

Double coordination du fer dans la phase Fe_xZrSe_2 ($0 < x < 0,25$): propriétés magnétiques et caractéristiques Mössbauer

MARIE-ANNE BUHANNIC, ANTOINE AHOUCANDJINO,
MICHEL DANOT, ET JEAN ROUXEL

*Laboratoire de Chimie des Solides, L.A. au CNRS n° 279,
2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cédex, France*

Received January 6, 1983; in revised form March 22, 1983

The Fe_xZrSe_2 compounds have been studied from the structural, magnetic, and Mössbauer points of view. The structure of a $\text{Fe}_{0,18}\text{ZrSe}_2$ single crystal has been refined to a final 0.067 *R* factor value. Iron disorderly occupies both octahedral and tetrahedral voids of the Van der Waals gaps of ZrSe_2 . The Curie constants are consistent with the Fe(II) state. Negative θ_p show that interactions are predominantly A.F. For $x < 0,18$, χ^{-1} tends toward zero with temperature. For $x \geq 0,18$, a susceptibility maximum occurs for $T \approx 7$ K. Mössbauer spectra have been fitted considering two components: a singlet (tetrahedral Fe^{II}) and a doublet octahedral Fe^{II} broadened by the \square -Fe disorder. The Mössbauer parameters and their thermal evolution are discussed.

Introduction

L'obtention de la phase Fe_xZrSe_2 a été signalée par A. Ahouandjinou *et al.* (1). Pour des échantillons trempés à partir de 900°C, l'insertion du fer dans le réseau de type CdI_2 de ZrSe_2 est limitée à $x = 0,25$. La préparation du composé $\text{Fe}_{0,16}\text{ZrSe}_{1,94}$ par A. Gleizes *et al.* est en accord avec cette observation, mais l'environnement sélénié octaédrique (2) attribué au fer peut paraître surprenant puisque dans les dérivés homologues Ni_xZrS_2 une coordination tétraédrique du nickel a été établie (3). Par ailleurs, A. Gleizes *et al.* (2) décrivent la structure d'un composé $\text{Fe}_{0,41}\text{ZrSe}_2$ où le zirconium occupe des sites trigonaux prismatiques, le fer restant quant à lui octaédrique. Ce dérivé n'avait pas été observé par A. Ahouandjinou *et al.*

La comparaison de ces résultats montre

qu'il subsiste des ambiguïtés que nous nous sommes attachés à lever au cours du présent travail. De plus, les résultats de mesures physiques étaient très peu nombreux, en particulier au niveau des déterminations magnétiques, contrairement au cas des homologues sulfurés $M_x\text{ZrS}_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) (4). Nous avons ainsi effectué, sur des poudres, des mesures de susceptibilité magnétique. Les résultats d'une étude Mössbauer sont également rapportés pour le domaine paramagnétique.

Techniques expérimentales

(1) Préparation des composés

Les composés Fe_xZrSe_2 ont été préparés par union directe des éléments (Fe, Koch Light 99,9%; Zr, Ventron 99,9%; et Se, Ventron 99,999%) en ampoules scellées de

silice, à 900°C. Un ou deux broyages intermédiaires suffisent à assurer une bonne homogénéité du produit. L'union directe des éléments, préférée à la réaction du fer sur $ZrSe_2$ en raison de la non stoechiométrie de ce dernier, permet d'obtenir un rapport Zr/Se égal à 2. Le cycle thermique s'achève par une trempe à l'eau. Malgré de nombreuses tentatives, il n'a pas été possible de préparer le composé $Fe_{0,41}ZrSe_2$ signalé par A. Gleizes *et al.* (2).

Des monocristaux ont été obtenus par la méthode de transport en phase vapeur. L'agent de transport, l'iode, est ajouté à raison de 5 mg/cm³ aux échantillons pulvérulents de Fe_xZrSe_2 dans des tubes de silice longs de 20 à 25 cm. Les tubes, scellés sous vide, sont soumis à un gradient de température de 100°C (charge à 900°C, autre extrémité du tube à 800°C) pendant 15 jours. Les cristallites obtenus ont la forme de plaquettes hexagonales. Ils sont très fragiles si bien que nous avons préféré à la trempe un refroidissement plus lent (~150°C/heure). Leur taille est fort variable (jusqu'à une surface de 6 mm² avec une épaisseur de 0,01 mm) mais il ne s'agit que très rarement de monocristaux de bonne qualité. Parmi les plus petits nous avons réussi, après de multiples tentatives, à en isoler quelques uns de qualité suffisante pour autoriser une étude structurale.

