largeur de raie sont en accord avec celles calculées par Adenis *et al.* (12) et caractéristiques d'un site octaédrique peu distordu.

(b) *Forme rouge β basse température.* Les paramètres Mössbauer enregistrés en fonction de la température pour cette forme sont rassemblés dans le tableau IV.

La structure exacte de cette forme n'est pas encore déterminée cependant, les paramètres Mössbauer permettent d'ores et déjà de tirer certaines conclusions concernant l'étain. Les valeurs du déplacement isomérique sont toujours caractéristiques du degré d'oxydation IV de l'étain en site octaé-

drique. Les valeurs de Δ comme pour la forme α caractérisent un site peu distordu.

L'analogie des paramètres Mössbauer pour les deux formes α et β de $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ montre donc que la mise en ordre des lacunes en site tétraédrique ou de la répartition indium, étain en site octaédrique n'affecte pas l'environnement électronique local de l'étain.

Ces paramètres δ et Δ sont en accord avec ceux obtenus dans plusieurs composés sulfurés où l'étain IV présente une coordination 6 octaédrique (tableau V) dans des structures de type spinelle, CdI_2 , MCdCl_3 ou NaCl .

(2) Détermination de la masse effective vibrante (M_{eff})

A partir de la variation du déplacement isomérique (δ) en fonction de la tempéra-

TABLEAU III
PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE α - $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$

T (K)	δ (mm s^{-1})	Δ (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	χ^2	Misfit
78	1,229(4)	0,67(1)	1,10(2)	1,139	0,028
127	1,217(4)	0,64(1)	1,01(2)	1,049	0,007
165	1,211(5)	0,64(1)	1,05(2)	1,169	0,064
199	1,195(5)	0,64(1)	0,94(2)	1,173	0,113
240	1,175(7)	0,61(1)	0,95(3)	1,301	0,310
298	1,164(5)	0,61(1)	0,97(2)	1,308	0,187

TABLEAU IV
PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE β-In₁₆Sn₄S₃₂

T (K)	δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	χ ²	Misfit
80	1,23(1)	0,65(1)	0,95(2)	1,156	0,053
133	1,21(1)	0,63(1)	0,96(3)	1,298	0,150
173	1,18(1)	0,64(1)	0,95(3)	0,993	0,104
234	1,16(1)	0,65(2)	0,89(4)	0,906	0,175
275	1,15(2)	0,64(2)	0,91(5)	1,116	0,165
300	1,14(1)	0,63(1)	0,94(3)	0,888	0,148

ture, représentée par la figure 4, et de l'équation (1) nous avons déterminé la masse effective vibrante associée au mouvement d'excitation thermique de l'isotope Mössbauer étudié (21).

$$\frac{d\delta}{dT} = -\frac{3}{2} \frac{E_\gamma}{M_{\text{eff}} c^2}, \quad (1)$$

où (E_γ) est l'énergie de transition nucléaire de l'étain, et c la vitesse de la lumière.

$$\frac{d\delta}{dT} = -4.1 \times 10^{-4} \text{ mm/s K pour la forme } \beta$$

$$\frac{d\delta}{dT} = -3.2 \times 10^{-4} \text{ mm/s K pour la forme } \alpha.$$

A partir de ces valeurs et de l'équation (1) nous avons obtenu les masses effectives vibrantes suivantes:

