

Influence de L'Oxygène sur la Conductivité Électrique du Fluorure de Baryum Monocristallin

V. A. LEVITSKII,* A. HAMMOU, ET M. DUCLOT

Laboratoire de Cinétique Electrochimique Minérale, Domaine Universitaire BP44, 38401 Saint Martin d'Heres

Received August 18, 1976; in revised form December 14, 1976

The influence of oxygen on the electrical properties of single crystals of BaF_2 was investigated in the temperature range 450–1150°C. Two types of studies have been undertaken: total ac conductivity and cation transport measurements. The results confirm an anion Frenkel disorder model in MeF_2 . Substitution of the fluorine atoms by oxygen in the lattice supposes the creation of the vacancies V_F . The evaluation of intrinsic, extrinsic and association domains as a function of oxygen partial pressure has been studied. Values for the energy of formation of the intrinsic defects, the motion energies of V_F -vacancies and association or precipitation energy have been deduced from the slopes of the conductivity curves.

Le présent travail concerne l'étude de l'influence de l'oxygène sur les propriétés de transport dans BaF_2 entre 450–1150°C. Deux types d'études ont été entrepris: conductivité électrique totale en courant alternatif et nombre de transport cationique. Les résultats confirment la prédominance des défauts du réseau anionique. L'étude a permis de montrer l'évolution des domaines intrinsèque, extrinsèque et d'association ou de précipitation, en fonction de la pression partielle d'oxygène et d'évaluer les enthalpies de formation d'une paire anti-Frenkel, de migration des lacunes V_F et d'association ou de précipitation dues aux espèces V_F et O_F .

I. Introduction

Les études de conductivité électrique totale et de détermination du mode de conduction dans les fluorures alcalino-terreux purs ou légèrement dopés ont toujours été axées sur la détermination des domaines intrinsèque, extrinsèque et d'association ou de précipitation. Elles ont notamment permis de préciser la nature du désordre prédominant dans ces phases et le caractère ionique de la conduction dans un large domaine de température et de potentiel chimique des constituants de la phase. Le dopage des fluorures binaires de formule MF_2 (M : métal alcalino-terreux) s'opère généralement par introduction de

fluorures alcalins ou de fluorures de terres rares. Dans les deux cas, le cation du fluorure dopant se place en position substitutionnelle avec apparition de lacunes d'ions fluorure V_F ou d'ions fluorure interstitiels F_i' respectivement.¹ Dans les deux cas, le dopage s'accompagne: d'une augmentation de la conductivité totale, de la permanence du caractère ionique de la conduction, du déplacement vers les températures élevées, le taux de dopant augmentant, des domaines de conduction intrinsèque, extrinsèque et d'association. Cependant rares sont les études du transport électrique dans la phase fluoritique où le sous-réseau anionique contient des ions autres que les ions fluorure, comme les ions oxyde O^{2-} ou sulfate SO_4^{2-} par exemple.

* Présente adresse: Laboratoire de Thermodynamique Chimique, Lomonosov Université, Moscou B-234, URSS.

¹ Nous utilisons la notation atomique de Kröger.

Le présent travail a pour objectif principal l'étude de l'influence de l'introduction de l'oxygène sur les propriétés de transport du fluorure de baryum. Comment s'opère cette introduction? S'accompagne-t-elle de l'apparition d'une conductivité électronique? Pour ce faire, deux types d'expériences ont été conduits:

- (a) Mesure de la conductivité électrique totale.
- (b) Détermination du nombre de transport cationique.

La préparation des échantillons et les méthodes de mesure sont identiques à celles déjà décrites dans le cas du fluorure de calcium (1). Le tableau I indique les principales impuretés déterminées par analyse spectroscopique de BaF₂ monocristallin.

Les études de conductivité électrique totale ont été conduites principalement sur deux échantillons *E* et *J* dont les caractéristiques géométriques sont précisées dans le tableau II.

TABLEAU I

DOSAGE DES PRINCIPALES IMPURETÉS CONTENUES DANS
BaF₂ MONOCRISTALLIN

Elément	ppm	Elément	ppm
K	20	Fe	5
Na	30	Ni	5
Sr	100	Al	30
Ca	50	Cu	5
Mg	10	Si	10
Pb	2		

TABLEAU II

CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DES ÉCHANTILLONS
UTILISÉS

Echantillon	Longueur <i>l</i> (cm)	Diamètre ϕ (cm)	Facteur géométrique $K = l S^{-1}$ (cm ⁻¹)
<i>E</i>	0.818	0.595	2.942
<i>J</i>	0.391	0.603	1.369

II. Resultats Expérimentaux

2.1. Caractéristiques Générales des Diagrammes d'Impédance Complexe Obtenus sur BaF₂

La cellule mise en oeuvre peut être schématisée ainsi:



A titre d'exemple, nous avons porté sur la Fig. 1 les résultats obtenus sous CO-CO₂ à 679°C (b), sous argon à 549°C (a) et sous oxygène à 519°C (c). On observe que les points expérimentaux se répartissent d'une manière très satisfaisante sur un arc de cercle pratiquement centré sur l'axe des réels.