La composition des cristallites préparés a été déterminée à la microsonde de Castaing.¹ Pour le cristal qui a fait l'objet de l'étude structurale nous trouvons $Fe_{0,18 \pm 0,02}ZrSe_{1,95 \pm 0,05}$.

(2) Etude radiocristallographique

Les poudres obtenues ont été contrôlées à l'aide de spectres réalisés sur chambre de Guinier ou sur compteur Siemens. Le monocristal choisi pour l'étude cristallographique a été soumis aux déterminations

classiques sur chambre de Laue, de Weissenberg, et de précession. La mesure des intensités diffractées a été effectuée sur diffractomètre Nonius CAD 4 en utilisant la radiation $MoK\alpha$. Compte-tenu des dimensions du cristal (plaquette hexagonale de côté ~0,2 mm et d'épaisseur ~0,01 mm) et de la valeur élevée de μ ($\mu \sim 300 \text{ cm}^{-1}$), les corrections d'absorption ont été effectuées.

(3) Etude magnétique

Cette étude a été réalisée sur une balance de Faraday (résolution 1 μg), de 4,2 à 300 K. Le champ appliqué était de 7,8 kG. L'étalonnage de $H \cdot \partial H / \partial z$ a été effectué en utilisant le platine.

(4) Etude par résonance Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été obtenus sur un spectromètre Elscint à accélération constante, selon une loi de vitesse en dent de scie symétrique. La source était ⁵⁷Co (Rh), d'activité voisine de 25 mCi.

L'étude à basse température a été réalisée à l'aide d'un cryostat "Oxford Instruments" (précision: $\pm 0,5 \text{ K}$). Compte tenu de la faible teneur en fer de nos échantillons, ainsi que de la présence de zirconium et de sélénium donnant lieu à une importante absorption non résonnante, nous avons dû utiliser des échantillons préparés à l'aide de fer enrichi à 13% en isotope 57. L'ajustement des spectres calculés aux spectres expérimentaux a été effectué sur ordinateur grâce à un programme écrit par F. Varret et J. Teillet.²

Résultats

(1) Etude structurale d'un monocristal Fe_xZrSe_2 ($x = 0,18 \pm 0,02$)

Les diagrammes X montrent que la symétrie trigonale de $ZrSe_2$ est conservée. Les

¹ Ces analyses ont été réalisées à Brest (microsonde Ouest-CNEXO).

² Laboratoire de Spectrométrie Mössbauer, Université du Maine, Route de Laval, 72017 Le Mans Cedex, France.

paramètres obtenus après affinement sur spectre de poudre ($a = 3,765(1)$ Å, $c = 6,138(2)$ Å) sont très proches de ceux de ZrSe₂; l'indexation des différentes taches ne permet de relever aucune règle d'extinction particulière. Le groupe de Laue est $\bar{3}m$. Parmi les groupes spatiaux possibles nous avons conservé le groupe $P\bar{3}m1$ de ZrSe₂, avec un motif Fe_{0,18}ZrSe₂ par maille.

Après calcul des moyennes, le nombre de réflexions est de 195. En éliminant celles pour lesquelles $\sigma(I)/I > \frac{1}{3}$, il en reste 172. Nous avons tout d'abord placé zirconium et sélénium, le premier à l'origine (0,0,0) et second en $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ avec $z \approx 0,75$. L'affinement de la coordonnée z et des coefficients d'agitation thermique isotrope conduit à une valeur du facteur de reliabilité de 0,080. Une fonction de Fourier différence effectuée à ce stade montre la présence de deux pics pour le fer: l'un correspond à un site octaédrique (0,0, $\frac{1}{2}$) et l'autre à un site tétraédrique ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; z \approx 0,37$). Nous avons alors introduit le fer en ces positions avec des taux d'occupation déduits des poids respectifs des pics. Après affinement de ces taux et des facteurs B , le facteur de reliabilité descend à 0,074. L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope conduit à une valeur de R égale à 0,067. Compte-tenu de la qualité des cristaux préparés, cette valeur est satisfaisante. Les paramètres obtenus sont rassemblés dans le