Pour la forme β, M_{eff} = 101 uma

Pour la forme α, M_{eff} = 130 uma

TABLEAU V

DONNÉES MÖSSBAUER ET STRUCTURALES RELATIVES À L'ÉTAIN IV EN COORDINATION OCTAÉDRIQUE DANS DIFFÉRENTES PHASES SULFURÉES

Composes	δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	Type structural	(Sn-S) (Å)	Réf.
(In _{4,58} □ _{3,42})[In _{12,27} Sn ₃ ^{IV} Sn _{0,72} ^{II}]S ₃₂	1,16(1)	0,63(1)	0,93(2)	Spinelle	2,609	12
(In _{3,9} □ _{4,1})[In _{11,5} Sn _{4,4} ^{IV} Sn _{0,1} ^{II}]S ₃₂	1,17(1)	0,56(1)	0,96(3)	Spinelle	2,621	12
(In _{4,28} □ _{3,72})[In _{12,84} Sn _{3,16} ^{IV}]S ₃₂	1,18(1)	0,65(1)	0,92(3)	Spinelle	2,606	12
In ₂ Sn ^{IV} Sn ₂ ^{II} S ₇	1,19(2)	0,48(2)	0,69(3)		2,623	25
In ₆ Sn ₂ ^{IV} Sn ₆ ^{II} S ₁₉	1,15(1)	0,30(3)	1,17(2)		2,608	24
CuNi _{0,5} Sn _{1,5} S ₄	1,22	0,43	1,14	Spinelle		28
AgMn _{0,5} Sn _{1,5} S ₄	1,13	0,45	1,15	Spinelle		28
AgCo _{0,5} Sn _{1,5} S ₄	1,22	0,49	1,14	Spinelle		28
AgNi _{0,5} Sn _{1,5} S ₄	1,20	0,51	1,15	Spinelle		28
CuFe _{0,5} Sn _{1,5} S ₄	1,39	0,47	1,14	Spinelle	2,54	28
Fe ₂ SnS ₄	1,22	—	1,22	Spinelle	2,54	28
SnS ₂	1,13	—	1,05	CdI ₂	2,55	14
Sn ₂ S ₃	1,16(1)	0,33(1)	1,024(4)	MCdCl ₃		26
PbSnS ₃	1,13	0,45	0,92	MCdCl ₃	2,56	29
Na ₂ SnS ₃	1,02	0,40	1,17	NaCl	2,57	29
Sb ₂ Sn ^{IV} Sn ₄ ^{II} S ₉	1,130(2)	0,276(2)	1,030(4)		2,580	27

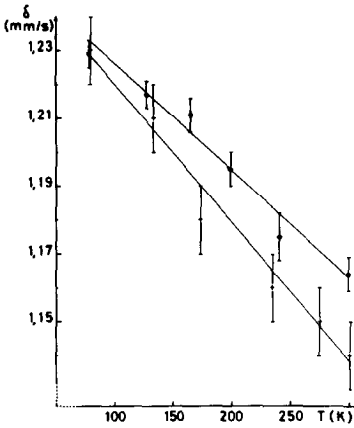


FIG. 4. Variations du déplacement isomérique δ (mm/s) en fonction de la température (K): (+) β -In₁₆Sn₄S₃₂ (basse température); (○) α -In₁₆Sn₄S₃₂ (haute température).

(3) Détermination de la température de réseau

Pour un absorbeur “fin,” la variation du facteur de Lamb-Mössbauer f avec la température est convenablement représentée par la variation de l’aire des pics de résonance en fonction de la température (22),

$$\frac{d \ln f}{dT} = \frac{d \ln A(T)}{dT}, \tag{2}$$

où $A(T)$ représente l’aire du pic de résonance à la température T . La figure 5 représente la variation des aires des pics de résonance, en fonction de la température, normalisées par rapport à l’aire du pic de résonance enregistré à 78 K. Par conséquent nous pouvons écrire,

$$\frac{d \ln A(T)}{dT} = \frac{6E_R}{K_B \theta_D^2}, \tag{3}$$

où E_R est l’énergie de recul correspondant à l’absorption des rayons γ et θ_D la température de Debye. Herber (11) propose de remplacer θ_D par une température de réseau θ_M plus étroitement liée à la notion de masse. La substitution de l’énergie de recul par son

expression en fonction de l’énergie des rayons γ conduit à l’équation (4):

$$\frac{d \ln A(T)}{dT} = \frac{-3E_\gamma^2}{K_B M c^2 \theta_M^2}. \tag{4}$$

Les tracés de la figure 5 ont conduit aux résultats suivants:

$$\frac{d \ln [A(TK)/A(77 \text{ K})]}{dT}$$

$$= -3.48 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ pour la forme } \beta$$

$$\frac{d \ln [A(TK)/A(78 \text{ K})]}{dT}$$

$$= -4.17 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ pour la forme } \alpha.$$

