

Etude par Effet Mössbauer de la Structure et des Propriétés de Diffusion de la Phase Antifluorine Nonstoechiométrique: $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$

J. P. MOTTE* ET N. N. GREENWOOD

Department of Inorganic and Structural Chemistry, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, England

Received March 1, 1974

La maille de $\text{Li}_{8+4x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_4$ ($-0.17 < x < +0.09$) résulte d'une surstructure de l'antifluorine avec ordre partiel des atomes d'étain dans le groupe d'espece $P_{\bar{4}3n}$. Le spectroscopie Mössbauer, appliquée à trois compositions ($x = -0.14, 0, 0.08$), confirme les résultats de la diffraction X pour la répartition de l'étain. Elle permet de localiser les atomes de lithium sur les différents sites (tétraédriques et octaédriques) en montrant que le déplacement isomérique observé pour l'étain est fonction directe de l'occupation par le lithium des interstices octaédriques. Elle établit aussi les caractéristiques de la diffusion du lithium dans ce réseau en fonction de la température et de la composition.

The unit cell of $\text{Li}_{8+4x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_4$ ($-0.17 < x < +0.09$) results from an antifluorite superlattice with partial ordering of the tin atoms in space group $P_{\bar{4}3n}$. Mössbauer spectroscopy, applied to three compositions ($x = -0.14, 0, 0.08$), confirms the X-ray diffraction results with regard to tin distribution. Lithium atoms can be located on the different sites (tetrahedral and octahedral) from the fact that the isomer shift observed for the tin is a direct function of the occupation by lithium of the octahedral interstices. Mössbauer spectroscopy also establishes the characteristics of lithium diffusion in the lattice as a function of temperature and composition.

I. Introduction

D'une façon générale, le lithium forme avec les métaux des pnictures ternaires qui conservent le caractère salin des pnictures de lithium: Li_3N , Li_3P ... de formule générale:



Ces composés présentent la structure antifluorine, les anions X^{3-} réalisant un empilement cubique à faces centrées, le lithium et le métal se répartissant dans les sites d'environnement tétraédriques (1) (Fig. 1). Dans le système (lithium, étain, phosphore), c'est le cas du phosphure de formule Li_5SnP_3 ($a = 5.97 \text{ \AA}$) qui présente une répartition statistique des cations métalliques sur les sites tétraédriques.

* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Minérale A, Université de Nancy I, Case Officielle No. 140, 54037 Nancy Cedex, France.

Copyright © 1975 by Academic Press, Inc.
All rights of reproduction in any form reserved.
Printed in Great Britain

Maslout (2) a en outre mis en évidence l'existence d'une combinaison présentant un excès de cations par rapport à l'antifluorine. La phase $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ obtenue suivant ($\text{Li}_5\text{SnP}_3 + \text{Li}_3\text{P}$) est cubique. Le paramètre cristallin $a = 11.95 \text{ \AA}$, sensiblement le double de celui de Li_5SnP_3 , traduit un arrangement ordonné des atomes d'étain sur les sites tétraédriques, l'empilement des anions P^{3-} restant le même (C.F.C.).

La stoechiométrie impose que le lithium occupe en partie les sites octaédriques, comme c'est le cas dans Li_3Bi , mais il n'est pas sûr qu'il sature d'abord complètement les sites tétraédriques, car cette situation mixte, dans laquelle chaque site est partiellement lacunaire, se rencontre dans UO_{2+x} et dans $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_{2+x}$ notamment (3).

