

Etudes sur le système ternaire Sn-In-S. Analyses thermique différentielle et radiocristallographique du pseudobinaire SnS-In₂S₃. Croissance en phase vapeur et caractérisation de composés à valences mixtes de l'étain

CLAIRE ADENIS, JOSETTE OLIVIER-FOURCADE,
JEAN-CLAUDE JUMAS, ET ETIENNE PHILIPPOT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux—UA 407—Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

Received October 9, 1985; in revised form February 10, 1986

The Sn-In-S ternary system has been studied using two different methods of crystal synthesis. By direct combination of the two sulfides (SnS and In₂S₃) various melts have been prepared, and the ternary phase diagram determined by differential thermal analysis. Three ternary phase are found: In₂Sn₂S₅, In₂SnS₄, and In₁₂Sn₅S₂₃. Chemical vapor transport (CVT), using iodine as transport gas, leads to different crystal morphologies (needles, sheets, and polyhedra) according the ratio of iodine to reagent. Several methods have been used to characterize the crystals, specifically X-ray diffraction, electronic microscopy, and Mössbauer spectrometry. The latter shows that both Sn(II) and Sn(IV) are present in all the crystals prepared by CVT. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

Comme la plupart des composés III-VI, In₂S₃ existe sous plusieurs variétés allotropiques (I) dont deux d'entre elles présentent des structures "spinelles lacunaires": une forme ordonnée quadratique de formule globale (In₂□)[In₆]S₁₂ et une forme désordonnée cubique (In_x□_{1-x})[In]₂S₄ le désordre étant basé exclusivement sur la distribution des lacunes. Ceci entraîne l'existence de propriétés électroniques particulières dans ces composés binaires et dans les composés ternaires qui en découlent directement. C'est ainsi que les propriétés optoélectroniques (biréfringence, photo et cathodoluminescence) ont été étudiées dans les composés de type I-III-VI₂ et II-

III₂-VI₄ (I et II = Cu, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) (2-5) où l'élément de transition occupant un site tétraédrique (spinelle directe) ou partiellement un site octaédrique (spinelle inverse) entraîne une modification des niveaux constituant la bande de valence. Cette modification est particulière aux sulfures ou séléniures car à la différence des composés oxydes ou fluorures, la participation des électrons *d* des éléments de transition à des liaisons à caractère covalent provoque une délocalisation de ces niveaux qui forment alors des "bandes d'états électroniques itinérants."

Ces résultats ont été obtenus par l'établissement de relations structures-propriétés électroniques (structures cristallographiques, nature du gap, mécanismes de

conduction . . .) et confirmés par spectroscopie photoémission UV (UPS), technique de plus en plus utilisée pour l'étude des bandes de valence (6). Nous avons montré par ailleurs (7) que dans les chalcogénures et chalcogénoïdures les éléments à paire électronique $5s^2$ (Sn, Sb) ont un comportement assez semblable à celui des éléments de transition puisque leurs électrons participent à des liaisons à caractère ionique ou à caractère covalent selon le type structural dans lequel ils sont engagés. Nous avons donc envisagé que dans un édifice structural comparable (spinnelle) ces éléments "à paire" puissent conduire à l'existence de "bandes d'états électroniques itinérants" identiques à celles rencontrées avec les éléments de transition.

Dans un premier temps notre choix s'est porté sur l'étain en raison de ses caractéristiques (taille et électronégativité) et d'une grande facilité d'étude par spectrométrie Mössbauer.

I. Partie expérimentale

A. Méthodes de synthèse

Toutes les synthèses ont été réalisées en tube de silice scellés sous vide (10^{-4} Torr) selon deux méthodes:

1. *Réaction directe dans l'état solide.* Les différents échantillons destinés à l'étude de la section pseudobinaire $\text{SnS}-\text{In}_2\text{S}_3$ ont été préparés par mélange des sulfures SnS et In_2S_3 , suivit d'un recuit à 700°C durant 4 à 5 jours.