La substitution de M par la masse atomique de l’étain dans l’équation (4) nous a permis de déterminer les températures de réseau suivantes:

$$\theta_M = 226 \text{ K pour la forme } \beta$$

$$\theta_M = 207 \text{ K pour la forme } \alpha,$$

en revanche l’utilisation de la masse effective vibrante (M_{eff}) conduit aux valeurs suivantes:

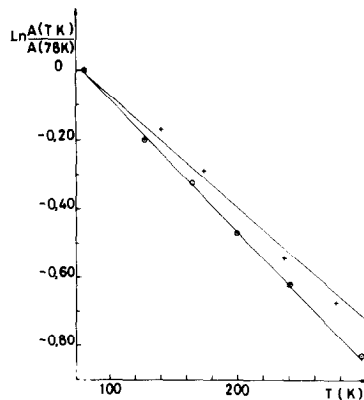


FIG. 5. Variations des aires des pics de résonance (normalisées par rapport à l’aire du pic observée à 78 K) en fonction de la température: (+) β -In₁₆Sn₄S₃₂; (○) α -In₁₆Sn₄S₃₂.

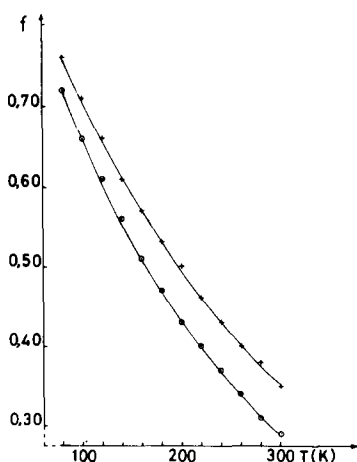


FIG. 6. Variations de f en fonction de la température: (+) $\beta\text{-In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$; (O) $\alpha\text{-In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$.

$$\theta'_M = 245 \text{ K pour la forme } \beta$$

$$\theta'_M = 198 \text{ K pour la forme } \alpha.$$

(4) Variation du facteur de Lamb-Mössbauer en fonction de la température

Pour un absorbeur "fin" et dans le domaine "haute température" ($T > 78 \text{ K}$) l'expression de (f) est la suivante (23):

$$f = \exp \frac{-3E_\gamma^2 T}{K_B M c^2 \theta_M'^2}. \quad (5)$$

Dans cette équation on peut remplacer M par la masse atomique de l'étain, utilisant θ_M comme température de réseau, ou bien utiliser la masse effective vibrante et la température de réseau associée θ'_M . Dans ces conditions les valeurs de f calculées sont

$$f(\beta, 78 \text{ K}) = 0,76 \text{ et } f(\alpha, 78 \text{ K}) = 0,72.$$

La figure 6 représente les variations de f en fonction de la température pour les deux formes de $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ et le tableau VI résume leurs divers paramètres.

Ces valeurs de f peuvent être comparées à celles rencontrées dans la littérature (tableau VII).

TABLEAU VI

PARAMÈTRES DE RÉSEAU ET FACTEUR DE LAMB-MÖSSBAUER POUR LES FORMES α ET β DU COMPOSÉ $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$

	$\beta\text{-In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$	$\alpha\text{-In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$
$\frac{d\delta}{dT}$ (mm/s K)	-4.1×10^{-4}	-3.2×10^{-4}
$d \ln \frac{A(TK)/A(78 \text{ K})}{dT (K^{-1})}$	-3.41×10^{-3}	-4.17×10^{-3}
M_{eff} (uma)	101	130
θ_M (K)	226	207
θ'_M (K)	245	198
f (78 K)	0,76	0,72
f (300 K)	0,35	0,29

Les valeurs élevées pour les deux formes de $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ traduisent la rigidité du réseau et la force des liaisons Sn-S. Le passage de la forme α à la forme β s'accompagne d'une légère augmentation de la valeur de f . La mise en ordre des lacunes sur le site tétraédrique et (ou) de la répartition des atomes In et Sn en site octaédrique entraîne la formation d'une structure plus rigide avec des liaisons Sn-S au caractère covalent plus marqué. Cette interprétation est en accord avec la contraction de maille observée ($1244,03 \text{ \AA}^3$ pour la forme α et $1222,98 \text{ \AA}^3$ pour la forme β).