La phase $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ présente un domaine d'homogénéité sur la ligne $\text{Li}_3\text{P}-\text{Li}_5\text{SnP}_3$ du diagramme ternaire (Li, Sn, P), les limites du

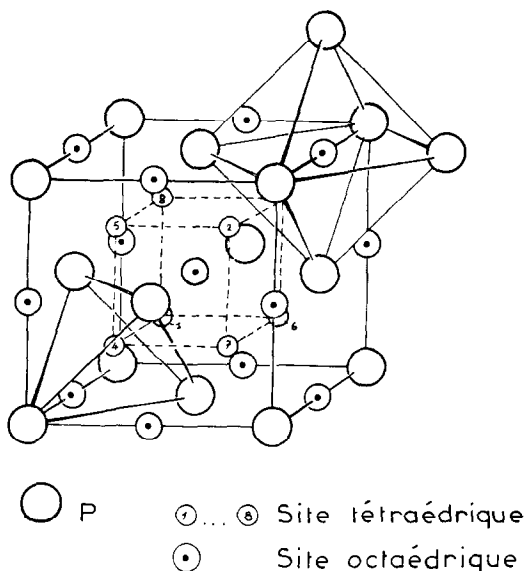


FIG. 1. Réseau antifluorine des pnictures: $\text{Li}_{2n-3}\text{M}^{(n)}\text{X}_{n-1}$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$). Les sites octaédriques sont vacants dans la structure antifluorine normale.

rapport atomique (lithium/étain) étant voisines de: 6.25 et 9.25. A l'intérieur de ce domaine, la nonstoechiométrie résulte d'un excès de cations, la matrice des phosphores restant inchangée.

Enfin, une étude préliminaire par R.M.N. de ^7Li a montré que le lithium diffuse à la température ambiante dans la phase Li_8SnP_4 , le réseau cristallin cessant d'être rigide aux environs de 180°K pour la composition Li_8SnP_4 . Par contre, le réseau de Li_5SnP_3 est rigide à la température ambiante.

La spectrométrie Mössbauer (4) précisant l'environnement électronique de l'étain devrait nous renseigner sur la répartition du lithium entre les différents sites tétraédriques et octaédriques et sur l'évolution de cette répartition dans le domaine de température où se produit la diffusion du lithium.

II. Partie Expérimentale

Les spectres Mössbauer ont été obtenus au moyen d'un spectromètre comprenant un vibreur MVT 3, un amplificateur de mouvement MD 3 et un générateur de fonction MFG 3 d'Elscint Ltd., Israel. Ces unités ont

été couplées à un analyseur multicanaux Northern Scientific Inc. NS 630. L'échelle des vitesses a été étalonnée à la température ambiante à l'aide d'une source de $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$, l'absorber étant une feuille de fer enrichie en fer 57. Les mesures dans le domaine $80^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$ ont été faites en utilisant un cryostat de température variable Ricor MCH 5 et un contrôleur de température Ricor TC4 B. La température, contrôlée par un thermocouple or (0.03%)–chromel, était ajustée à 0.1°K . La source radioactive était constituée de 15 mCi de ^{119}Sn dans BaSnO_3 . Les largeurs de raies typiques non corrigées étaient de 0.95 mm/sec. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à la source (i.e., aussi SnO_2). L'épaisseur des échantillons était $\sim 1 \text{ mg } ^{119}\text{Sn}/\text{cm}^2$ (i.e., $\sim 11.7 \text{ mg Sn}/\text{cm}^2$ ou 25–30 mg d'échantillon par cm^2). Les échantillons ont été préparés par Maslout suivant les méthodes données en Ref. (2).

III. Structures des Phosphures à Basse Température

Li_5SnP_3

Le spectre Mössbauer est un doublet non entièrement résolu (Fig. 3). Le déplacement isomérique: $+1.56 \text{ mm/sec}$ correspond à Sn(IV) et peut être comparé à celui de l'étain dans SnI_4 ($+1.55 \text{ mm/sec}$). C'est un cristal

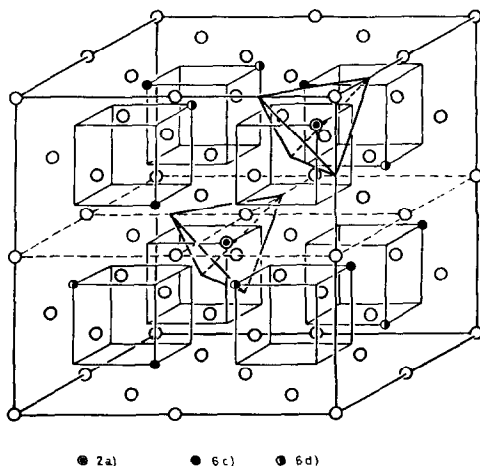


FIG. 2. Maille cristallographique de: $\overline{\text{Li}_5\text{SnP}_4}$ ($Z=8$). L'origine des coordonnées se trouve en: $-1/8, -1/8, -1/8$ par rapport au centre de la maille.