A basse température et pour des pressions partielles d'oxygène faibles (mélanges CO-CO₂), la courbe représentant les résultats obtenus à basse fréquence est une droite dont la pente est la même pour les échantillons *E* et *J*. Pour des pressions partielles d'oxygène élevées, les points se répartissent sur un second arc de cercle dont le rayon diminue lorsque la température croît. D'une manière générale on observe une évolution des diagrammes analogue à celle rencontrée dans le cas du fluorure de calcium (1).

Dans la Fig. 1, nous appelons R_1 et R_2 les intersections de l'arc de cercle correspondant aux mesures effectuées aux fréquences élevées. Il s'agit d'identifier la résistance propre du matériau et pour cela nous avons comparé les rapports des facteurs géométriques des échantillons à ceux des valeurs de R_1 , R_2 et $R_2 - R_1$. Comme le montre le tableau III, seule la grandeur R_2 vérifie d'une manière satisfaisante la loi de proportionnalité entre la résistance électrique d'un conducteur et son facteur géométrique K (cf. tableau II). On en conclut que R_2 représente la résistance ohmique de l'électrolyte et permet d'accéder à sa conductivité totale σ_1 .

2.2. Variation de la Conductivité Totale en Fonction de la Température et de la Pression Partielle d'Oxygène

Les expériences sont conduites de la façon suivante: les mesures sont effectuées en partant des pressions partielles d'oxygène faibles (mélanges CO-CO₂) et en allant vers

