

Propriétés Magnétiques et Electriques en relation avec Leur Structure, des Composés MMo_2S_4 ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$)

R. CHEVREL ET M. SERGENT*

J. L. MEURY, DANG TRAN QUAN ET Y. COLIN†

Université de Rennes, U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière," Avenue du Général Leclerc, 35000 Rennes, France

Received September 7, 1973

L'étude des propriétés magnétiques et électriques des composés MMo_2S_4 ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) en relation avec leur structure cristalline et en comparaison avec les propriétés des produits isotypes WTe_2 , βMoTe_2 et ReX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) a été présentée. Le degré d'oxydation II est attribué à l'élément M qui est responsable des propriétés paramagnétiques. Un comportement semiconducteur a été observé pour l'ensemble de ces composés. Un mécanisme de conduction dû au molybdène, présent dans le composé sous forme de chaîne dimérisée (groupement par 4), a été envisagé.

Introduction

L'étude des composés MMo_2S_4 a déjà fait l'objet de notes antérieures (1-5). Nous donnons ici les résultats des mesures de susceptibilité magnétique et de conductivité électrique de ces composées. Nous présentons également une analyse de ces résultats en liaison avec leurs propriétés structurales et celles des binaires WTe_2 , $\beta\text{-MoTe}_2$ (6), et ReX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) (7, 8) pour lesquels nous soulignons une analogie structurale avec nos composés. Nous montrons aussi les relations qui existent entre les propriétés magnétiques et électriques de toutes ces phases.

Preparation

Ces composés peuvent être obtenus soit par synthèse à partir des éléments, soit à partir du métal de transition et de la molybdénite. Il est important que l'élément M soit exempt de toutes traces d'impuretés pour pouvoir réaliser des mesures magnétiques et électriques.

* Laboratoire de Chimie Minérale B. Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

† Groupe d'Electronique et de Physique des Matériaux.

Des monocristaux ont pu être préparés soit par synthèse directe, soit par transport en phase gazeuse; dans ce dernier cas, l'agent de transport utilisé est le chlore: celui-ci est introduit par adjonction aux éléments M, Mo, S de quantités calculées de $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{Cl}_3$ ou de MoCl_2 . La réaction, dont la durée est de trois semaines, est effectuée avec un gradient de l'ordre de 20°C ($1170\text{--}1150^\circ\text{C}$). Après un refroidissement lent, on obtient des monocristaux noirs présentant un éclat métallique (Fig. 1).

Etude Radiocristallographique

Ces composés sont isotypes et cristallisent dans le système monoclinique (groupe de Laue $2/m$). Les extinctions systématiques relevées (hkl avec $h + k = 2n + 1$ et hol avec $l = 2n + 1$) sont compatibles avec les groupes spatiaux $C 2/c$ ou Cc .

Le Tableau I résume les valeurs des paramètres, des densités théoriques et expérimentales déterminées selon la méthode de pousée hydrostatique dans CCl_4 et le nombre de motifs par maille.

Les composés MMo_2S_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) étudiés par J. Guillevic et al. (9) présentent

TABLEAU I

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	d_{calc}	d_{exp}	Z
VMo_2S_4	11.853	6.478	13.356	$119^\circ 18'$	5.51	5.36	8
CrMo_2S_4	11.841	6.489	13.480	$119^\circ 40'$	5.49	5.31	8
FeMo_2S_4	11.785	6.545	13.483	$118^\circ 30'$	5.46	5.38	8
CoMo_2S_4	11.790	6.550	13.077	$119^\circ 00'$	5.69	5.55	8

une structure en couche du type $\text{M}\square\text{Mo}_2\text{X}_4$ avec un réseau de soufre hexagonal compact déformé, les éléments M et Mo sont en site octaédrique. Ces composés entrent donc dans la classification faite par Chevreton (10), et sont en plus caractérisés par la présence de chaînes Mo-Mo se développant en zig-zag parallèlement à l'axe b (Fig. 2a).

Les distances Mo-Mo sont courtes, comparées à celles existant dans MoS_2 et $\alpha\text{-MoTe}_2$ dans lesquels le molybdène est en site prismatique; elles sont par contre du même ordre de grandeur que celles relevées dans Mo_2S_3 et $\beta\text{-MoTe}_2$ (site octaédrique du molybdène) (Tableau II).

Nous relevons une analogie structurale entre les composés MMo_2S_4 , $\beta\text{-MoTe}_2$, et WTe_2 (Fig. 3).