Les deux sulfures binaires sont eux-même synthétisés par réaction directe des quantités stoechiométriques des éléments de haute pureté. Le mélange SnS est maintenu à 800°C durant 3 à 4 jours. Le lingot obtenu après refroidissement est de couleur noire à reflets métalliques. Pour In_2S_3 le mélange, porté préalablement à 1100°C durant 1 h, est ensuite recuit à 800°C pendant 3 jours. Ce procédé conduit à l'obten-

tion de la forme quadratique de couleur rouge vif (1). L'excès de soufre éventuel est éliminé par recuit à 200°C sous vide dynamique. Le contrôle des réactions est systématiquement effectué par diffraction des RX sur poudre.

2. *Réaction de transport.* La préparation de monocristaux, destinés à l'étude structurale détaillée des phases isolées, a été réalisée par réaction de transport en phase vapeur. Le mélange stoechiométrique des sulfures binaires (0,10 g à 1 g) est introduit dans une ampoule de silice (longueur 200 mm, diamètre 18 mm) avec l'iode comme agent de transport ($\approx 2 \text{ mg/cm}^3$) puis, maintenu pendant 4 jours dans un four horizontal à gradient de température ajustable.

B. Méthodes d'investigation

1. *Etude du pseudobinaire $\text{SnS}-\text{In}_2\text{S}_3$.* Elle est réalisée pour l'essentiel par ATD à l'échauffement et analyse radiocristallographique sur poudre. Les mesures d'ATD ont été effectuées au moyen d'appareils construits au laboratoire. Pour des températures inférieures à 900°C l'enceinte du four est en silice, le bloc thermique en graphite et les thermocouples en Chromel-Alumel. Pour des températures supérieures à 900°C le four est équipé d'une enceinte en alumine, le bloc thermique et les thermocouples sont respectivement en platine et platine rhodié 10%. La référence (alumine) et l'échantillon sont placés en tube de silice scellés sous vide. La vitesse de chauffe est de 260°C/h et les effets thermiques enregistrés en fonction du temps sont interprétés à partir de la relation de Tammann qui nous permet de tracer les graphiques calorimétriques. L'étalonnage préalable limite l'erreur absolue sur la mesure à 5°C . Les échantillons sont analysés à température ambiante avant et après ATD par diffraction des RX sur poudre en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre.

2. *Caractérisation des phases isolées.* Elle est réalisée sur monocristaux à l'aide

d'un ensemble de techniques: microanalyse élémentaire par sonde électronique, spectrométrie Mössbauer, diffraction RX, qui utilisées conjointement nous permettent de déterminer avec précision la nature des éléments en présence, le ou les degrés d'oxydation de l'étain et les caractéristiques des mailles cristallographiques.

L'analyse élémentaire qualitative a été effectuée avec un microscope à balayage Géol JSMU3 de marque Link (Type 860).

Les spectres Mössbauer du noyau ^{119}Sn ont été enregistrés au laboratoire à l'aide d'un spectromètre ELSCINT A.M.E. 40 couplé à un analyseur multicanaux PROMEDA 01. La source de rayons γ de 10 mci d'activité nominale, maintenue à température ambiante, est constituée par l'isotope ^{119}Sn inclus dans une matrice de BaSnO_3 . L'absorbeur, refroidi à la température de l'azote liquide dans un cryostat à circulation, est préparé par un mélange de monocristaux sélectionnés puis broyés et de graisse Apiézon. La concentration en étain de ces absorbeurs est de l'ordre de 15 mg/cm². L'échelle des vitesses a été calibrée à partir du spectre standard d'un absorbeur de fer métallique enregistré en utilisant une source $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. L'origine des vitesses a été définie par le spectre de BaSnO_3 à température ambiante. Les divers paramètres Mössbauer ont été affinés par moindres carrés en supposant les profils de raies lorentziens.

Enfin, l'exploration de l'espace réciproque des phases isolées a été faite à l'aide des chambres de précession de Buerger ou de Weissenberg.