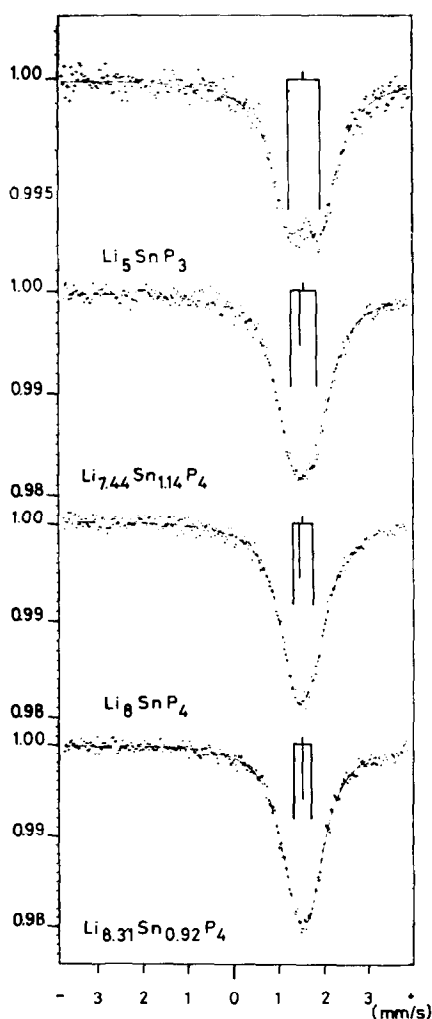


FIG. 3. Spectres Mössbauer des phosphures à 100°K.

moléculaire dans lequel les atomes d'étain et d'iode sont liés de façon covalente avec l'étain au centre et l'iode aux sommets d'un tétraèdre (5). Il indique de fortes liaisons covalentes entre l'étain et les phosphores voisins.

L'effet quadrupolaire (0.71 mm/sec) traduit un ordre à courte distance. L'étain étant statistiquement réparti sur les sites tétraédriques, un calcul simple montre que chaque atome d'étain a deux atomes d'étain second-

voisins, la probabilité d'avoir un Sn premier voisin étant par ailleurs très faible (1/6).

Nous avons donc des chaînes continues-Sn-P-Sn-P-Sn se prolongeant de façon aléatoire dans le cristal et l'effet quadrupolaire mesure principalement la dissymétrie de l'environnement des atomes d'étain au niveau des cations second-voisins.

L'amplitude de l'effet Mössbauer obtenue par la surface de la courbe de résonance suit une loi de variation normale avec la température traduite par une température de Debye (voir Section IV)

$$\theta_M = 217^\circ\text{K}$$

$\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$

A la composition $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ les atomes d'étain s'ordonnent sur les sites tétraédriques de la même manière que le métal de transition dans Li_7MnN_4 et Li_7VN_4 (6), c'est-à-dire dans les positions 2a et 6c du groupe d'espace P_{43n} (Fig. 2). Plus généralement dans la phase $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ les atomes d'étain occupent les sites 2a de symétrie cubique, puis les sites équivalents 6c et 6d de symétrie quadratique en saturant préférentiellement les sites 6c. La diffraction X ne permet pas de préciser si les sites 6c et 6d non occupés par l'étain restent lacunaires ou accueillent du lithium (7). Enfin, la symétrie de la structure est telle qu'il n'existe que deux types d'interstices d'environnement octaédrique:

les sites: 8e $x \sim -1/8$ entourant les sites 2a et représentés sur la Fig. 2,

et les sites: 24i $x \sim 1/8, y \sim 1/8, z \sim 3/8$, entourant les sites 6c et 6d.