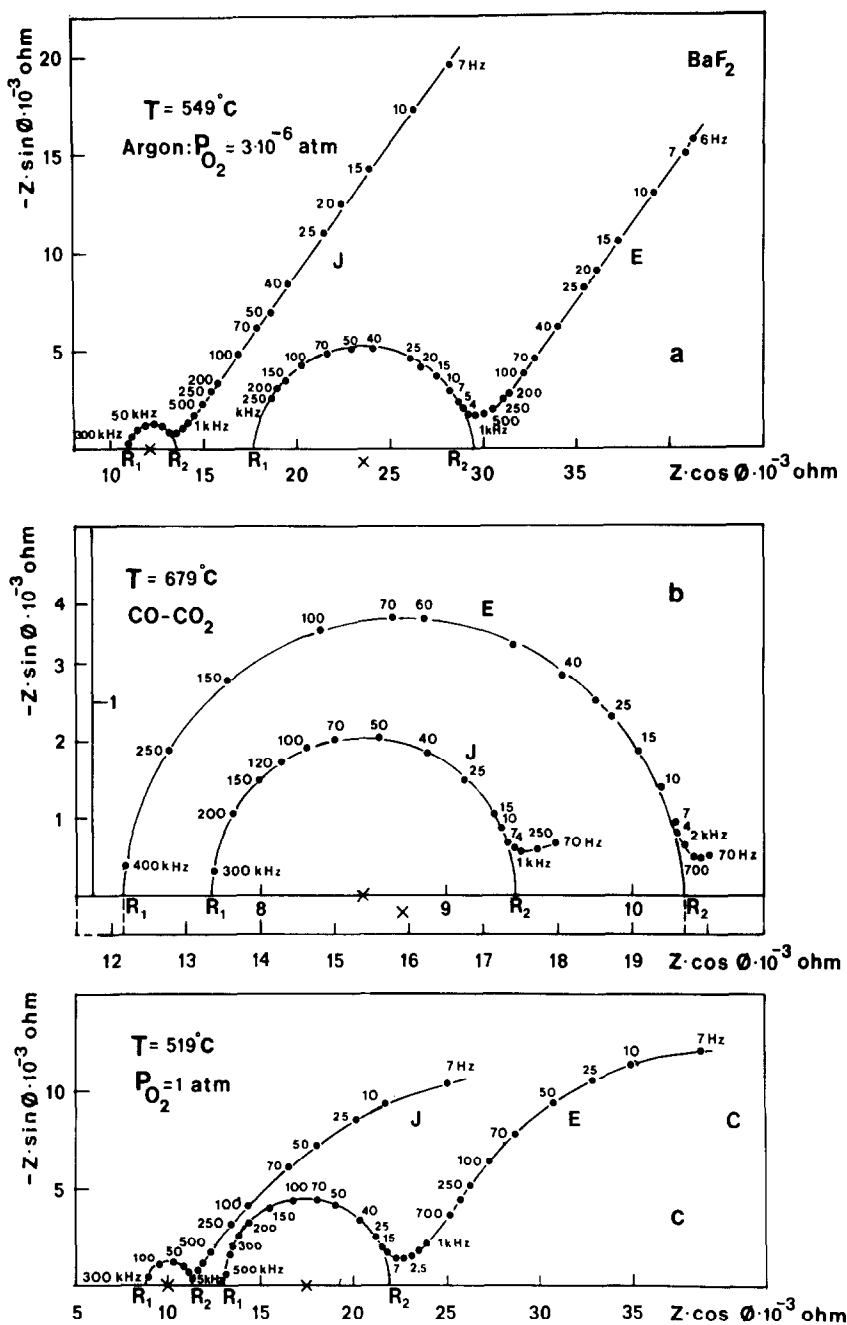


FIG. 1. Diagrammes d'impédance complexe de BaF₂ sous: (a) Argon à 549°C, (b) CO-CO₂ à 679°C, (c) Oxygène à 679°C.

des pressions d'oxygène moyennes (argon) puis élevées (oxygène pur). L'ensemble des résultats est porté sur la Fig. 2.

Cas des faibles pressions partielles d'oxygène.

La représentation en coordonnées d'Arrhénius de la fonction $\log \sigma_i \cdot T = f(1/T)$, où T représente la température absolue montre qu'il existe deux domaines B et C (cf. Fig. 2,

TABLEAU III
 COMPARAISON DE $\frac{(R_2)_E}{(R_2)_J}$, $\frac{(R_1)_E}{(R_1)_J}$ ET $\frac{(R_2 - R_1)_E}{(R_2 - R_1)_J}$

$t^\circ\text{C}$	$K = \frac{K_E}{K_J}$	$\frac{(R_2)_E}{(R_2)_J}$	$\frac{(R_1)_E}{(R_1)_J}$	$\frac{(R_2 - R_1)_E}{(R_2 - R_1)_J}$	Atmosphère
454	2.150 ± 0.005	2.12 ± 0.09	1.74 ± 0.05	5.4 ± 0.1	CO-CO ₂ P _{CO₂} /P _{CO} = 9
554	2.150	2.11 ± 0.09	1.57 ± 0.05	6.4 ± 0.14	
630	2.150	2.12 ± 0.09	1.54 ± 0.05	5.4 ± 0.3	
679	2.15	2.10 ± 0.09	1.57 ± 0.05	4.6 ± 0.4	
463	2.15	2.12 ± 0.08	1.44 ± 0.06	4.6 ± 0.1	
529	2.15	2.18 ± 0.08	1.58 ± 0.06	4.8 ± 0.2	Ar P _{O₂} = 10 ⁻⁶ atm
648	2.15	2.14 ± 0.09	1.66 ± 0.06	4.3 ± 0.3	
556	2.15	2.10 ± 0.09	1.51 ± 0.05	3.56 ± 0.1	O ₂ P _{O₂} = 1 atm
780	2.15	2.16 ± 0.09	—	—	
820	2.15	2.16 ± 0.09	—	—	
919	2.15	2.11 ± 0.09	—	—	
946	2.15	2.10 ± 0.09	—	—	

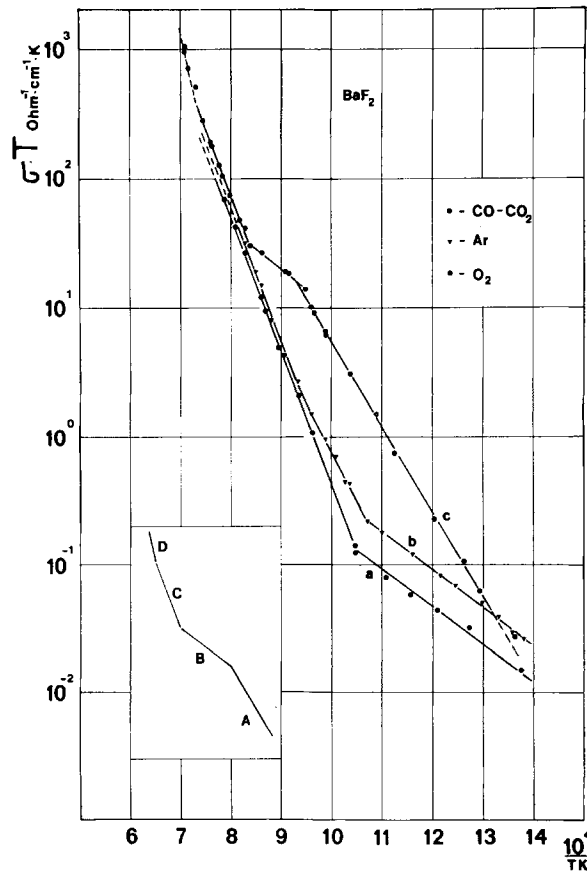


FIG. 2. Diagramme d'Arrhénius de σT : (a) Domaine d'association, (b) Domaine extrinsèque, (c) Domaine intrinsèque.