Tableau I. L'affinement du taux d'occupation du sélénium ne donne pas un écart significatif à la stoechiométrie ZrSe₂. Les valeurs affinées pour les taux d'occupation des deux sites de fer conduisent à la formule Fe_{0,13}(octa) Fe_{0,09}(tétra) ZrSe₂ soit 59% en octaédrique et 41% en tétraédrique. La formule déduite de l'affinement est donc Fe_{0,22(4)}ZrSe₂, en accord avec le dosage à la microsonde électronique (Fe_{0,18±0,02}ZrSe_{1,95±0,05}). Quant à la répartition fer octaédrique fer tétraédrique, nous verrons qu'elle est confirmée par l'étude Mössbauer. Cette confirmation n'est pas inutile vu la faible contribution du fer aux intensités diffractées par un composé contenant essentiellement zirconium et sélénium.

Cette étude structurale (Fig. 1) permet de dégager les conclusions suivantes:

L'empilement sélénié de ZrSe₂ est conservé.

Les atomes de zirconium occupent toujours les sites octaédriques de la couche métallique pleine.

Le fer exerce deux types de coordination, octaédrique et tétraédrique. Les sites octaédriques de la lacune de Van der Waals étaient les seuls signalés par A. Gleizes *et al.* (2). Les sites tétraédriques sont analogues à ceux du nickel dans les composés Ni_xZrS₂ étudiés par L. Trichet *et al.* (3). Les atomes de fer occupent donc trois

TABLEAU I
COORDONNÉES ATOMIQUES ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE DE Fe_{0,18}ZrSe₂

Atome ^a	Notation de Wyckoff	Taux d'occupation	x y z			U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
			x	y	z						
Zr	1a	1	0	0	0	0,0097(9)	0,0097(9)	0,016 (1)	0,0097(9)	0	0
Se	2d	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,7419(3)	0,0082(6)	0,0082(6)	0,0093(7)	0,0082(6)	0	0
Fe(octa)	1b	0,13 (2)	0	0	$\frac{1}{2}$	0,01 (2)	0,01 (2)	0,2 (1)	0,01 (2)	0	0
Fe(tétra)	2d	0,045(10)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,37 (1)	0,00 (1)	0,00 (1)	0,02 (3)	0,00 (1)	0	0

^a Le facteur de température de chaque atome s'exprime sous la forme:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

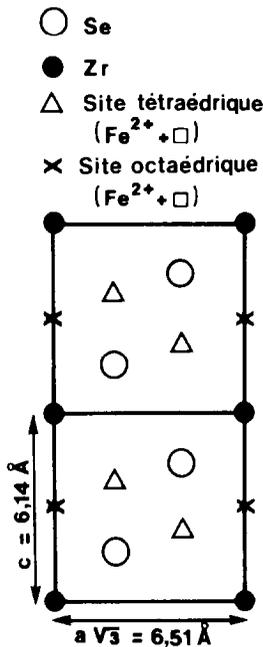


FIG. 1. Structure de $\text{Fe}_{0,18}\text{ZrSe}_2$ (coupe selon un plan 1120).

plans dans la lacune de Van der Waals: un plan octaédrique en cote $z = \frac{1}{2}$ encadré par deux plans tétraédriques en cotes z et \bar{z} ($z = 0,37$).

Les distances métal-sélénium (Tableau

TABLEAU II

DISTANCES INTERATOMIQUES POUR $\text{Fe}_{0,18}\text{ZrSe}_2$

Atomes	Distances (Å)	Commentaires
Zr-Se	2,690(1)	
Zr-Fe(octa)	3,069(0)	
Zr-Fe(tétra)	3,14 (4)	
Se-Se	3,680(2)	De part et d'autre du plan $z = 1/2$ (octaèdre autour de Fe)
Se-Se	3,842(2)	De part et d'autre du plan $z = 0$ (octaèdre autour de Zr)
Fe(octa)-Se	2,632(1)	
Fe(tétra)-Se	2,28 (2)	Se appartenant au triangle de base du tétraèdre
Fe(tétra)-Se	2,28 (6)	Selon l'axe Oz

II) sont tout à fait comparables à celles de A. Gleizes *et al.* (2), sauf bien entendu en ce qui concerne le fer tétraédrique.