Cette figure représente les projections suivant le plan (a, c) de la structure des composés MMo_2S_4 , $\beta\text{-MoTe}_2$, et WTe_2 . L'élément M de MMo_2S_4 occupant la moitié des lacunes

TABLEAU II

Chaînes Mo-Mo		
	$d(\text{Mo-Mo})$ (Å)	Réf.
Métal Mo	2.725	(11)
MoS_2	3.16	(12)
$\alpha\text{-MoTe}_2$	3.52	
Mo_2S_3	2.86	(13)
$\beta\text{-MoTe}_2$	$\text{Mo}_1\text{-Mo}_1 = 2.895$ $\text{Mo}_2\text{-Mo}_2 = 2.901$	(6)
CoMo_2S_4	2.85	(1)
CoMo_2S_4	$\left. \begin{array}{l} \text{Mo}_{41}\text{-Mo}_{22} = 2.827 \\ \text{Mo}_{22}\text{-Mo}_{11} = 2.756 \\ \text{Mo}_{11}\text{-Mo}_{32} = 2.864 \\ \text{M}'_{32}\text{-Mo}_{41} = 2.960 \\ d_m = 2.851 \end{array} \right\}$	(9)

octaédriques de $\beta\text{-MoTe}_2$, son insertion stabilise une nouvelle variété de MoS_2 analogue à $\beta\text{-MoTe}_2$.

FIG. 1. Monocristaux de CoMo_2S_4 (1 carreau = 1 mm).

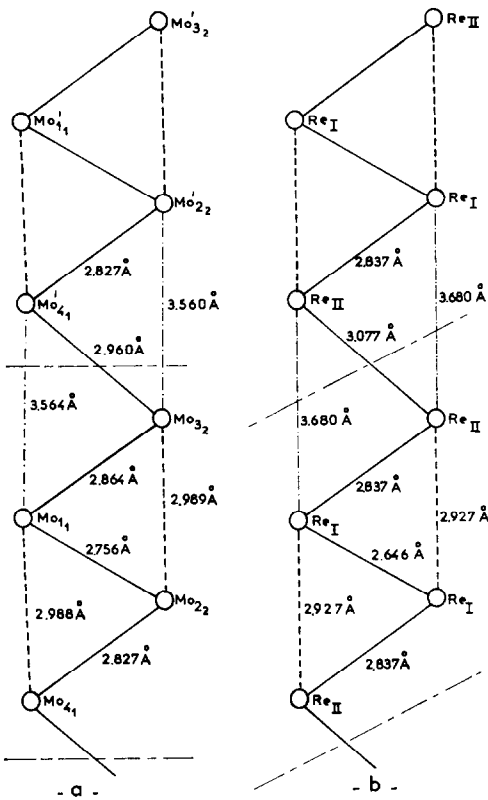


FIG. 2. (a) Chaînes Mo-Mo dans CoMo_2S_4 . (b) Chaînes Re-Re dans ReSe_2 .

Cependant, alors que dans le binaire $\beta\text{-MoTe}_2$ (configuration d^2 du molybdène) ces chaînes Mo-Mo sont régulières, dans les thiocomposés MMo_2S_4 (configuration d^3 du molybdène) ces chaînes forment des groupements de quatre Mo (Fig. 2a); la formule dimérisée s'écrit $\text{M}_2\text{Mo}_4\text{S}_8$. Cette disposition des chaînes se retrouve du reste dans ReSe_2 (configuration d^3 du rhénium) (Fig. 2b).

Mesures des Susceptibilités Magnétiques

Les mesures de susceptibilités magnétiques effectuées selon la méthode de Faraday ont été réalisées entre 80 et 300°K dans un cryostat à azote liquide à chauffage interne sous une pression d'hélium de 500 Torr; au-dessus de 300°K les mesures sont faites en tube scellé sous vide dans un microfour.

CrMo_2S_4

Ce composé est paramagnétique au-dessus de 130°K (Fig. 4), température à partir de laquelle il suit la loi de Curie-Weiss:

$$\chi = C/(T + \theta); \quad C = 2.65 \pm 0.04, \\ \theta = 315 \pm 50^\circ \text{K}, \quad \mu_{\text{eff}} = 4.6 \pm 0.1 \mu\text{B}.$$

Le moment effectif observé est voisin du moment magnétique de l'ion Cr^{2+} dans ses complexes de haut spin (4.4-4.9 μB). Parmi les diverses possibilités d'états d'oxydation et de configuration électronique pour le chrome et le molybdène, l'état Cr^{2+} est le