courbe a) caractérisés respectivement par les énergies d'activation suivante:

$$E_{a,B} = 0.59 \text{ eV pour } 440^\circ\text{C} < T < 680^\circ\text{C}.$$

$$E_{a,C} = 2.06 \text{ eV pour } 680^\circ\text{C} < T < 990^\circ\text{C}.$$

Cas des pressions partielles d'oxygène moyennes. L'augmentation de la teneur en oxygène dans l'atmosphère environnant l'échantillon s'accompagne d'un accroissement de la conductivité totale. Le diagramme d'Arrhénius correspondant fait apparaître deux domaines B et C (cf. Fig. 2, courbe b)). Les énergies d'activation correspondantes ont les valeurs suivantes:

$$E_{b,B} = 0.59 \text{ eV pour } 440^\circ\text{C} < T < 660^\circ\text{C}.$$

$$E_{b,C} = 2.06 \text{ eV pour } 795^\circ\text{C} < T < 930^\circ\text{C}.$$

Cas des pressions partielles d'oxygène élevées. Le diagramme d'Arrhénius fait apparaître trois domaines A, B, C caractérisés par les énergies d'activation suivantes (cf. Fig. 2, courbe c):

$$E_{c,A} = 1.32 \text{ eV pour } T < 800^\circ\text{C}.$$

$$E_{c,B} = 0.63 \text{ eV pour } 800^\circ\text{C} < T < 920^\circ\text{C}.$$

$$E_{c,C} = 2.08 \text{ eV pour } 920^\circ\text{C} < T < 1070^\circ\text{C}.$$

Pour $T > 1100^\circ\text{C}$ la variation de la fonction $\log \sigma T = f(1/T)$ n'est plus linéaire.

Nous avons ensuite effectué sur les échantillons dont on a auparavant mesuré la conductivité sous CO-CO₂, argon puis oxygène, des mesures en fonction de la pression partielle d'oxygène à différentes températures. Les expériences sont effectuées dans le sens des pressions partielles d'oxygène décroissantes et des températures croissantes. La Fig. 3 représente les résultats obtenus. Dans la limite des erreurs expérimentales, on n'observe aucune variation de la conductivité totale avec la pression partielle d'oxygène. Comme dans le cas de CaF₂ (1), aucune loi de variation de la conductivité, susceptible de rendre compte de l'apparition d'une éventuelle conductivité électronique, ne peut être mise en évidence dans toute l'étendue du domaine de pressions partielles d'oxygène étudiées. Ce comportement montre la possibilité d'utiliser

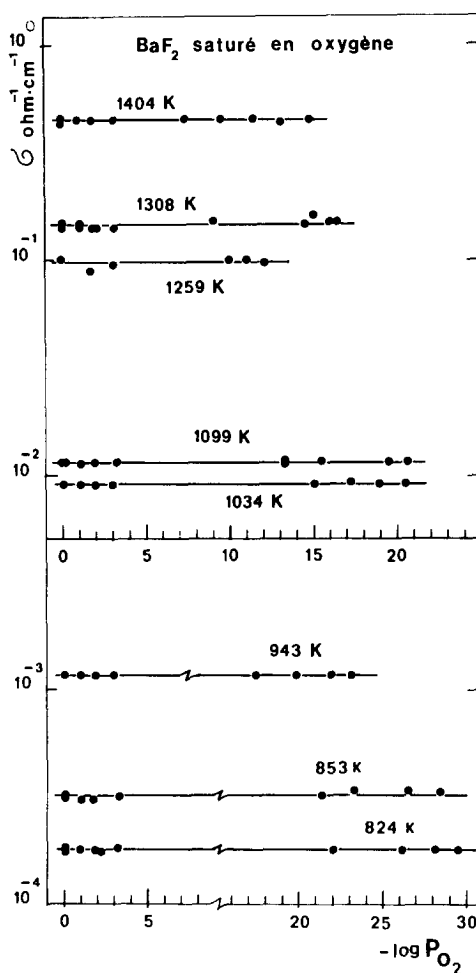
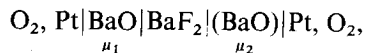


FIG. 3. Variation de la conductivité de BaF₂ saturé en oxygène en fonction de la pression partielle d'oxygène.