L'absence de surstructure montre que, dans ces plans, la répartition fer-lacunes est désordonnée. Ce mode de répartition sera confirmé par l'étude Mössbauer.

(2) Mesures magnétiques

Au dessus de 150 K, les courbes $\chi^{-1} = f(T)$ (Fig. 2) suivent une loi de Curie-Weiss. Les températures de Curie extrapolées sont nettement négatives: pour $x = 0,10$, $\theta_p = -110$ K; pour $x = 0,18$, $\theta_p = -115$ K. Ceci prouve que les interactions sont à dominante antiferromagnétique. Nous avons trouvé des moments effectifs μ_{eff} égaux par exemple à $5,0 \mu_B$ pour $x = 0,10$ et à $4,6 \mu_B$ pour $x = 0,18$. Rappelons que pour du fer II en environnement octaédrique ou tétraédrique, le moment théorique spin seul est de $4,90 \mu_B$.

Ensuite la courbe $\chi^{-1}(T)$ s'arrondit à température décroissante, tendant même vers zéro avec la température. Ce fait est sans doute lié à la présence de cations fer paramagnétiques isolés ou/et de groupements A.F. non compensés. Aucun accident ne survient jusqu'à 4 K pour $x < 0,18$.

Pour $x \geq 0,18$ par contre, il apparaît à 7 K

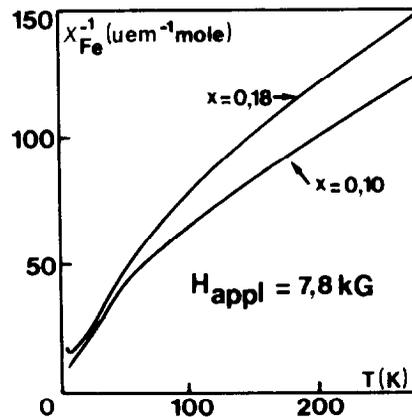


FIG. 2. Evolution thermique de la susceptibilité magnétique inverse pour deux échantillons pulvérulents Fe_xZrSe_2 .

un léger minimum attribuable à l'établissement d'un ordre de nature antiferromagnétique. Ainsi pour $x \geq 0,18$, la contribution de type paramagnétique n'est plus suffisante pour masquer la percolation des interactions magnétiques. Le seuil de percolation se situe donc au-dessous de 0,18. Cette valeur est faible, ce qui prouve que les interactions entre voisins éloignés doivent être prises en considération.

(3) Etude par spectroscopie Mössbauer de $\text{Fe}_{0,20}\text{ZrSe}_2$

A température ambiante (Fig. 3) le spectre Mössbauer est constitué par la superposition d'un singulet et d'un doublet quadrupolaire. Une première estimation des déplacements isomériques permet d'attribuer le singulet à du fer II tétraédrique ($\delta \approx 0,60$ mm/sec, $\Delta \approx 0$) et le doublet à du fer II octaédrique ($\delta \approx 0,80$ mm/sec, Δ notable).

Si l'une des composantes du doublet se trouve noyée dans le pied du singulet, la seconde, bien observable, montre une largeur très supérieure à celle du singulet. Ce

doublet nécessite donc la prise en considération de plusieurs sites, et, de fait, de très bonnes reproductions du spectre expérimental peuvent être obtenues en mettant en jeu quatre sites quadrupolaires, plus le singulet. Si l'on traite de la même manière les spectres réalisés au-dessous de l'ambiante, les reproductions sont également très bonnes, mais malheureusement, la confrontation des divers paramètres affinés (δ , Δ , intensité relative) à diverses températures pour les quatre sites octaédriques ne permet pas de dégager une évolution cohérente avec T . Nous avons alors pensé obtenir un modèle plus adapté en envisageant une large distribution d'interactions quadrupolaires. Tout d'abord, un spectre différence réalisé en éliminant la contribution du singulet montre que le doublet est sensiblement symétrique, ce qui permet d'envisager l'approximation d'un déplacement isomérique unique pour les diverses composantes de la distribution. Effectivement, dans ces conditions, en considérant une gamme d'interactions quadrupolaires dis-

