

Analyse structurale de la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{N}_{3-3x}\text{O}_{3x}$ par diffraction de neutrons selon la methode du temps de vol: Mise en evidence d'une structure tetraedrique normale partiellement ordonnee

P. BACHER,* J. M. MALHAIRE,† J. GUYADER,† G. ROULT,*
ET Y. LAURENT†

*Laboratoire de Diffraction Neutronique-DRF, Centre d'Etudes Nucléaires-CEA, 38041 Grenoble Cedex, et †Laboratoire de Chimie Minérale C, Laboratoire associé au CNRS n°254, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cédex, France

Received May 18, 1983, and in revised form September 19, 1983

L'action de NH_3 sur les germanates de lithium entre 680 et 800°C conduit à l'obtention d'une phase de formule $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{N}_{3-3x}\text{O}_{3x}$ avec $0,04 \leq x \leq 0,33$. Le composé pour lequel $x = 0,33$ a été étudié par diffraction de neutrons selon la méthode du temps de vol et analyse de profil des raies de diffraction. La structure tétraédrique normale dérive de celle de la wurtzite (groupe spatial $\text{Cmc}2_1$). Les atomes d'oxygène et d'azote sont répartis de façon statistique sur les sites anioniques. On observe un ordre partiel des atomes de lithium et de germanium sur les sites cationiques en accord avec le calcul selon Pauling des forces de liaisons dirigées.

From 680 to 800°C, the reaction between NH_3 and lithium germanates gives a solid solution $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{N}_{3-3x}\text{O}_{3x}$ in the range $0.04 \leq x \leq 0.33$. The compound with $x = 0.33$ has been studied by profile analysis of time-of-flight neutron diffraction data. The tetrahedral normal structure is related to the wurtzite type (space group $\text{Cmc}2_1$). The oxygen and nitrogen atoms are randomly distributed in the anionic positions. The lithium and germanium atoms are partly ordered in the cationic positions in agreement with Pauling's postulate on bond strengths.

Introduction

L'action de l'ammoniac sur les silicates de lithium et de sodium et sur les germanates de sodium et de potassium conduisent respectivement aux oxynitrides LiSiON (1), NaSiON et NaGeON (2), et KGeON (3) qui sont isotypes et possèdent un arrangement atomique original qui dérive de celui de la wurtzite appelé structure type LiSiON . Selon les mêmes méthodes expérimentales, nous n'avons pas pu mettre en évidence dans le système lithium-germanium, le composé LiGeON . Par contre, le

chauffage sous courant d'ammoniac, jusqu'à la température de 800°C, de germanates de lithium permet de mettre en évidence une solution solide comprise entre Li_2GeO_3 et le nitrure limite LiGe_2N_3 formulé $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{N}_{3-3x}\text{O}_{3x}$ avec $0,04 \leq x \leq 0,33$ (4). L'analyse radiocristallographique révèle que cette phase est isotype de Li_2GeO_3 (5), LiGe_2N_3 (6), et de l'oxynitride $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ (7).

Afin de préciser l'ordre des différents atomes, on a préparé le produit pour lequel x est égal à 0,33 c'est à dire de formule $\text{Li}_{1,33}\text{Ge}_{1,66}\text{N}_2\text{O}$ et déterminé sa structure

par diffraction de neutrons selon la méthode du temps de vol et analyse de profil des raies.

Préparation et techniques expérimentales

Des mélanges de germanates ou des mixtes $\text{Li}_2\text{GeO}_3\text{-GeO}_2$ sont chauffés sous courant d'ammoniac à la température de 780°C . Après plusieurs chauffages entrecoupés de broyages intermédiaires, on obtient une phase dont la pureté est contrôlée par analyse radiocristallographique et chimique (4).