BaF₂ comme électrolyte solide de cellules galvaniques du type:



pour la détermination de grandeurs thermodynamiques relatives aux oxydes doubles à base d'oxyde de baryum.

2.3. Nombre de Transport Cationique

La méthode, l'appareillage et les conditions d'expérience sont identiques à ceux mis en oeuvre dans le cas de CaF₂ (1). Les résultats (obtenus sous argon purifié par du titane ou sous mélange CO-CO₂) sont représentés sur

la Fig. 4. Nous avons déterminé la conductivité cationique σ_{cat} en appliquant la relation suivante:

$$\sigma_{\text{cat}} = \sigma_t \cdot t_{\text{cat}},$$

t_{cat} : nombre de transport cationique.

La fonction $\log \sigma_{\text{cat}} \cdot T = f(1/T)$ en coordonnées d'Arrhénius est représentée sur la Fig. 5. Cette fonction est linéaire dans l'ensemble du domaine de température exploré et peut s'écrire:

$$\sigma_{\text{cat}} \cdot T = 9.5 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{3.33 \text{ eV}}{KT}\right) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$$

Les valeurs de conductivité cationique sont négligeables comparées à celles de la conductivité totale.

A l'aide de la relation de Nernst-Einstein, nous avons calculé les valeurs du coefficient d'auto-diffusion du baryum dans BaF_2 (en prenant 0.78 comme valeur du facteur de corrélation). Nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature (2) comme le montre

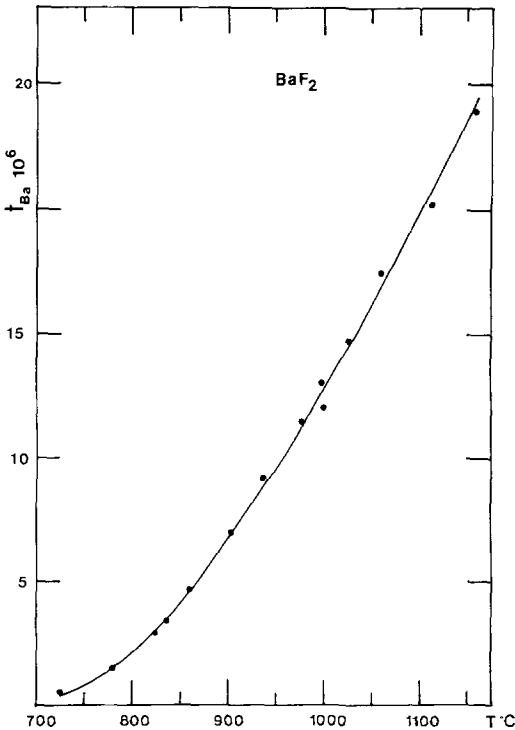


FIG. 4. Variation du nombre de transport cationique en fonction de la température.

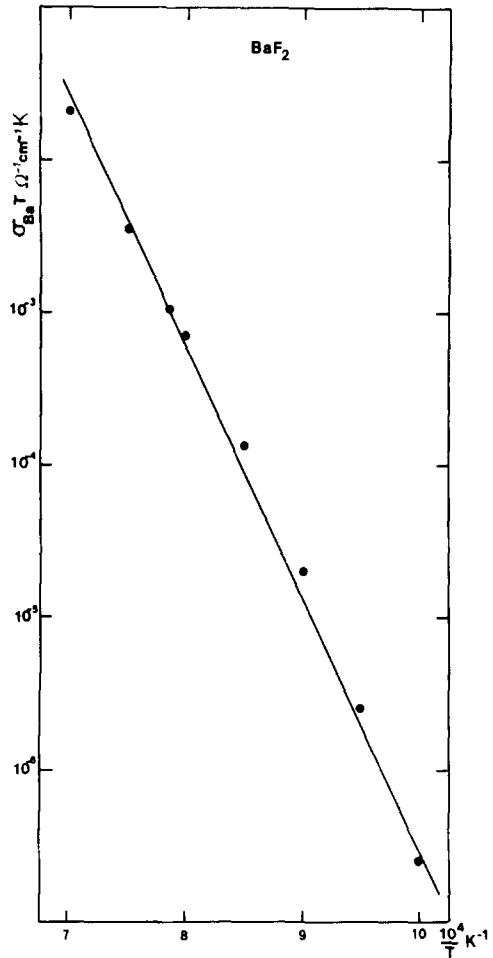


FIG. 5. Diagramme d'Arrhénius de $\sigma_{\text{cat}} T$.