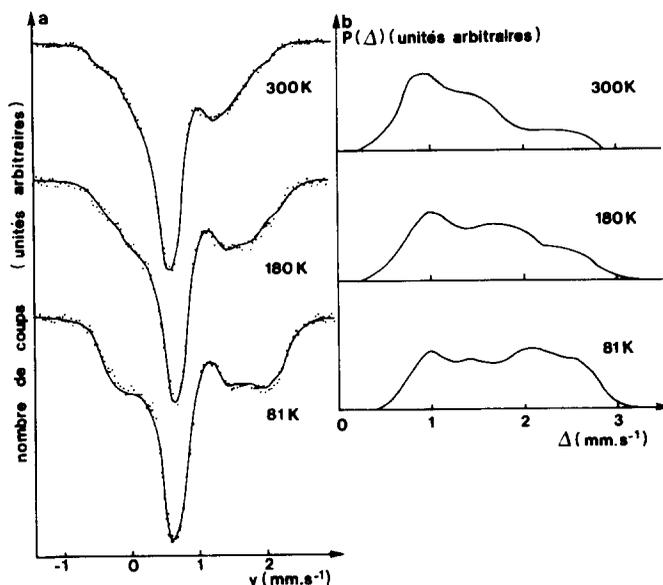


FIG. 3. (a) Spectres Mössbauer de $\text{Fe}_{0,20}\text{ZrSe}_2$ à 81, 180, et 300 K; (b) courbes de distribution d'interactions quadrupolaires pour le site octaédrique, aux mêmes températures.

TABLEAU III
 CARACTÉRISTIQUES DU SPECTRE MÖSSBAUER DE
 $\text{Fe}_{0,20}\text{ZrSe}_2$ RÉALISÉ À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

	Fe ^{II} tétra	Fe ^{II} octa
δ (mm/sec)	0,61	0,81
Δ (mm/sec)	0,15	Distribution cf. Fig. 4
Intensité relative	49%	51%

crêtes et allant de 0,2 à 3,4 mm/sec, on obtient un excellent accord avec les spectres expérimentaux dans toute la gamme de température explorée. De plus, l'évolution des résultats avec la température est cette fois, tout à fait cohérente (Fig. 3).

Pour le spectre réalisé à température ambiante, les paramètres affinés sont inscrits dans le Tableau III. Les déplacements isomériques (référence: Fe métal à 300 K) sont donc conformes à ce que l'on attend pour du fer II en coordinence respectivement tétraédrique et octaédrique. La valeur de 0,81 mm/sec, qui se situe dans le haut de la gamme caractéristique du fer II en environnement sélénié octaédrique (5), suggère un modèle à caractère ionique notable (pour un séléniure).

Evolution des paramètres Mössbauer avec la température. Le déplacement isomérique diminue à température croissante pour les deux types d'environnement du fer

(Fig. 4). La pente ($d\delta/dT$) a été calculée dans la partie linéaire de la courbe (entre 200 et 300 K). La pente la plus faible en valeur absolue ($\approx -6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est observée pour le site tétraédrique, ce qui est normal compte tenu de sa covalence plus marquée. Pour les sites octaédriques, la pente est un peu supérieure (en valeur absolue) à la valeur théorique limite haute température ($-7,20 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (6, 7)) liée à l'effet Doppler du second ordre. Ce fait ne nous semble pas inquiétant néanmoins, et ce pour deux raisons:

d'une part, nous n'avons pas étudié la variation des paramètres cristallins avec T , si bien que nous ne pouvons pas affirmer que l'effet Doppler du second ordre est la seule origine de l'évolution thermique de δ ;

d'autre part, l'ajustement de nos spectres a été conduit en affectant à tous les sites octaédriques le même déplacement isomérique: il s'agit là d'une approximation qui conduit à une légère erreur ainsi qu'en témoigne le décalage, faible mais systématique, du spectre calculé par rapport aux points expérimentaux (cf. Fig. 3). La valeur de δ affinée est donc seulement approchée, ce qui peut fort bien conduire à une évolution thermique apparente quelque peu anormale pour les sites octaédriques.