La détermination structurale a été effectuée sur un échantillon pulvérulent par diffraction de neutrons selon la méthode du temps de vol dont les avantages ont été décrits par Roult et Buevoz (8). En outre, dans le cas des oxynitrides, l'utilisation de neutrons permet de différencier l'azote de l'oxygène ($B_N = 0,94$ et $B_O = 0,58 \times 10^{-12}$ cm). Le lithium entrant dans la composition du produit est l'isotope ^7Li dont la longueur de Fermi est $B_{\text{Li}} = -0,21 \times 10^{-12}$ cm.

L'échantillon que nous avons étudié contenait de petites quantités de $\text{Ge}_c\text{N}_4 \beta$ dues à la nature de la réaction chimique. Le programme d'affinement permet de tenir compte de la présence d'impuretés dans le diagramme de diffraction, mais les coordonnées atomiques exactes du nitrure de germanium étant inconnues, il nous a fallu déterminer avec précision celles-ci (9) afin de pouvoir introduire cette impureté dans la suite des calculs. En fin d'affinement, on constate la présence en faible proportion d'une autre impureté dont les raies de diffraction ne correspondent pas à $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$, Li_2GeO_3 , ou Li_4GeO_4 et que nous n'avons pas pu identifier.

L'utilisation d'un programme d'analyse de profil de raies permet de plus d'effectuer l'affinement de la structure sur un grand nombre de plans hkl, que ceux-ci se superposent ou non (18). Cette étude a été ainsi réalisée avec 192 plans réticulaires non

équivalents de la phase oxynitride et 108 plans de $\text{Ge}_3\text{N}_4 \beta$ dans un intervalle de distance compris entre 3,50 et 0,75 Å.

Étude structurale

L'examen du diagramme de diffraction X de $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{N}_{3-3x}\text{O}_{3x}$ montre que cette phase est isotype de Li_2GeO_3 et LiGe_2N_3 . La maille orthorhombique dérive de la maille hexagonale de la wurtzite selon:

$$a_0 \approx 3a_w, b_0 \approx \sqrt{3}a_w, \text{ et } c_0 \approx c_w.$$

Le groupe spatial est $Cmc2_1$.

Ces composés appartiennent à une famille isostructurale constituée en outre par Li_2SiO_3 (10), Na_2SiO_3 (11), Na_2GeO_3 (12), Cu_2SiS_3 (13), $\square\text{B}_2\text{O}_3$ (14), $\square\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (15), et $\square\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ (7). Dans tous les cas, la concentration en électrons de valence est égale à 4 (en tenant compte du site éventuellement vacant), condition nécessaire à l'existence d'une structure tétraédrique (16).

Dans ce type structural, les anions forment un empilement de type hexagonal compact dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par les cations. Le tableau I rassemble les coordonnées réduites idéalisées des différents sites et leur occupation respective dans le cas de Li_2GeO_3 , LiGe_2N_3 , et $\square\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$.

Ce tableau montre que les sites cationiques (4C et 8C) peuvent être occupés, selon les cas, par des atomes de lithium ou de germanium, et les sites anioniques (4A et 8A) par des atomes d'oxygène ou d'azote. En ce qui concerne la phase étudiée ici, il faut donc envisager toutes les possibilités d'occupation des différents sites. De plus, pour tenir compte du domaine d'existence de la solution solide, il est nécessaire de définir des variables dans les taux d'occupation des sites.

Si on appelle u , le nombre d'atomes de germanium dans le site 4C, celui-ci est occupé par u atomes de Ge et par $4 - u$ ato-

TABLEAU I

Position	Site	x	y	z	Occupation du site		
					Li_2GeO_3	LiGe_2N_3	$\square\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$
4(a)	4C	0	$\frac{1}{8}$	0	Ge	Li	\square
8(b)	8C	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	0	Li	Ge	Ge
4(a)	4A	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	O	N	O
8(b)	8A	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	O	N	N

mes de Li. En tenant compte du paramètre x qui définit la composition chimique de la phase, le site 8C est alors occupé par $4x + u$ atomes de Li et $8 - 4x - u$ atomes de Ge. De même, si v représente le nombre d'atomes d'azote dans le site 4A, celui-ci est occupé par v atomes de N et $4 - v$ atomes d'O. L'occupation du site 8A est alors de $12 - 12x - v$ atomes de N et $12x + v - 4$ atomes de O.