la Fig. 6. Nous en déduisons, dans le domaine de température 730–1100°C la valeur du coefficient d'auto-diffusion $D_{\text{BaF}_2}^{\text{Ba}}$ en fonction de la température:

$$D_{\text{BaF}_2}^{\text{Ba}} = 1.113 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{3.33}{KT}\right) (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}).$$

L'énergie d'activation est donc assez proche de celle déjà mesurée dans CaF_2 (1) (3.9 eV) ce qui permet de supposer un mécanisme de conduction cationique analogue dans CaF_2 et BaF_2 .

III. Discussion

On peut considérer, en première approximation, que la conductivité prépondérante est de nature anionique.

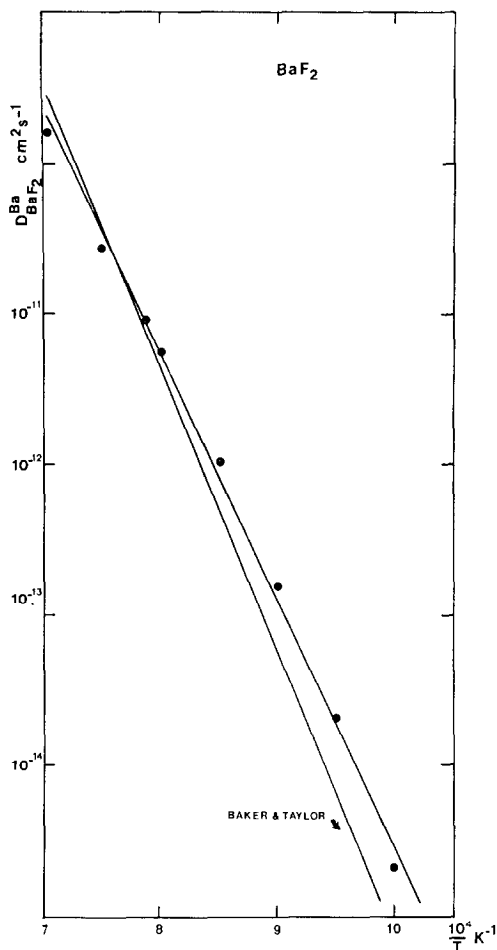
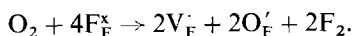


FIG. 6. Comparaison des résultats du coefficient d'auto-diffusion du baryum dans BaF₂.

3.1. Réaction d'Introduction de l'Oxygène dans BaF₂.

Les résultats expérimentaux (cf. Fig. 2) indiquent que la conductivité augmente avec la pression partielle d'oxygène, l'introduction de l'oxygène dans la phase BaF₂ se traduisant par une augmentation de la concentration des espèces responsables du transport. Comme nous l'avons déjà montré dans l'étude de l'influence de l'oxygène sur les propriétés électriques de CaF₂ (1), l'hypothèse la plus vraisemblable pour rendre compte du mécanisme d'introduction de l'oxygène dans BaF₂ est le départ de fluor. On peut proposer comme réaction :



Cette réaction ne fait pas intervenir d'espèces électroniques et fait apparaître une augmentation des lacunes fluorures V_F, responsables du transport. Les solutions solides obtenues sont analogues à celles décrites par Barsis et Taylor (3) relatives au système BaF₂-BaO. Cela permet d'expliquer d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus.

A l'exemple de Franklin *et al.* (9) on peut penser que l'augmentation de la conductivité peut être due à l'existence d'une conduction plus importante à la surface des échantillons. Il est cependant à signaler que ces auteurs ont travaillé sur des solutions solides CaF₂-GdF₃ où la conduction est principalement assurée par des ions fluorure interstitiels; l'action de l'oxygène sur de tels composés favoriserait l'apparition de lacune d'ions fluorure à la surface où apparaîtrait alors une conductivité supérieure selon un mécanisme lacunaire. Dans notre cas, il est fort probable que l'identité du mécanisme de conduction (lacunaire) à la surface et au sein du matériau favorise la diffusion de l'oxygène. D'autre part, le fait d'obtenir qu'un seul arc de cercle dans le domaine des hautes fréquences ($f \geq 1$ kHz) pour toutes les pressions d'oxygène explorées, montre que nous sommes en présence d'un seul phénomène caractérisé par un seul temps de relaxation.