L'éclatement quadrupolaire relatif au site tétraédrique, très faible, ne varie pas avec

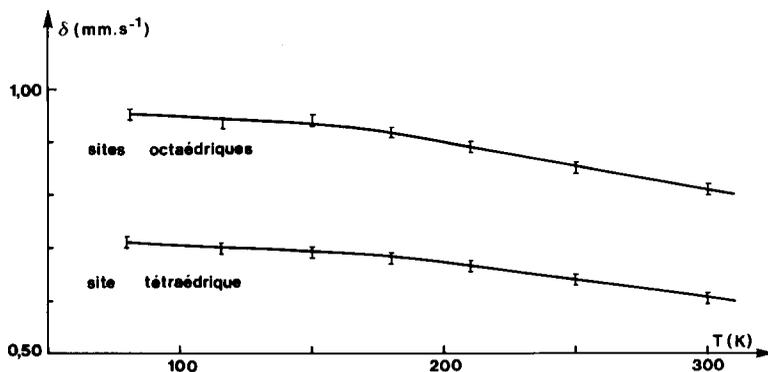


FIG. 4. Evolution thermique des déplacements isomériques pour $\text{Fe}_{0,20}\text{ZrSe}_2$.

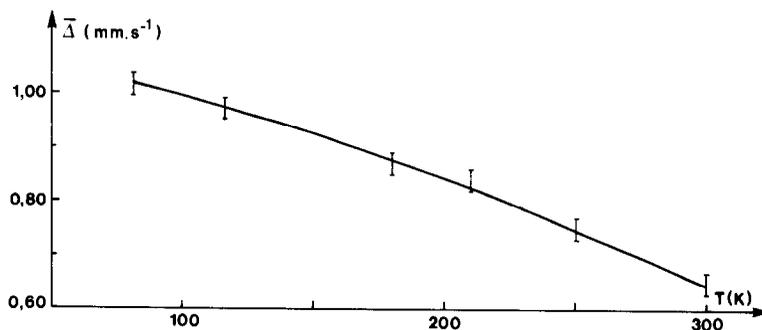


FIG. 5. Evolution thermique de la valeur moyenne de l'interaction quadrupolaire relative au fer octaédrique.

la température, à la précision près des mesures. Pour les sites octaédriques, que nous avons décrits selon une distribution d'interactions quadrupolaires Δ , la valeur moyenne $\bar{\Delta}$ varie en sens inverse de la température (Fig. 5), en accord avec un modèle de niveaux orbitaux du triplet fondamental t_{2g} thermiquement peuplés.

Le pourcentage attribué à chacun des deux types de coordinence évolue également avec la température (Fig. 6). L'hypothèse d'une migration de certains atomes de fer n'est pas la seule que l'on puisse émettre. En effet, nous avons affecté aux divers sites une contribution proportionnelle à l'aire des divers spectres élémentaires correspondants. Ceci présuppose bien évidemment que les facteurs f soient les mêmes pour les différents sites envisagés, et qu'ils évoluent de la même manière avec la température. En fait, si l'on considère deux types de coordinence, cette hypothèse de départ ne saurait être qu'approchée. G. A. Sawatzky *et al.* (8) ont étudié ce problème au sujet de spinelles et de grenats. Ils ont obtenu un rapport $f_{\text{octa}}/f_{\text{tétra}}$ égal à 0,99 à 0 K, mais à 0,94 à l'ambiante, ce qui correspond à une température de Debye plus élevée pour le site tétraédrique que pour le site octaédrique. Ceci conduit, à haute température, à une surestimation de la contribution tétraédrique, le rapport des intensités étant plus exact à 0 K. Si nous

nous appuyons sur ces résultats et extrapolons nos valeurs à 0 K, nous trouvons 42 et 58% pour les sites, respectivement, tétraédriques et octaédriques, en excellent accord avec les 41 et 59% obtenus lors de l'étude structurale. Un tel accord suggère que la répartition du fer est peu sensible au mode de refroidissement adopté (trempé des poudres utilisées en spectrométrie Mössbauer, refroidissement plus lent du cristal étudié aux rayons X).