L'introduction de ces variables u et v permet ainsi une occupation variable des sites cationiques à la fois par du lithium et du germanium et des sites anioniques par de l'oxygène et de l'azote. En considérant le lithium et le germanium comme cations mono et tétravalents, l'oxygène et l'azote comme anions bi et trivalents, on peut définir la charge moyenne de chacun des sites.

Le tableau II rassemble l'occupation et la charge ionique moyenne des différents sites en fonction de u et v pour une composition donnée, définie par x .

Les variables u et v ont pour valeurs extrêmes 0 et 4.

Si $v = 0$, le site 4A contient 4 oxygène et le site 8A, 8 azote puisque dans notre cas $x = 0,33$. Cet arrangement est identique à celui qui a été décrit dans $\square\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ (7). Pour $v = 4$, le site 4A est alors occupé par 4 azote et le site 8A par 4 oxygène et 4 azote. Si maintenant on considère que la structure de la solution solide est intermédiaire entre celle de Li_2GeO_3 et celle de LiGe_2N_3 , chacun des sites anioniques contient, en admettant une répartition statistique des anions, $2/3$ d'azote et $1/3$ d'oxygène puisque la composition choisie est $\text{Li}_{1,33}\text{Ge}_{1,66}\text{N}_2\text{O}$. On en déduit la valeur $v = 8/3$.

Dans le cas des sites cationiques, u peut prendre également les deux valeurs extrêmes et une valeur moyenne $u = 4/3$. Pour $u = 0$, le site 4C est occupé uniquement par du lithium comme dans LiGe_2N_3 (6) et le contenu du site 8C est 6,67 germanium + 1,33 lithium. Si $u = 4$, le site 4C est cette

TABLEAU II

Site	Occupation	Charge ionique moyenne du site
4A	$\text{O} = 4 - v$ $\text{N} = v$	$\frac{2(4 - v) + 3v}{4} = 2 + \frac{v}{4}$
8A	$\text{O} = 12x + v - 4$ $\text{N} = 12 - 12x - v$	$\frac{2(12x + v - 4) + 3(12 - 12x - v)}{8} = \frac{7 - 3x}{2} - \frac{v}{8}$
4	$\text{Li} = 4 - u$ $\text{Ge} = u$	$\frac{(4 - u) + 4u}{4} = 1 + \frac{3u}{4}$
8C	$\text{Li} = 4x + u$ $\text{Ge} = 8 - 4x - u$	$\frac{(4x + u) + 4(8 - 4x - u)}{8} = \frac{8 - 3x}{2} - \frac{3u}{8}$

fois occupé par 4 germanium comme dans Li_2GeO_3 (5) et le site 8C par 2,67 germanium + 5,33 lithium.

La combinaison entre elles des trois valeurs de u et v définies ci-dessus (deux valeurs extrêmes et une valeur moyenne) donne neuf possibilités pour l'arrangement des atomes.

En tenant compte de la seconde règle de Pauling (17), on peut calculer les forces de liaisons dirigées vers les sites anioniques $p(X)$ en ne considérant que leur première sphère de coordination. En effet, chaque site anionique reçoit des électrons des quatre cations qui l'entourent. Chaque cation étant lui-même au centre d'un tétraèdre d'anions, il ne dirige vers un anion donné que le quart de sa charge. Selon Pauling, la différence entre la charge théorique de l'anion et la force de liaison $p(X)$ ne doit pas s'écarter de plus de 25%. Les solutions les plus probables sont celles pour lesquelles cet écart est le plus faible.