3.2. Identification des Domaines sur les Courbes $\log \sigma_i \cdot T = f(1/T)$ (cf. Fig. 2)

Le comportement en conduction est analogue à celui des solutions solides MF₂-M'F (M': métal monovalent se plaçant en position substitutionnelle). Les domaines B sont caractéristiques du comportement extrinsèque du matériau. La concentration en porteurs y est fixée par les impuretés et le dopant. L'énergie d'activation E_B qui le caractérise rend compte de l'énergie de migration E_m de l'espèce responsable du transport, soit :

$$E_B = E_m \sim 0.59 \text{ eV.}$$

On observe que l'énergie d'activation de migration E_m est légèrement supérieure sous oxygène $E_m = 0.63$ eV. Ceci indiquerait que l'énergie d'activation est fonction de la teneur en oxygène dissous. Ce comportement a été

signalé par Stoebe et Pratt (4) dans le système LiF-MgF₂.

Les domaines C sont caractéristiques du comportement intrinsèque de BaF₂. Il est remarquable d'observer que, dans ce domaine, la conduction augmente sensiblement avec la pression partielle d'oxygène. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas des solutions solides à base d'halogénures alcalins ou d'argent (7). Il serait sans doute dû à la participation des espèces O'_F à la conduction, espèces dont la concentration n'est pas négligeable.

Cependant, les valeurs d'énergie d'activation sont sensiblement les mêmes quelle que soit la pression partielle d'oxygène :

$$E_C = 2.07 \text{ eV.}$$

On peut en déduire une énergie de formation E_f de la paire anti-Frenkel dans BaF₂ :

$$E_f = 2.9 \text{ eV.}$$

Enfin, le domaine A caractérise la zone d'association ou de précipitation. Il n'apparaît de manière exploitable que sous oxygène pur. L'énergie d'activation E_{ass} correspondant à ce processus est égale à :

$$E_{\text{ass}} = 1.4 \text{ eV.}$$

Nous l'appellerons domaine d'association. Cetermeentend l'existence majoritaire de complexes de type lacune-impureté. Ces complexes peuvent s'organiser sous forme de dimères, de trimères ou peut-être même conduisent à l'apparition d'une superstructure de la phase matrice. Ce type de comportement a déjà été observé dans NaCl et AgCl, purs ou dopés avec des chlorures de métaux divalents (10-14). Le domaine dit de précipitation ne correspond que très rarement à la précipitation du dopant tel qu'il a été introduit au départ. Dans le présent article, il ne s'agit pas pour nous de détailler les types de complexes formés, leur organisation (dipôles, dimères, trimères ...) car nous ignorons leurs concentrations respectives. D'autres méthodes physiques doivent être mises en oeuvre, selon nous, pour identifier les différents types de complexes ou phases éventuelles, à condition que ces mesures soient effectuées dans les mêmes

conditions de température, de pression et de composition. Il est cependant à noter que l'analyse radiocristallographique effectuée à la *température ordinaire* sur les échantillons soumis à l'action de l'oxygène sous une pression de 1 atm (courbe C, Fig. 2) fait apparaître la présence de BaO dans BaF₂. Malheureusement nos appareils ne nous permettent pas de mesurer avec précision la conductivité jusqu'à la température ordinaire. Bollman *et al.* (15) ont effectué des mesures sur un composé très proche de BaF₂, en l'occurrence CaF₂. Leurs courbes $\log \sigma T = f(1/T)$ sont très voisines des nôtres. Ces auteurs qualifient le domaine basse température de domaine d'association. On peut également voir à ce sujet les travaux de Cyris *et al.* (16).

Pour des températures supérieures à 1100°C (domaine D), et pour les pressions partielles d'oxygène élevées, on observe une augmentation rapide de la conductivité. Ce phénomène peut être dû d'une part à l'augmentation de la concentration en lacunes d'ions fluorure V'_F d'origine extrinsèque qui n'est plus négligeable devant celle d'origine intrinsèque; d'autre part à la participation au transport d'autres espèces comme les ions fluorure interstitiels F'_i et les ions oxyde O'_F.

Nous avons rassemblé sur le tableau IV les valeurs des énergies de migration des lacunes d'ions fluorure, les énergies de formation d'une paire anti-Frenkel et les énergies d'association. Deux remarques s'imposent :

Les valeurs de l'énergie d'association et de migration sont en parfait accord avec celles obtenues par Barsis et Taylor (3) et relatives à l'étude du système BaF₂-BaO.