Discussion

Les résultats rapportés ici posent un certain nombre de problèmes, en particulier au niveau des propriétés magnétiques. Un autre point d'interrogation subsiste quant au comportement électrique observé pour cette famille par M. T. Ratajack *et al.* (9). En effet, l'introduction de fer dans le réseau hôte ZrSe_2 se produisant sans altéra-

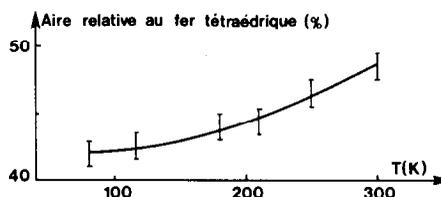


FIG. 6. Evolution thermique de la contribution relative du fer tétraédrique. Cette contribution est exprimée en pourcentage de l'aire totale du spectre d'absorption.

tion de la symétrie, on pourrait envisager un modèle de bandes rigide. Les électrons cédés par le fer viendraient alors peupler partiellement les niveaux t_{2g} du zirconium, induisant ainsi une conduction métallique. En fait, tel n'est pas le cas, puisque se manifeste un comportement semi-conducteur, tout comme pour les composés M_xZrS_2 (4), ou Li_xZrSe_2 (10) pour $x < 0,40$. Deux phénomènes pourraient être responsables de ce comportement, le premier étant une localisation de type Anderson, le second le piégeage des électrons apportés par le fer dans des liaisons Zr-Zr. Une telle formation de groupements $(Zr)_n$ est envisageable du fait de la covalence marquée de ces dérivés et de l'extension notable des orbitales $4d$ du zirconium. Les énergies d'activation mesurées seraient alors liées aux sauts électroniques de cluster à cluster. Dans le cas de la famille Li_xZrSe_2 , la percolation survient pour $x \sim 0,40$, et le comportement des dérivés riches en lithium devient métallique. Une telle transition non métal \rightarrow métal ne se manifeste pas pour les composés M_xZrS_2 (4), ni pour les composés Fe_xZrSe_2 (9) mais A. Gleizes *et al.* (2) ont signalé l'obtention d'une phase riche en fer et à conduction métallique. Nous nous attachons actuellement à réaliser des mesures de conductivité jusqu'à 4 K, et à élaborer un modèle susceptible de rendre compte du comportement électrique de la série Fe_xZrSe_2 .

Les déterminations magnétiques réalisées sont extrêmement prometteuses, vu le contexte cristallographique. En effet, on peut considérer la répartition du fer comme résultant d'une dilution de cet élément par des lacunes, au sein des sous-réseaux triangulaires que dessinent sites octaédriques et sites tétraédriques. Comme cette di-

lution s'effectue de façon désordonnée selon une géométrie propice à la frustration, nous nous trouvons dans les conditions d'obtention d'un comportement verre de spin. Les déterminations magnétiques rapportées ici, effectuées en champ fort (7,8 kG) ne permettent pas, bien sûr, de trancher en ce domaine. Des mesures effectuées sous champ plus faible ont été entreprises, elles laissent effectivement présager un tel comportement (11). Une étude plus approfondie est en cours.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier G. A. Fatseas pour de fructueuses discussions relatives à la partie Mössbauer de ce travail.

Références

1. A. AHOUDJINOU, L. TRICHET, ET J. ROUXEL, *C.R. Acad. Sci.* **283**, 727 (1976).
2. A. GLEIZES, J. REVELLI, ET J. A. IBERS, *J. Solid State Chem.* **17**, 363 (1976).
3. L. TRICHET ET J. ROUXEL, *C.R. Acad. Sci.* **269**, 1040 (1969).
4. L. TRICHET, J. ROUXEL, ET M. POUCHARD, *J. Solid State Chem.* **14**, 283 (1975).
5. G. A. FATSEAS ET J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **33**, 219 (1980).
6. B. D. JOSEPHSON, *Phys. Rev.* **4**, 341 (1960).
7. R. V. POUND ET G. A. REBKA, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 274 (1960).
8. G. A. SAWATZKY, F. VAN DER WOUDE, ET A. H. MORRISH, *Phys. Rev.* **183**, 383 (1969).
9. M. T. RATAJACK, J. F. REVELLI, J. B. WAGNER, ET C. R. KANNEWURF, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **22**, 422 (1977).
10. C. BERTHIER, Y. CHABRE, P. SEGRANSAN, P. CHEVALIER, L. TRICHET, ET A. LE MEHAUTE, *Solid State Ionics* **5**, 379 (1981).
11. P. COLOMBET, M. A. BUHANNIC, ET M. DANOT, Proceedings of the VII International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Grenoble, 21-25 Juin 1982, IB 8.