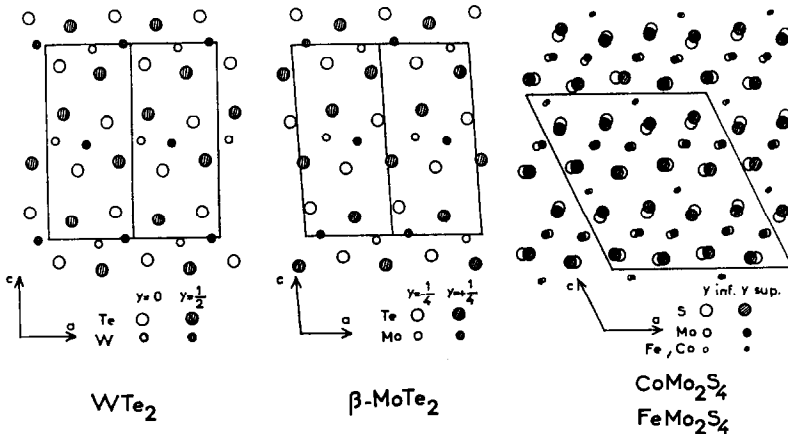


FIG. 3. Projections sur le plan (010).

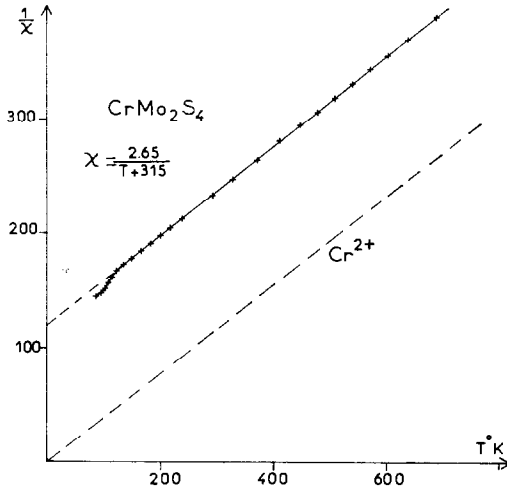


FIG. 4. Susceptibilité magnétique de CrMo_2S_4 : $1/\chi = f(T)$.

seul qui paraisse compatible avec les données expérimentales. Le chrome est donc ici divalent avec la configuration $3d^4$, le molybdène ne jouant qu'un faible rôle paramagnétique lié à l'existence des liaisons Mo-Mo. En effet $\beta\text{-MoTe}_2$ et Mo_2S_3 présentent une susceptibilité magnétique faible: $\chi_g = 2.376 \times 10^{-6}$ emu (c.g.s.) pour $\beta\text{-MoTe}_2$ (14), (cette valeur est indépendante de la température) et $\chi_g = 0.051 \times 10^{-6}$ emu (c.g.s.) pour $\text{Mo}_{2.06}\text{S}_3$ à 300°K (13). De plus ReS_2 et ReSe_2 (même

configuration électronique que Mo dans MMo_2S_4) sont diamagnétiques.

FeMo_2S_4

Au-dessus de 300°K (Fig. 5) FeMo_2S_4 est paramagnétique avec: $C = 3.78 \pm 0.04$, $\theta = 230 \pm 40^\circ\text{K}$, $\mu_{\text{eff}} = 5.50 \pm 0.1 \mu\text{B}$.

Cette valeur du moment magnétique est voisine de la valeur théorique: $5.50 \mu\text{B}$, valeur correspondant au moment magnétique du fer divalent en site octaédrique après couplage spin-orbite. Le fer a donc le degré d'oxydation II avec la configuration électronique $3d^6$ en haut spin.

Dans le domaine des basses températures, FeMo_2S_4 se comporte comme un antiferromagnétique avec un point de Néel $T_N = 130 \pm 20^\circ\text{K}$.

VMo_2S_4

Pour ce composé, les valeurs de $1/\chi$ sont très élevées (Fig. 6). Cependant au-dessus de 400°K l'inverse de la pente $C = \Delta T / \Delta(1/\chi)$ est de 2.06; ceci est compatible avec l'existence du vanadium II.