Le spectre Mössbauer de $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ est une raie large qui devient plus symétrique en allant de la composition:

$\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$ à $\text{Li}_{8.31}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$ (Fig. 3)

La résolution des spectres a été conduite en imposant comme contraintes:

1 raie unique pour Sn en 2a

1 doublet pour Sn en 6c et 6d

chaque composante ayant même largeur de raie, celle de Sn dans Li_5SnP_3 pour une épaisseur équivalente de l'échantillon. Nous

TABLEAU I
PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE LA PHASE $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ À 100°K

Composition		$\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$	Li_8SnP_4	$\text{Li}_{8.31}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$
δ Déplacement isomérique (mm/sec)	Sn en 2a	1.48	1.47	1.53
	Sn en 6c, 6d	1.57	1.55	1.53
ΔE_q Effet quadropolaire (mm/sec)	Sn en 6c, 6d	0.59	0.45	0.37
χ^2 Critère statistique	Un seule lorentzienne (252) ^a	264	235	243
	Modèle proposé (251) ^a	192	226	217

^a Nombre de degrés de liberté.

avons supposé une variation linéaire de la largeur de raie Γ avec la température, à épaisseur constante de l'échantillon.

L'incertitude absolue sur les déplacements isomériques est de ± 0.02 mm/sec. L'incertitude relative sur les déplacements isomériques des sites 2a et 6c 6d) pour une même phase est de 0.01 mm/sec.

D'une façon générale, les déplacements isomériques constatés dans le domaine de stoechiométrie de la phase $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ confirment le degré d'oxydation présumé de l'étain, soit IV.

Enfin, l'étain dans les sites 2a est nettement particularisé en regard de l'insertion du lithium dans les interstices octaédriques.

$\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$

La diminution du déplacement isomérique de Sn en 2a s'explique par l'insertion du lithium en excès sur les sites 8e ($x \sim -1/8$) entourant les sites 2a, la proximité du lithium très électropositif induit un transfert de charge de l'étain vers le phosphore rendant la liaison Sn-P moins covalente.

La similitude des déplacements isomériques pour Sn dans Li_5SnP_3 et Sn en 6c et 6d permet d'avancer que les interstices octaédriques qui les entourent 24i sont pratiquement exempts de lithium. La maille contient huit motifs $\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$ soit: $\text{Li}_{59.5}\text{Sn}_{9.1}\text{P}_{32}$, en supposant les sites 6d uniquement occupés par Sn ou lacunaires, les sites tétraédriques susceptibles de contenir Li sont au nombre

de: $64 - 14 = 50$. Nous aurions donc seulement $9.5 - 8 = 1.5$ Li uniformément répartis sur les sites 24i dont l'influence sur le déplacement isomérique des sites 6c et 6d est négligeable.

Li_8SnP_4

La maille contient: $\text{Li}_{64}\text{Sn}_8\text{P}_{32}$. Avec la même hypothèse que précédemment, l'excès de lithium sur les sites 24i est de: $14 - 8 = 6$ atomes, c'est-à-dire qu'en moyenne chaque site 6c est voisin d'un lithium interstitiel. La valeur mesurée (1.55 mm/sec) du déplacement isomérique pour les sites 6c s'accorde avec ce modèle:

pour 4 Li interstitiels autour d'un étain
2a dans $\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.44}\text{P}_4$

$$\delta_{2a} - \delta_{6c} = -0.09 \text{ mm/sec.}$$

Cette différence est directement proportionnelle au nombre de Li octaédriques voisins. Donc pour 1 Li interstitiel, on devrait observer:

$$\Delta\delta = -0.023 \text{ mm/sec.}$$

Ceci conduit à un déplacement isomérique théorique de:

$$1.57 - 0.023 = 1.547 \text{ mm/sec}$$

que est très proche de la valeur observée.