Par contre, celles de l'énergie de formation diffèrent très sensiblement. Il nous semble, à l'exemple de Franklin (8), que cet écart est dû au fait que les domaines de température explorés sont différents en fonction du taux d'oxygène dissous, c'est à dire de sa pression partielle dans la phase gazeuse. En outre, il y a un passage continu entre les domaines extrinsèque et intrinsèque où l'énergie d'activation évolue et est intermédiaire entre E_B et E_C (cf. Fig. 2). A titre d'exemple, ce passage s'effectue entre 662 et 795°C, sous argon. L'énergie d'activation E_{intr} , dans ce cas, doit être déduite pour des températures supérieures à 795°C.

TABLEAU IV
COMPARAISON D'ÉNERGIES D'ACTIVATION ET DE FORMATION DE DÉFAUTS PONCTUELS DANS BaF₂

E _{ev}	E _{expérimentales}										Ref.	
	Intrinsèque		Extrinsèque		Association		E _t	E _m /N _F	E _{Ass}	présent travail		
	E	T°C	E	T°C	E	T°C						
CO-CO ₂	2.07 ± 0.03	680-990	0.59 ± 0.03	680-440	---	---	2.96 ± 0.08	0.59 ± 0.03	---	---	---	présent travail
Ar	1.64	---	0.85	---	---	---	1.6-1.8	0.85	---	---	---	(5)
	1.64 ^a	620-900	0.56 ^a	T < 620	1.24 ^b	---	1.9 ^a	0.56 ^a	---	---	---	(5)
	---	---	---	---	---	---	2.3	0.37	---	---	---	(6)
	2.06 ± 0.04	795-1065	0.59 ± 0.02	660-440	---	---	2.94 ± 0.10	0.59 ± 0.02	---	---	---	présent travail
O ₂	2.08 ± 0.08	920-1065	0.63 ± 0.02	920-800	1.32 ± 0.02	T < 800	2.90 ± 0.16	0.63 ± 0.02	1.38 ± 0.03	---	---	présent travail

^a BaF₂ dopé par BaO.

^b Qualifié de domaine de précipitation (3).

Conclusion

La présente étude nous a permis d'étudier l'influence de l'oxygène sur les propriétés de transport du fluorure de baryum. Elle a montré, que dans les conditions expérimentales décrites, l'introduction de l'oxygène s'accompagne d'un accroissement de la conductivité totale de l'électrolyte. Cette augmentation n'est pas due à l'apparition d'une conductivité de type électronique mais à l'apparition dans la phase solide de lacunes d'ions fluorure V_F^- d'origine extrinsèque et d'ions oxyde en position substitutionnelle O_F^- . Les énergies d'activation de migration des lacunes V_F^- , de formation de paires anti-Frenkel et d'association ou de précipitation, dues aux espèces O_F^- et V_F^- , sont déterminées.

References

1. V. LEVITSKII, A. HAMMOU, M. DUCLOT, ET C. DEPORTES, *J. Chim. Phys.* **73**, (3), 305 (1976).
2. M. BARKER ET A. TAYLOR, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1003 (1969).
3. E. BARSIS ET A. TAYLOR, *J. Chem. Phys.* **48**, N10, 4357 (1968).
4. T. G. STOEBE ET P. L. PRATT, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **9**, 171 (1967).
5. E. BARSIS ET A. TAYLOR, *J. Chem. Phys.* **45**, N4, 1154 (1966).
6. C. R. A. CATLOW ET M. J. NORGETT, *J. Phys. Chem. Solid State Phys.* **6**, L65 (1973).
7. F. BENIERE, M. BENIERE, ET M. CHEMLA, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1205 (1970).
8. A. D. FRANKLIN, in "Point Defects in Solids, Vol. 1: General and Ionic Crystals," Plenum Press, New York/London (1972).
9. A. D. FRANKLIN, S. MARZULLO, ET J. B. WATCHMAN JR., *J. Res. Nat. Bur. Stat.* **71A**, 355-362 (1967).
10. K. SUZUKI, *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 67 (1961).
11. E. LAREDO ET D. FIGUEROA, *Journal de Physique*, Colloque C9, supplément au numéro 11-12, t34, C9, 449-454 (1973).
12. K. ZIEROLD, M. WENTZ, ET F. GRANZER, *Journal de Physique*, Colloque C9, supplément au numéro 11-12, t34, 415-420 (1973).
13. J. S. COOK ET J. S. DRYDEN, *J. Phys. Chem.* **2**, 603 (1969).
14. J. H. CRAWFORD, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 399 (1970).
15. W. BOLLMANN, P. GORLICH, W. HAUKE, ET H. MOTHES, *J. Phys. Status Solide (a)* **2**, 157 (1970).
16. M. CYRIS, P. MILLER, ET J. Teltow, *Journal de Physique Colloque C9*, supplément au numéro 11-12, t34, C9, 63-67 (1973).