CoMo_2S_4

La préparation de ce composé présente des difficultés (1) du fait de l'existence de MoS_2 et d'impuretés ferromagnétiques. La réduction préalable du molybdène et du cobalt sous

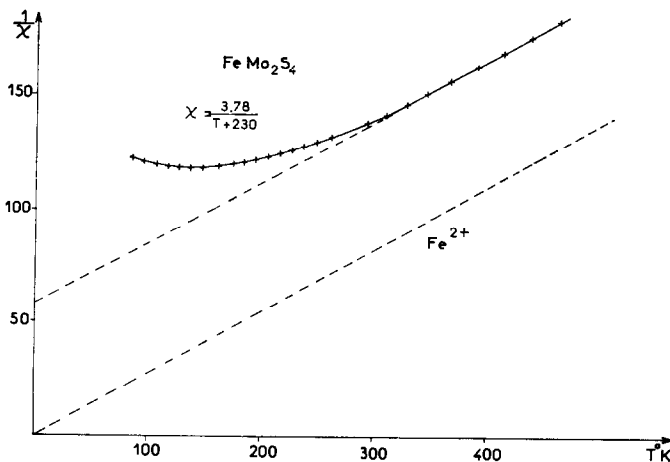


FIG. 5. Susceptibilité magnétique de FeMo_2S_4 : $1/\chi = f(T)$.

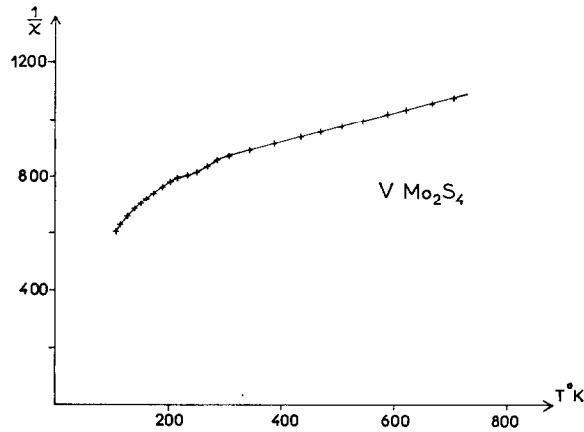


FIG. 6. Susceptibilité magnétique de VMo_2S_4 : $1/\chi = f(T)$.

hydrogène à 750°C a permis d'éliminer les impuretés ferromagnétiques. Une légère non-stoechiométrie (défaut de soufre) évite la formation de MoS_2 excédentaire. Le composé répond alors à la formule $\text{CoMo}_2\text{S}_{3.9}$, ceci étant en accord avec la valeur nettement plus faible du paramètre c (Tableau I) (c sin β perpendiculaire aux couches).

Comme pour VMo_2S_4 les valeurs de $1/\chi$ sont très élevées (Fig. 7). Cependant au-dessus de 600°K l'inverse de la pente $C = \Delta T / \Delta(1/\chi)$ est de 3; ceci est compatible avec l'existence dans ce composé du cobalt II. Aux basses températures il se comporte comme

un antiferromagnétique avec point de Néel à 195°K .

Mesures de Conductivité Electrique

Technique des Mesures

La diversité des échantillons (poudres sous forme de pastilles cylindriques, et monocristaux sous forme de petits parallélépipèdes), comme la nécessité dans le cas des monocristaux de mesurer la conductivité selon deux directions différentes (sens longitudinal, c'est-à-dire celui des chaînes Mo-Mo, et sens transversal ou sens perpendiculaire au

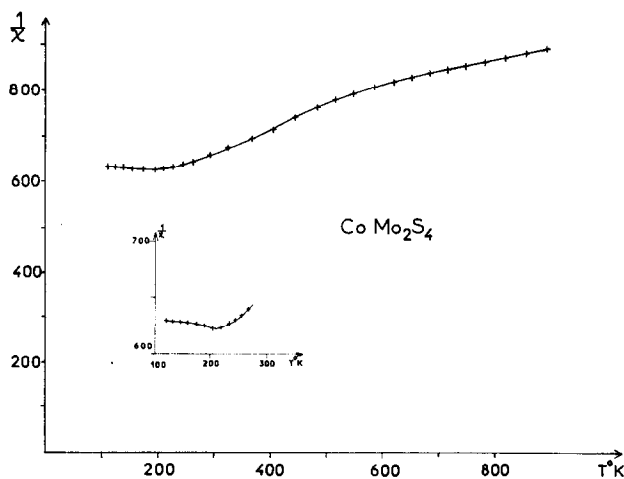


FIG. 7. Susceptibilité magnétique de CoMo_2S_4 : $1/\chi = f(T)$.

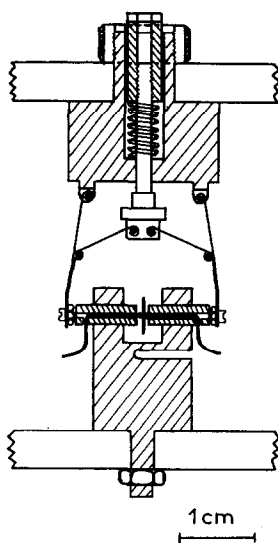


FIG. 8. Cellule de mesures de conductivité pour monocristaux (sens transversal).

plan (*a, b*) correspondant au plan des chaînes) nous ont amené à concevoir des cellules de mesures adaptées chacune à un cas particulier.