Le calcul de $p(X)$, pour le site 4A par exemple, se fait de la façon suivante. Ce site est entouré par deux sites cationiques de type 4C et deux de type 8C. La charge ionique moyenne du site 4C étant $1 + 3u/4$ (tableau II), chacun de ces sites amène sur le site 4A $(1 + 3u/4)/4$ charges. De même, le site 8C amène $((8 - 3x)/2 - 3u/8)/4$ charges. La somme des quatre charges individuelles donne la valeur de $p(X)$ pour le site considéré soit:

$$p(X) - 4A = \frac{10 - 3x}{4} + \frac{3u}{16}.$$

Dans cette structure, le site 8A est entouré par un site cationique 4C et trois sites 8C. Le calcul de $p(X)$ se fait de façon analogue au précédent. On a,

$$p(X) - 8A = \frac{29 - 9x}{8} - \frac{3u}{32}.$$

Dans le tableau III sont rassemblées successivement les valeurs de u et v pour les 9

TABLEAU III

Essai	u	v	Charge moyenne		$p(x)$	
			4A	8A	4A	8A
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2,50	2,75	2,67	2,67
2	0	$\frac{1}{2}$	2,25	2,62	2,67	2,67
3	0	0	2,25	2,62	2	3
4	4	$\frac{1}{2}$	3	2,50	2,67	2,67
5	4	4	3	2,50	3	2,50
6	4	0	3	2,50	2	3
7	0	4	2,25	2,62	3	2,50
8	$\frac{1}{2}$	0	2,50	2,75	2	3
9	$\frac{1}{2}$	4	2,50	2,75	3	2,50

possibilités envisagées, la charge moyenne et la valeur de $p(X)$ des deux sites anioniques indépendants.

La comparaison des charges moyennes et des valeurs de $p(X)$ montre que les solutions 6, 7, 8, et 9 sont beaucoup plus improbables que les premières.

On a testé les 5 premières solutions en utilisant le processus identique suivant. On affine dans un premier stade les coordonnées de position des différents atomes en gardant constantes les valeurs de u , v , et x ainsi que celles des facteurs de température isotrope B fixées à 1 \AA^2 pour tous les atomes. A ce stade, on libère successivement u , v , et x puis les facteurs B des différents atomes. Afin de retenir une hypothèse, les critères qu'on a choisis sont les suivants: valeur du facteur R -profil, dont la définition, pas exactement équivalente au facteur R conventionnel, a été donnée par Worlton *et al.* (18), valeurs de u et v qui ne doivent pas dépasser 4, de x qui doit être proche de 0,33, des facteurs de température B qui doivent rester positifs, et enfin valeurs des distances interatomiques qui doivent être comparables avec les données de la littérature.

Les solutions 5 et 4 donnent une valeur de R supérieure à 0,09, une valeur de v supérieure à 4 (solution 4) et des distances

interatomiques très hétérogènes à l'intérieur d'un même site. Pour les solutions 3 et 2, on obtient des valeurs de R comprises entre 0,06 et 0,07, un facteur de température négatif pour le site 4C et une valeur de x égale à 0,40 (solution 3) dont l'écart à la valeur initiale 0,33 est supérieur à l'erreur possible lors de la préparation de la phase.

Par contre, on observe la valeur de R la plus faible pour la solution 1 et un bon accord avec les critères retenus au préalable pour le choix de l'hypothèse.

La valeur minimum de R -profil, égale à 0,045 est obtenue pour les coordonnées atomiques rassemblées dans le tableau IV.

Les valeurs de u , v , et x sont respectivement $u = 1,04(3)$, $v = 2,74(8)$, $x = 0,34(1)$. Les paramètres de cette phase sont, après affinement ($T = 293 \text{ K}$), $a = 9,4842(6)$, $b = 5,5207(4)$, $c = 5,0328(2) \text{ \AA}$, $V = 263,51(4) \text{ \AA}^3$.