$\text{Li}_{8.41}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$

Les sites 2a ne sont plus particularisés du point de vue de l'entourage par le lithium

qui est uniformément réparti entre les interstices octaédriques $8e$ et $24i$. La maille contient: $\text{Li}_{66.5}\text{Sn}_{7.4}\text{P}_{32}$, l'excès de lithium est alors de: 16.5 atomes, c'est-à-dire qu'en moyenne chaque site d'étain est voisin de deux lithiums interstitiels. Soit un déplacement isomérique théorique de:

$$5.57 - 0.045 = 1.525 \text{ mm/sec}$$

pour une valeur expérimentale de: 1.53 mm/sec.

La variation de l'effet quadrupolaire mesurée au niveau des sites $6c$ (et $6d$) dans les limites de stoechiométrie de la phase $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ s'accorde avec le taux de remplissage de ces sites par l'étain. En supposant que pour la composition Li_8SnP_4 l'effet quadrupolaire mesuré reflète le gradient du champ résultant de la symétrie du cristal pour une occupation totale par l'étain des seuls sites $2a$ et $6c$, la diminution observée de ΔE_q pour la composition $\text{Li}_{8.31}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$ traduit principalement la répartition homogène du lithium sur l'ensemble des interstices octaédriques, les sites $6c$ restant occupés à 90% par l'étain.

Par ailleurs, l'augmentation de ΔE_q observée pour la composition $\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$ s'explique par l'occupation partielle des sites $6d$ (18%). Ceci provoque une dissymétrie supplémentaire de l'environnement des étains en $6c$ au niveau des cations tétraédriques second-voisins.

En résumé, la spectroscopie Mössbauer permet de proposer le modèle suivant quant à la structure de la phase $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$. Jusqu'à la composition Li_8SnP_4 , le lithium sature les interstices octaédriques $8e$ et se répartit entre les interstices $24i$. La limite inférieure de stoechiométrie de la phase ($\text{Li}/\text{Sn} \simeq 6.25$) coïncide pratiquement avec la possibilité de saturer les sites $8e$ ($\text{Li}/\text{Sn} = 6.10$). Nous pouvons remarquer en outre que les lacunes tétraédriques, à savoir les sites $6c$ et $6d$ exempts d'étain, n'apparaissent pas associés aux atomes de lithium occupant les interstices octaédriques $24i$.

Entre les compositions Li_8SnP_4 et $\text{Li}_{8.31}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$ le remplissage progressif des interstices $24i$ doit amener des tensions dans l'entourage des sites $2a$ et provoque un réarrangement du réseau cristallin, les atomes

de lithium se répartissant alors de façon uniforme entre tous les interstices octaédriques.

IV. Diffusion du Lithium

L'influence de la diffusion d'atomes interstitiels sur le spectre Mössbauer de noyaux appartenant à la matrice a été traitée théoriquement par Krivoglaz (8). Il montre que les forces statiques créées par les atomes interstitiels provoquent une atténuation de l'effet Mössbauer. Ceci est dû au fait que, après un temps court par rapport à la durée de vie de l'état excité, à cause de la diffusion d'atomes interstitiels, la position du noyau absorbant a une indéfinition de l'ordre de grandeur du déplacement quadratique moyen produit par ces atomes.

L'intensité de la raie Mössbauer dans le spectre d'absorption est affectée d'un facteur:

$$\exp\{-2(W_0 + W'_0)\} \text{ au lieu de: } \exp\{-2W_0\}$$

en absence de diffusion. Le coefficient W'_0 traduit le déplacement statique de l'atome résonnant provoqué par la diffusion des atomes interstitiels. Il peut ainsi permettre d'apprécier le phénomène de diffusion au voisinage de l'atome résonnant.