L'étude de la conductivité électrique sur les poudres a été faite en utilisant une cellule pour pastilles cylindriques du type décrit par Colin (15).

Dans le cas des monocristaux, nous avons utilisé deux types de cellule. Pour les mesures dans le sens longitudinal, l'échantillon repose, à chacune de ses extrémités, sur un support en laiton recouvert d'une mince couche d'or servant également d'amenée de courant; les prises de potentiel s'effectuent par l'intermédiaire de boules d'or s'appliquant sur des dépôts d'or réalisés au préalable sur l'échantillon par évaporation sous vide.

Compte-tenu de la fragilité et de la taille très réduite des monocristaux, nous avons été amené à concevoir une cellule spéciale pour les mesures de conductivité dans le sens transversal. Les prises de contact et la tenue mécanique de l'échantillon y sont assurées par pincement contrôlé du monocristal entre deux boules d'or. Celles-ci sont actionnées par l'intermédiaire de bras articulés solidaires d'un dispositif destiné à exercer une pression ajustable sur l'échantillon (Fig. 8).

Les mesures de conductivité ont été faites

sous atmosphère neutre d'azote, la gamme des températures explorées s'étendant de 80°K à 500°K.

Dans le but d'éliminer une éventuelle tension thermoélectrique pouvant apparaître aux bornes de l'échantillon par suite de l'existence accidentelle d'un gradient de température entre ses extrémités, une inversion automatique et périodique du sens de passage du courant a été utilisée. Par ailleurs, de façon à stabiliser la température au niveau de l'échantillon, des écrans tendant à limiter les mouvements de convection du gaz ambiant ont été disposés à l'intérieur de l'enceinte.

Ces mesures, réalisées en courant continu, ont été complétées sur certains échantillons par des mesures en courant alternatif sinusoïdal de fréquence 1592 Hz ($\omega = 10^4$ rd/s) à l'aide du pont Wayne-Kerr B 641.

Résultats des Mesures

(a) *Cas des poudres polycrystallines.* Les mesures de conductivité électrique sur des poudres MMo_2S_4 avec M (V, Cr, Fe, Co) conduisent aux résultats suivants (Fig. 9).

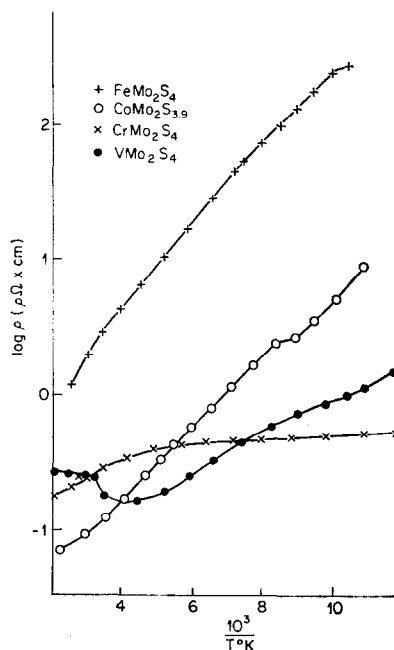


FIG. 9. $\log \rho = f(1/T)$, cas des poudres polycrystallines MMo_2S_4 , M = V, Cr, Fe, Co.

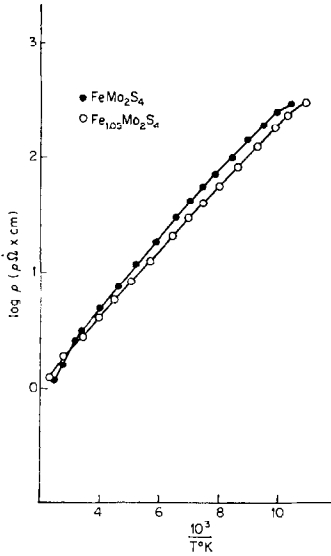


FIG. 10. $\log \rho = f(1/T)$ en fonction de la teneur en fer.

La loi de variation des courbes $\log \rho = f(1/T)$ indique un comportement semiconducteur.