La figure 1 représente les spectres observé et calculé, ainsi que le spectre des différences, obtenus par diffraction neu-

TABLEAU IV

Site	Occu- pation	x	y	z	B
4C	2,96 Li 1,04 Ge	0	0,365(7)	0	1,92(72)
8C	2,40 Li 5,60 Ge	0,1713(5)	0,8290(10)	-0,0042(4)	0,24(5)
4A	1,26 O 2,74 N	0	0,2989(6)	0,3947(7)	1,46(6)
8A	2,82 O 5,18 N	0,1797(3)	0,8524(6)	0,3697(5)	1,19(4)

tronique selon la méthode du temps de vol et analyse de profil. Les repères verticaux indiquent la position des différents plans réticulaires.

Description et discussion de la structure

Cette phase présente une structure tétraédrique normale et l'arrangement des atomes dérive de celui de la wurtzite. La

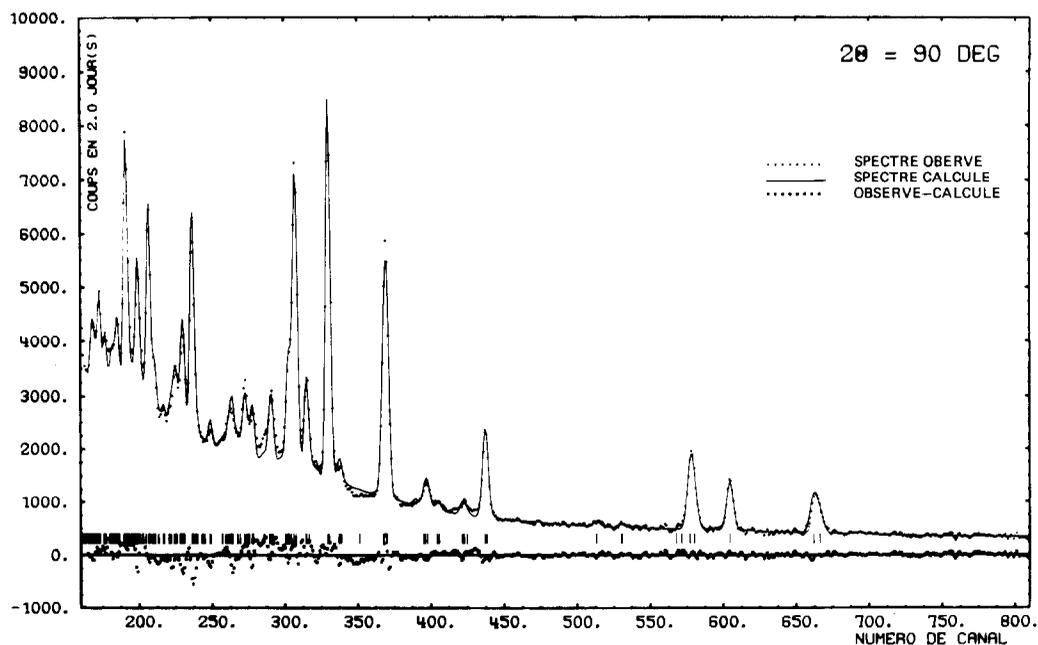


FIG. 1. Spectres observé et calculé de diffraction neutronique. Les repères verticaux indiquent la position des plans hkl .

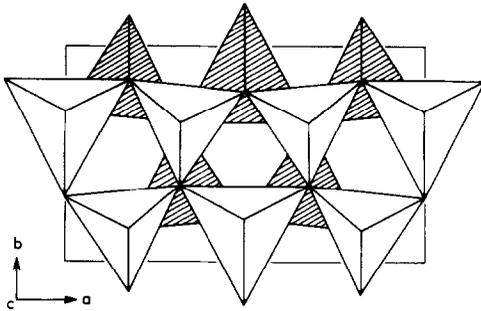


FIG. 2. Projection selon l'axe c des tétraèdres anioniques.

figure 2 est une vue selon l'axe c des différents tétraèdres formés par les anions.