En admettant un modèle de Debye pour le spectre de phonons, la fraction sous recul pour le réseau rigide est donnée par (4):

$$f = e^{-2W_0} = \exp \left\{ \frac{-6E_r}{k\theta} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{xdx}{e^x - 1} \right] \right\}$$

E_r = énergie de recul du noyau libre, θ température de Debye. Pour $T > \theta/2$, nous obtenons

$$f \simeq \exp\{(-6E_r/k\theta^2)T\}.$$

Dans le domaine de diffusion à basse température où la fréquence des sauts est infiniment petite devant la fréquence des vibrations thermiques ($\simeq 10^{12}$ Hz) nous pouvons admettre que le modèle de Debye est encore valable pour décrire les vibrations thermiques de l'atome résonnant, nous obtenons:

$$f \simeq \exp\{(-6E_r/k\theta^2)T - 2W'_0\}. \quad (1)$$

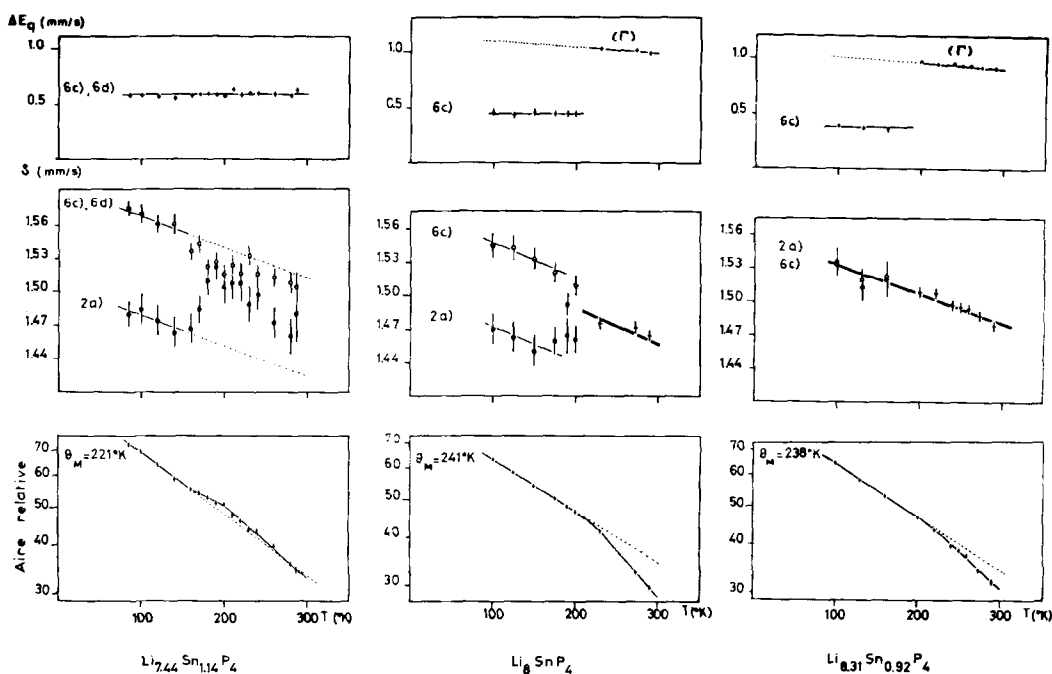


FIG. 4. Paramètres Mössbauer des phosphures en fonction de la température.

Les variations de la fraction sans recul avec la température doivent ainsi s'écarter d'autant plus du modèle de Debye pour le réseau rigide que la diffusion augmente et accroît le déplacement statique de l'atome résonnant.

La diffusion du lithium est marquée dans tous les cas par l'apparition d'une raie de résonance plus symétrique traduisant la délocalisation des atomes de lithium interstitiels (Fig. 4). L'amplitude de l'effet Mössbauer devient inférieure à celle prévue par le modèle de Debye, mais le logarithme de la fraction sans recul suit encore une loi de variation linéaire en fonction de la température après un domaine de transition correspondant au début du phénomène de diffusion.

Nous constatons que le déplacement statique W' de l'atome résonnant croît linéairement avec la température. Il s'obtient à partir de la différence des pentes des deux portions linéaires. Le domaine de transition est caractérisé par un autre phénomène dont l'apparition, pour la composition Li_8SnP_4 , coïncide avec le début de la diffusion du lithium observée en R.M.N. Nous observons

une fraction sans recul supérieure à celle prévue par le modèle de Debye.