Les énergies d'activation déduites des pentes de ces courbes dans les cas $M = \text{Fe}$ et $M = \text{Co}$ sont pratiquement identiques et égales à 0.11 eV. Mais elles sont beaucoup plus faibles dans le cas $M = \text{V}$ ($E = 0.06$ eV) et surtout dans celui $M = \text{Cr}$ ($E = 0.006$ eV).

Au passage par la température de Néel, les courbes de résistivité accusent une très légère cassure ($T_N = 130^\circ\text{K}$ pour $M = \text{Fe}$ et $T_N = 180^\circ\text{K}$ pour $M = \text{Co}$ d'après les courbes).

On relève une correspondance entre les courbes de conductivité électrique et celles de susceptibilité magnétique, notamment dans le cas $M = \text{V}$, en ce qui concerne les divers changements de pente.

Comme l'élément M est pratiquement le seul responsable des propriétés paramagnétiques, nous pouvons en conclure qu'il joue également un rôle important du point de vue de la conductivité électrique.

Cette conclusion se trouve renforcée par les résultats obtenus dans le cas du fer pour diverses teneurs de cet élément. Un excès de fer ($x = 1.05$) conduit en effet à une baisse de la résistivité (Fig. 10).

Les mesures magnétiques (Fig. 11) montrent que FeMo_2S_4 peut admettre un léger excès de fer.

Toutefois un défaut de fer ($x = 0.9$) conduisant à un mélange ne déplace pas la cassure de la courbe de résistivité à la température de Néel du composé (130°K).

(b) *Cas des monocristaux* (Figs. 12 et 13). Les mesures de conductivité électrique sur monocristaux ont pu être réalisées dans deux cas: $M = \text{Fe}$ et Co . Toutes les mesures conduisent, comme c'était prévisible, à une valeur de la conductivité notablement supérieure à celle mesurée pour les mêmes composés à partir de poudres polycristallines.

L'extrême finesse des monocristaux de FeMo_2S_4 et leur fragilité n'ont pas permis d'obtenir jusqu'à présent des résultats parfaitement reproductibles. Toutefois l'ordre de

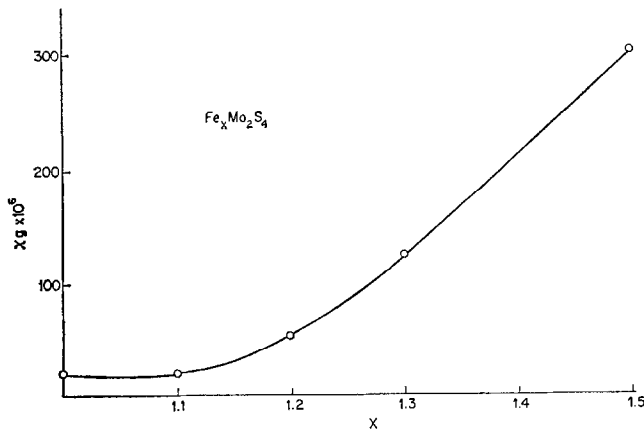
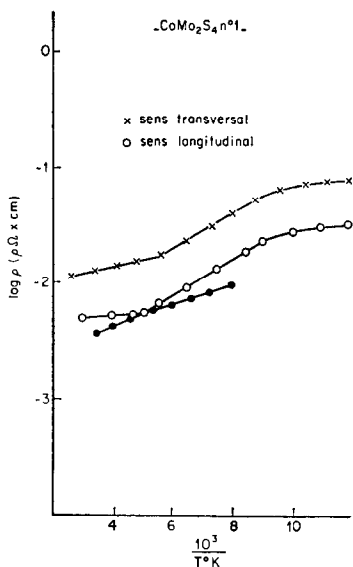


FIG. 11. Susceptibilité magnétique en fonction de la teneur en fer.

FIG. 12. $\log \rho = f(1/T)$ CoMo_2S_4 monocristal 1.

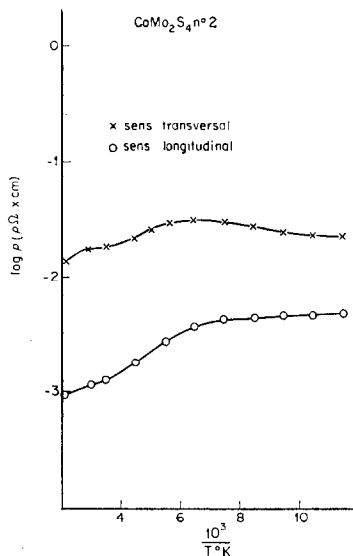
grandeur de la conductivité mesurée dans le sens des chaînes de molybdène serait de $10\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à la température ambiante.