La valeur de x après affinement, égale à 0,34, n'est pas significativement différente de la valeur $x = 0,33$ calculée lors de la préparation de cette phase. On observe également que la valeur $v = 2,74$, très proche de $v = \frac{8}{3}$, traduit une occupation statistique des deux sites anioniques de façon sensiblement égale: pourcentage en azote du site 4A = 68,5%, du site 8A = 64,8% (si $v = \frac{8}{3}$, 66,7% pour les deux sites).

Par contre il existe un ordre partiel sur les sites cationiques puisque pour $u = 1,04$, le site 4C contient 74% de lithium et 26% de germanium tandis que les pourcentages sont inverses pour le site 8C = 30% de lithium et 70% de germanium.

Cet arrangement peut s'expliquer en considérant la charge moyenne des sites anioniques et la force des liaisons dirigées $p(X)$. En effet la charge moyenne est indépendante de u et pour la valeur de $v = 2,74$, on observe que cette charge est égale à 2,69 sur le site 4A et à 2,65 sur le site 8A. Les valeurs de $p(X)$ par contre sont fonction de u et de x . Si u était égal à 0 ou 4, on aurait un ordre sur le site cationique 4C (cf. Tableau II) et les valeurs qu'on obtiendrait pour $p(X)$ sont rassemblées dans le tableau V.

Avec l'ordre partiel qu'on a déterminé dans cette phase, les valeurs de $p(X)$ se rapprochent de celles des charges moy-

TABLEAU V

Site	Charge moyenne	$P(X)$		
		$u = 0$	$u = 4$	$u = 1,04$
4A	2,69	2,25	3,00	2,44
8A	2,65	2,87	2,49	2,77

ennes et l'écart observé ne dépasse pas 10%. On n'atteint toutefois pas la valeur idéale pour u car il faut tenir compte également du fait que les volumes des deux sites cationiques indépendants ne sont pas égaux et que la substitution est limitée par cet effet stérique.

Les distances interatomiques et les angles tétraédriques à l'intérieur des deux sites cationiques indépendants sont donnés dans le tableau VI.

On remarque que le site 4C est plus vaste mais moins symétrique que le site 8C. Ceci est conforme avec l'occupation respective de ces deux sites:

site 4C = 74% Li, 26% Ge,
site 8C = 30% Li, 70% Ge.

Les valeurs des distances qu'on observe dans cette phase peuvent être comparées à celles qui ont été déterminées dans des

TABLEAU VI

Distance (Å)		Angle (°)	
		4A ⁱⁱ -4C ⁱ -4A ⁱ	116,4(8)
4C ⁱ -4A ⁱⁱ	1,930(37)	4A ⁱⁱ -4C ⁱ -8A ⁱⁱⁱ	116,5(7)
4C ⁱ -4A ⁱ	2,020(7)	4A ⁱⁱ -4C ⁱ -8A ^{iv}	116,5(7)
4C ⁱ -8A ⁱⁱⁱ	2,185(21)	4A ⁱ -4C ⁱ -8A ⁱⁱⁱ	101,3(3)
4C ⁱ -8A ^{iv}	2,185(21)	4A ⁱ -4C ⁱ -8A ^{iv}	101,3(3)
		8A ⁱⁱⁱ -4C ⁱ -8A ^{iv}	102,5(6)
8C ^v -4A ^{vi}	1,843(4)	4A ^{vi} -8C ^v -8A ^{vii}	111,9(2)
8C ^v -8A ^{vii}	1,845(5)	4A ^{vi} -8C ^v -8A ^v	107,7(2)
8C ^v -8A ^{iv}	1,872(6)	8A ^{vii} -8C ^v -8A ^v	109,8(3)
8C ^v -8A ^v	1,888(3)	8A ^{vii} -8C ^v -8A ^{iv}	111,2(2)
		8A ^{vii} -8C ^v -8A ^v	110,4(3)
		8A ^{iv} -8C ^v -8A ^v	105,8(2)

Code de symétrie							
i	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} + z$	v	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} + z$
ii	$\frac{1}{2}$	$y - \frac{1}{2}$	z	vi	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + y$	z
iii	$\frac{1}{2} + x$	$y - \frac{1}{2}$	z	vii	x	y	z
iv	$\frac{1}{2} - x$	$y - \frac{1}{2}$	z				

composés présentant des structures tétraédriques comparables.