TABLEAU VII

COMPARAISON DES VALEURS DE f POUR DIVERSES PHASES METTANT EN JEU Sn^{IV}

Phase	f (80 K)	Réf.
$\alpha\text{-In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$	0,72	Ce travail
$\beta\text{-In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$	0,76	Ce travail
$\alpha\text{-Sn}_3\text{F}_8$	0,77	30
$\alpha\text{-Sn}_2\text{F}_6$	0,75	31
SnCl_4	0,31	8
SnBr_4	0,42	8
SnI_4	0,33	8
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	0,27	8
$\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,26	8
SnS_2	0,68	10

References

1. R. H. HERBER, "An introduction to Mössbauer Spectroscopy," Plenum, New York (1971).
2. R. V. PARISH, *Prog. Inorg. Chem.* **5**, 101 (1972).
3. G. M. BANCROFT, "Mössbauer Spectroscopy," McGraw-Hill Maidenhead, Berkshire, England (1973).
4. G. J. LONG, "Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry," Plenum, New York/London (1984).
5. R. H. HERBER, "The Mössbauer Effect," Plenum, New York (1968).
6. R. H. HERBER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 67 (1973).
7. J. REIN ET R. H. HERBER, *J. Chem. Phys.* **63**(2), 1021 (1975).
8. R. H. HERBER ET M. F. LEAHY, *J. Chem. Phys.* **67**(6), 2718 (1977).
9. P. G. HARRISON, R. C. PHILLIPS, ET E. W. THORNTON, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 603 (1977).
10. R. H. HERBER, A. E. SMELKINSON, M. J. SIENKO, ET L. F. SCHNEEMEYER, *J. Chem. Phys.* **68**(8), 3705 (1978).
11. R. H. HERBER, *Phys. Rev. B* **27**(7), 4013 (1983).
12. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Miner.* **24**, 10 (1987).
13. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. 2* **12**, 1089 (1986).
14. C. ADENIS, Thèse de Doctorat, Montpellier (1987).
15. R. DIEHL ET R. NITSCHKE, *J. Cryst. Growth* **28**, 306 (1975).
16. W. REHWALD ET G. HARBEKE, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1309 (1965).
17. R. DIEHL, R. NITSCHKE, ET J. OTTENANN, *Naturwissenschaften* **57**, 670 (1970).
18. V. J. GOLDANSKII, G. H. GORODINSKIL, G. M. KARYAGIN, I. P. KHRAPOV, ET V. V. DOKLADY, *Akad. Nauk. SSSR* **147**, 127 (1967).
19. K. RUEBENBAUER ET T. BIRCHALL, *Hyperfine Interact.* **7**, 125 (1979).
20. I. J. GRUVERMAN ET C. W. SEIDEL, "Mössbauer Effect Methodology," Plenum, New York/London (1970).
21. G. K. SHENOY, F. E. WAGNER, AND G. M. KALVIUS, "Mössbauer Shifts," p. 101, North-Holland, Amsterdam (1978).
22. R. H. HERBER AND Y. HAZONY, "Technics of Chemistry," Vol. I, p. 278, Wiley, New York (1972).
23. C. JANOT, "L'effet Mössbauer et ses applications" (Masson et Cie, Ed.), Paris (1972).
24. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, AND E. PHILIPPOT, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 413 (1988).
25. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chem. Miner.* **23**(6), 735 (1986).
26. D. MOOTZ ET H. PUHL, *Acta Crystallogr.* **23**, 471 (1967).
27. J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT ET M. MAURIN, *Rev. Chem. Miner.* **16**, 48 (1979).
28. J. PADIOU, J. C. JUMAS, ET M. RIBES, *Rev. Chim. Miner.* **18**, 33 (1981).
29. R. GREATEX, N. N. GREENWOOD, ET M. RIBES, *J. Chem. Soc. Dalton*, 500 (1976).
30. L. FOURNES, J. GRANNEC, B. LESTIENNE, Y. POTIN, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **21**, 1247 (1986).
31. L. FOURNES, P. LAGASSIE, Y. POTIN, J. GRANNEC, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **21**, 999 (1986).