L'étude de CoMo_2S_4 a porté sur deux monocristaux de préparations différentes (Figs. 12 et 13), et permet de préciser les points suivants :

Comme dans le cas des poudres nous relevons une décroissance de la résistivité lorsque la température s'élève.

La conductivité mesurée dans le sens longitudinal (sens des chaînes Mo-Mo) est, pour chacun des échantillons, plus importante que celle relevée dans le sens transversal (sens perpendiculaire au plan (a, b) contenant ces chaînes). Ce résultat met donc en évidence le rôle joué par la conduction à l'intérieur même des chaînes. Toutefois le rapport entre les conductivités selon ces deux directions n'excède pas un facteur 10. La contribution des chaînes à la conduction ne représenterait donc qu'une fraction de la conductivité globale observée.

L'existence de mécanismes de conduction autres que celui propre aux chaînes de molybdène se trouve renforcée par le fait que l'on note une certaine correspond-

FIG. 13. $\log \rho = f(1/T)$ CoMo_2S_4 monocristal 2.

ance entre les lois de variation de la résistivité en fonction de la température pour chacune des deux directions (courbes pratiquement parallèles).

Discussion

Le caractère semiconducteur des composés renfermant un élément de transition et présentant par exemple un écart à la stoechiométrie peut s'expliquer par l'existence de porteurs liés conduisant au mécanisme de conduction par sauts. Ainsi, dans nos composés, un défaut de soufre, par exemple, conduirait à admettre l'existence d'un certain nombre d'atomes de molybdène au degré d'oxydation II. Par ailleurs, l'étude de la structure et des propriétés magnétiques de ces composés laisse prévoir des liaisons de type métallique entre les atomes de molybdène constituant les chaînes. De ce fait, il semble donc illusoire d'espérer mettre en évidence le passage d'un porteur d'un site à l'autre à l'intérieur d'un dimère de molybdène. Toutefois, à l'intérieur d'une même chaîne, la distance Mo-Mo étant accrue lors du passage d'un groupe de quatre molybdène au groupe suivant, le saut de porteurs à ce niveau pourrait conduire à un comportement semiconducteur du type "conduction par sauts."

La théorie de Heikes (16) sur ce mode de conduction prévoit un changement de pente dans les courbes de conductivité au passage de la température de couplage T_c . Il précise la loi de variation de part et d'autre de cette température:

$$\begin{aligned}\sigma &\sim T e^{-\Delta G_c/kT} && \text{au-dessous de } T_c \\ \sigma &\sim (1/T) e^{-\Delta G_c/kT} && \text{au-dessus de } T_c\end{aligned}$$

Dans ces conditions, la droite $\log T\rho/T_c = f(1/T)$ pour $T < T_c$ doit être dans le prolongement de $\log T_c\rho/T = f(1/T)$ pour $T > T_c$, ou doit faire avec elle un angle très proche de 180° .

Ce résultat a été obtenu sur l'un des monocristaux de CoMo_2S_4 étudiés (Fig. 12) précisément dans le sens longitudinal et pour une température critique de 200°K , valeur très voisine de celle obtenue pour la température de Néel de ce composé à partir des mesures magnétiques. La valeur de ΔG_c correspondante est de l'ordre de 0.06 eV . Acket (17) signale que l'énergie d'activation des sauts est voisine de 0.1 eV pour TiO_2 , Heikes et Chen (18) trouvent des valeurs comprises entre 0.016 eV et 0.028 eV pour EuS dopé au La.

Il n'est peut-être pas exclu non plus que cet élargissement de la distance Mo-Mo puisse apporter une contribution à la conductivité selon un mécanisme de conduction de type semimétallique.

La phase $\beta\text{-MoTe}_2$, de structure analogue à celle de nos composés, est métallique. Or elle ne possède pas de couche M et les chaînes de molybdène ne sont pas discontinues. Par contre ReS_2 et ReSe_2 qui présentent le caractère de dimérisation du rhénium sont semiconducteurs (8). Ces résultats montrent d'une part que le groupement des atomes de molybdène à l'intérieur des chaînes tend à en réduire le comportement "métallique," et d'autre part l'influence de l'élément M sur les propriétés électriques comme les propriétés magnétiques.

A cela il faut encore certainement ajouter une contribution à la conductivité des impuretés, comme en témoigne la dispersion des mesures effectuées sur deux monocristaux de CoMo_2S_4 de préparations distinctes.

Enfin, sur l'un des monocristaux, des

mesures de résistivité ont également été réalisées en courant alternatif. Les allures des courbes sont très semblables à celles obtenues en courant continu sur le même échantillon; ce résultat peut être expliqué par la faible valeur de la fréquence.