Avec $\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$, l'effet, quoique faible, est observable avec un échantillon d'épaisseur normale

Avec Li_8SnP_4 , cet effet est très faible et n'est observable qu'avec un échantillon extrêmement fin, à la limite d'observation pratique de l'effet (Fig. 5, échantillon 2). Avec un échantillon normal (No. 1, de l'ordre de 1 mg/cm^2 ^{119}Sn) l'effet est masqué par le phénomène de saturation qui se traduit notamment par l'accroissement de la température de Debye expérimentale (température Mössbauer) dans la zone où le réseau est rigide.

Avec $\text{Li}_{8.31}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$ le phénomène n'apparaît pas. Cet effet peut s'expliquer par le fait que nous avons deux types d'atomes d'étain dans le cristal avec différents f :

Sites 6c et 6d où chaque Sn est entouré par au plus un lithium interstitiel

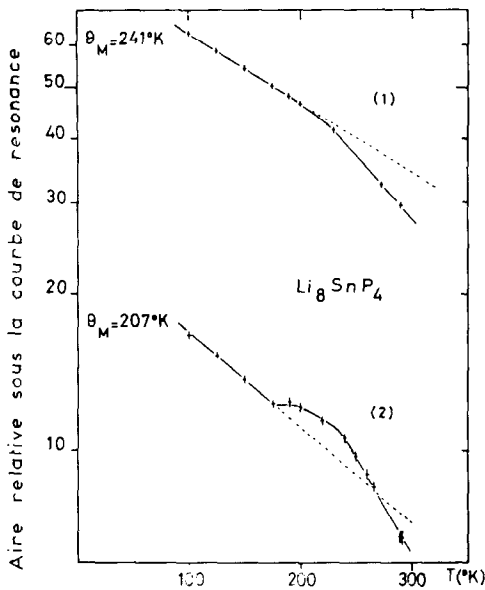


FIG. 5. Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur les variations de la fraction sans recul.

Sites 2a où chaque Sn, entouré par quatre lithium interstitiels, est plus fortement maintenu sur son site et présente une fraction sans recul plus grande.

Lorsque la diffusion débute, les lithiums interstitiels entourant les sites 2a sautent jusqu'aux interstices entourant les sites 6c (et 6d) et augmentent la fraction sans recul de ces atomes qui sont environ trois fois plus nombreux que les premiers. D'où une augmentation de la fraction sans recul globale.

Cet effet doit être plus important au début du phénomène de diffusion lorsque les temps de séjour du lithium sur les interstices sont grands et s'atténuent assez rapidement compte tenu de la décroissance exponentielle des temps de séjour avec la température.

Il apparaît que cet effet est quantitativement peu important et ne se manifeste que dans le domaine de transition.

$\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$

La diffusion du lithium se manifeste sur les paramètres Mössbauer au-dessus de

160°K. La comparaison des résultats obtenus pour cette composition et la composition Li_8SnP_4 suggère que la diffusion y reste peu importante et localisée au voisinage des sites 2a.

D'une part, ces sites restent particularisés quant au déplacement isomérique des atomes d'étain qui les occupent. Schématiquement, nous pouvons évaluer à 300°K la proportion d'atomes de lithium restant sur leurs interstices pour le réseau rigide par le rapport:

$$\frac{[\delta_{2a} - \delta_{6c,6d}] 300^\circ\text{K}}{[\delta_{2a} - \delta_{6c,6d}] 100^\circ\text{K}} \approx 1/2.$$

D'autre part, l'effet d'atténuation évalué selon Eq. (1):

$$2 W'_o/\Delta T = 0.22 (6 E_r/k\theta^2)$$

Il est environ cinq fois inférieur à celui constaté avec Li_8SnP_4 .

Li_8SnP_4

La diffusion du lithium s'observe vers 180°K. Au-dessus de 200°K la distribution des lithiums interstitiels devient uniforme dans le cristal et le spectre Mössbauer se résout à une seule lorentzienne de largeur de l'ordre de 1.00 mm/sec, enveloppe d'un grand nombre de raies.