	Composé	Référence
<i>d</i> Li-O		
1,97 Å	LiSiON	(1)
2,00	LiSiO ₃	(10)
2,01	Li ₂ GeO ₃	(5)
<i>d</i> Li-N		
2,25 Å	LiSiON	(1)
2,10	LiSi ₂ N ₃	(19)
<i>d</i> Ge-O		
1,77 Å	Ge ₂ N ₂ O	(17)
1,74	Li ₂ GeO ₃	(5)
1,76	Na ₂ GeO ₃	(12)
<i>d</i> Ge-N		
1,83 Å	Ge ₂ N ₂ O	(7)
1,84	Ge ₃ N ₄ α	(9)
1,84	Ge ₃ N ₄ β	(9)
1,88	ZnGeN ₂	(20)
1,91	MnGeN ₂	(21)
1,95	MgGeN ₂	(22)

En conclusion, l'étude structurale de cette solution solide montre que si l'occupation des sites anioniques est statistique, il existe un ordre partiel sur les sites cationiques qui s'accorde avec la seconde règle de Pauling.

Bibliographie

1. Y. LAURENT, J. GUYADER, ET G. ROULT, *Acta Crystallogr. B* **37**, 911 (1981).
2. J. GUYADER, J. M. MALHAIRE, ET Y. LAURENT, *Rev. Chim. Miner.* **19**, 701 (1982).
3. J. GUYADER, R. JACQUET, J. M. MALHAIRE, G. ROULT, ET Y. LAURENT, à paraître.
4. J. M. MALHAIRE, J. GUYADER, ET J. LANG, *Rev. Chim. Miner.* **19**, 99 (1982).
5. H. VÖLLENKLE ET A. WITTMANN, *Monatsh. Chem.* **99**, 244 (1968).
6. J. DAVID, J. P. CHARLOT, ET J. LANG, *Rev. Chim. Miner.* **11**, 405 (1974).
7. J. D. JORGENSEN, S. R. SRINIVASA, J. C. LABBE, ET G. ROULT, *Acta Crystallogr. B* **35**, 141 (1979).
8. G. ROULT ET J. L. BUEVOZ, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 581 (1977).
9. P. BACHER, G. ROULT, J. GUYADER, ET Y. LAURENT, à paraître.
10. K. F. HESSE, *Acta Crystallogr. B* **33**, 901 (1977).
11. W. S. McDONALD ET D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Crystallogr.* **22**, 37 (1967).
12. D. W. J. CRUICKSHANK, A. KÁLMAN, ET J. S. STEPHENS, *Acta Crystallogr. B* **34**, 1333 (1978).
13. E. PARTHÉ ET J. GARIN, *Monatsh. Chem.* **103**, 1191 (1971).
14. C. T. PREWITT ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. B* **24**, 869 (1968).
15. I. IDRESTEDT ET C. BROSSET, *Acta Chem. Scand.* **18**, 1979 (1964).
16. E. PARTHÉ, "Cristallochimie des structures tétraédriques," Gordon & Breach, Paris (1972).
17. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Chap. 13, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960).
18. T. G. WORLTON, S. D. JORGENSEN, R. A. BEYERLEIN, ET D. L. DECKER, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 331 (1976).
19. J. DAVID, Y. LAURENT, J. P. CHARLOT, ET J. LANG, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **96**, 21 (1973).
20. M. WINTENBERGER, M. MAUNAYE, ET Y. LAURENT, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1049 (1973).
21. M. WINTENBERGER, J. GUYADER, ET M. MAUNAYE, *Solid State Commun.* **11**, 1485 (1972).
22. J. DAVID, Y. LAURENT, ET J. LANG, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **93**, 153 (1970).