Conclusion

Dans cet exposé nous avons tenté d'interpréter les résultats de nos mesures magnétiques et électriques des composés MMo_2S_4 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) à l'aide de récents travaux portant sur leur structure. C'est ainsi que la présence de liaisons du type métallique entre les atomes de molybdène rend compte du faible rôle magnétique joué par cet élément et permet d'attribuer à l'élément M, entièrement responsable des propriétés magnétiques, le degré d'oxydation II. De même, les mesures de conductivité électrique, bien que ne permettant pas encore de connaître avec certitude les mécanismes de conduction, ont toutefois permis, grâce à la connaissance de la structure, de préciser les divers facteurs pouvant apporter une contribution à la conductivité globale de nature semiconductrice. C'est ainsi que nous notons l'importance de l'élément M grâce aux mesures de conductivité en fonction de sa concentration et à la corrélation entre les courbes de susceptibilité magnétique et de conductivité électrique. Nous avons également mis en évidence, dans le cas des monocristaux, le rôle joué par les chaînes de molybdène susceptibles de provoquer une conduction par sauts d'un dimère de molybdène au suivant. Enfin nous relevons une contribution importante à la conductivité due aux impuretés contenues dans les échantillons. Par ailleurs, l'analogie structurale que nous avons soulignée entre nos composés et les phases WTe_2 , $\beta\text{-MoTe}_2$, ReS_2 , et ReSe_2 nous a amené à entreprendre une étude comparée des propriétés magnétiques et électriques de tous ces corps et devrait ainsi nous permettre de déterminer les divers mécanismes de conduction. Il s'avère nécessaire maintenant de travailler sur des échantillons d'une plus grande pureté. Des efforts dans ce domaine, joints à une extension de la gamme des températures explorées, en parti-

culier vers les faibles valeurs, ainsi que des mesures d'effet Hall et de pouvoir thermo-électrique (pour lequel des mesures ponctuelles nous ont montré que les porteurs majoritaires étaient des électrons dans les cas $M = \text{V}$, Cr , Co et des trous dans les cas $M = \text{Fe}$) devraient permettre de cerner davantage le problème. Des mesures d'absorption dans le visible et dans l'infrarouge nous renseigneraient sur la largeur de la bande interdite de ces semiconducteurs. Ces travaux sont actuellement en cours.

References

1. J. M. VAN DEN BERG, *Inorg. Chim. Acta* 2-3, 216 (1968).
2. K. ANZENHOFER ET J. J. DE BOER, *Acta Cryst. B* 25, 1419 (1969).
3. R. CHEVREL, M. SERGENT, ET J. PRIGENT, *C.R. Acad. Sc. Paris* 267, 1135 (1968).
4. R. CHEVREL, J. GUILLEVIC, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sc. Paris* 271, 1240 (1970).
5. J. GUILLEVIC, R. CHEVREL, M. SERGENT, ET D. GRANDJEAN, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.* 93, 495 (1970).
6. B. E. BROWN, *Acta Crystallogr.* 20, 268 (1966).
7. N. W. ALCOK ET A. KJEKSHUS, *Acta Chem. Scand.* 19, 79 (1965).
8. J. C. WILDERVANCK ET F. JELLINEK, *J. Less. Common Metals* 24, 73 (1971).
9. J. GUILLEVIC, J. Y. MAROUILLE, ET D. GRANDJEAN, *Acta Crystallogr.*, B30, 111 (1974).
10. M. CHEVRETON, E. F. BERTAUT, ET S. BRUNIE, *Bull. Soc. Scient. Bretagne* 39, 77 (1964).
11. "Interatomic Distances." Chemical Society Publication No. 11 (1958).
12. D. PUOTINEN ET R. E. NEWHAM, *Acta Crystallogr.* 14, 169 (1961).
13. R. DE JONGE, T. J. A. POPMA, G. A. WIEGERS, ET F. JELLINEK, *J. Solid State Chem.* 2, 188 (1970).
14. M. B. VELLINGA, R. DE JONGE, ET C. HAAS, *J. Solid State Chem.* 2, 299 (1970).
15. Y. COLIN, Thèse, Rennes, 1966.
16. R. R. HEIKES, A. A. MARADUDIN, ET R. C. MILLER, *Ann. Phys. (New York)* 8, 733 (1963).
17. G. A. ACKET, Thèse, Utrecht, 1965.
18. R. R. HEIKES ET C. W. CHEN, *Physics* 1, 159 (1964).