L'effet d'atténuation est intense, nous obtenons selon (Eq. 1), avec indifféremment les échantillons (1) ou (2) du diagramme 5:

$$2 W'_o/\Delta T \approx 6 E_r/k\theta^2 =$$

$$4.2 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1} \text{ avec } \theta = 207^\circ\text{K}.$$

Le déplacement statique augmente aussi vite avec la température que le déplacement quadratique moyen traduisant les vibrations thermiques. La diffusion apparaît ici comme un phénomène aléatoire: chaque interstice a la même probabilité d'accueillir un atome de lithium pendant la diffusion. Dans le domaine de diffusion, la répartition des lithiums interstitiels est totalement désordonnée contrairement à la structure partiellement ordonnée du réseau rigide.

$\text{Li}_{8.31}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$

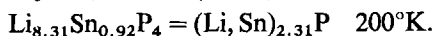
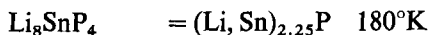
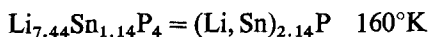
La diffusion du lithium se manifeste sur la fraction sans recul vers 220°K, mais dès

200°K le spectre se résoud à une seule lorentzienne. L'effet d'atténuation est sensiblement trois fois moindre que celui observé avec Li_8SnP_4 :

$$2 W'_o/\Delta T = 0.37 (6 E_r/k\theta^2).$$

Discussion

Le début de la diffusion du lithium s'observe normalement à des températures croissantes avec la diminution du nombre de lacunes dans le domaine de stoechiométrie de la phase Li_8SnP_4 :



Cependant, les différences considérables observées quant à l'effet d'atténuation pour différentes compositions d'une même phase révèlent l'influence de processus diffusionnels distincts.

Le chemin de diffusion le plus probable dans un réseau cubique à faces centrées passe le long des diagonales du cube reliant un site tétraédrique (octa.) à un site octaédrique (tétra.). Il fait donc intervenir les deux sous-réseaux de lithium. Par ailleurs, le déplacement statique de l'atome résonnant résulte essentiellement d'un saut de lithium sur un des interstices octaédriques distant de: $a(\sqrt{3}/8)$. Un saut sur une lacune tétraédrique distante de: $a/4$ est moins ressenti du fait de son éloignement.

Une interprétation plus complète des

résultats Mössbauer nécessite alors de connaître l'importance relative de la diffusion dans chaque sous-réseau de lithium, ce que nous pouvons attendre d'une étude R.M.N. de ${}^7\text{Li}$.

Remerciements

Nous remercions le Dr. T. C. Gibb de son aide pour le traitement informatique des résultats et les Drs. R. Greatrex et A. T. Howe pour d'enrichissantes discussions. Ce travail fut effectué au cours d'un stage postdoctoral (par J.P.M.) financé en partie par la Royal Society dans le cadre des échanges Européens.

Références

1. R. JUZA, K. LANGER, ET K. VON BENDA, *Angew. Chem.* **10**, 373 (1968).
2. A. EL MASLOUT, Thèse de Spécialité, Nancy, 1972; A. EL MASLOUT, J. P. MOTTE, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **7**, 250-254 (1973).
3. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, D. STEELE, R. I. TAYLOR, ET B. T. M. WILLIS, *Solid State Commun.* **8**, 171 (1970).
4. N. N. GREENWOOD ET T. C. GIBB, "Mössbauer Spectroscopy," Chapman and Hall, London, 1971.
5. S. BUKSHPAN ET R. H. HERBER, *J. Chem. Phys.* **46**, 3375 (1967).
6. R. JUZA, W. GIEREN, ET J. HAUGG, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **300**, 61 (1959); R. JUZA, E. ANSCHUTZ, ET H. PUFF, *Angew. Chem.* **71**, 161 (1959).
7. A. EL MASLOUT ET J. P. MOTTE, Résultats non publiés.
8. M. A. KRIVOGLAZ ET S. P. REPETSKII, *Soviet Physics Solid State* **8**, 2325 (1967).