II. Résultats expérimentaux et discussion

A. Diagramme de phase ($T - x$) dans le binaire $\text{SnS}-\text{In}_2\text{S}_3$

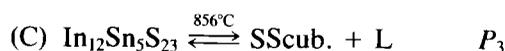
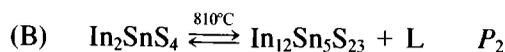
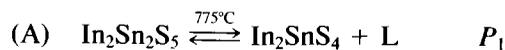
Les divers essais ont été effectués dans un premier temps pour des valeurs du titre molaire $x = \text{In}_2\text{S}_3/\text{In}_2\text{S}_3 + \text{SnS}$ variant par

sauts de 0,1. Afin de préciser notre étude, il a été nécessaire par la suite, d'effectuer des essais à des compositions intermédiaires.

Nous avons tracé sur la Fig. 1 le diagramme d'équilibre liquide-solide à pression constante à partir des résultats expérimentaux de l'ATD complétés par ceux de la diffraction des RX sur poudre. Les coordonnées des points eutectiques et péritectiques ont été établies à l'aide des diagrammes calorimétriques représentés en pointillés. Ce tracé met en évidence la transformation allotropique $\text{SnS}\alpha \rightleftharpoons \text{SnS}\beta$ signalée dans la littérature (8). Il ne fait pas apparaître de façon mesurable une solubilité de In_2S_3 dans SnS par contre, In_2S_3 dissout environ 8% de SnS . Ceci entraîne une modification dans les températures de transition de phases de In_2S_3 qui se déplacent de 420 à 803°C pour la transition quadratique \rightarrow cubique (P'_2) et de 758 à 860°C pour la transition cubique \rightarrow rhomboédrique (P'_3).

La dénomination des formes de In_2S_3 n'est pas homogène chez les différents auteurs (1, 9). Pour éviter toute ambiguïté nous les nommons en fonction de leurs structures cristallines. In_2S_3 quad. est la phase synthétisée à plus basse température, In_2S_3 cub. est la phase dont le domaine de formation est compris entre 420 et 754°C et In_2S_3 rhomb. est la phase haute température.

Il existe en outre trois phases nouvelles notées A, B et C, pour des valeurs de x égales à 0,33, 0,5 et 0,54. Elles sont caractérisées par leurs diffractogrammes de rayons X sur poudre et leurs fusions non congruentes correspondent respectivement aux équilibres suivants:



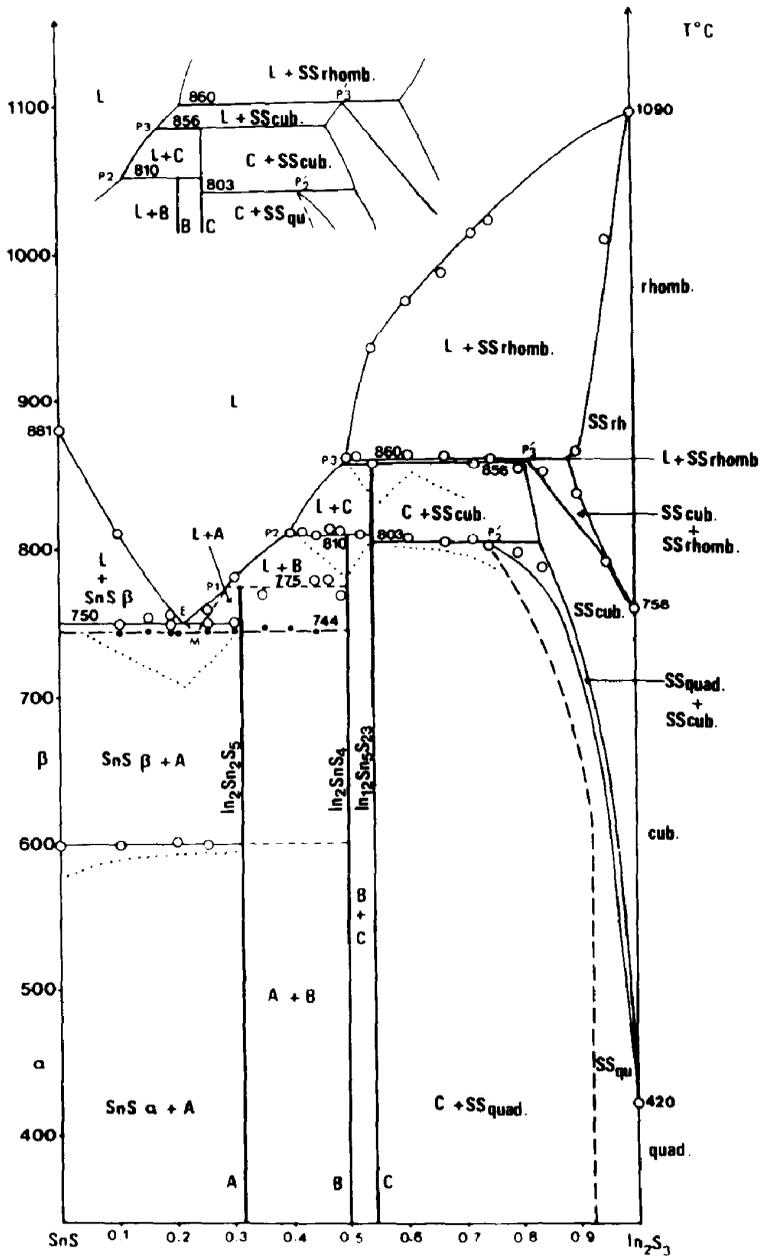


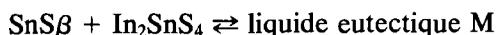
FIG. 1. Diagramme d'ensemble du système SnS-In₂S₃.

L'eutectique E se situe à 750°C, pour une composition $x = 0,22$. En ce qui concerne les paliers péritectoïde P_2 (803°C) et péritectique P_1 (860°C), les compositions des

points triples ne sont qu'approximatives (0,75 et 0,82).

Enfin il faut noter la difficulté de formation du composé In₂Sn₂S₅ (A) liée à l'exis-

tence du palier eutectique métastable M à 744°C, effacé par recuit, et correspondant à l'équilibre:



La composition du point M est $x = 0,25$ environ.

L'ensemble des composés du diagramme, leurs différentes variétés allotropiques et les températures de transition et de décomposition sont rassemblées dans le Tableau I.

B. Synthèse et caractérisation des phases dans le ternaire Sn-In-S

1. *Synthèses directes.* Dans le pseudobinaire SnS-In₂S₃ les synthèses réalisées par réaction directe dans l'état solide conduisent à la formation de monocristaux peu abondants et de qualité médiocre aux RX. Leur fusion non congruente ne permet pas d'envisager l'amélioration de leur cristallogénèse par des méthodes telles que celle de Bridgman. Toutefois, pour une composition $x = 0,5$ il a pu être mis en évidence l'existence de deux types d'aiguilles de couleur noire, caractérisées par des mailles cristallines monocliniques dont les paramètres sont:

	I	II
<i>a</i> (Å)	28,61	28,00
<i>b</i> (Å)	3,85	3,85
<i>c</i> (Å)	15,83	15,58
β (°)	109	122
Groupe d'espace	<i>P2₁, P2₁/m</i>	<i>C2₁, Cm, C2/m</i>

On constate une grande similitude de maille et de composition avec les phases IV et V isolées dans le système PbS-In₂S₃ (10), ce qui nous permet d'attribuer comme formulation dans notre cas: In₂SnS₄ et In₁₂Sn₅S₂₃. L'étude structurale détaillée devrait lever l'incertitude sur les compositions exactes.

2. *Synthèses par réaction de transport (CVT).* Afin d'améliorer la qualité des

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES DES PHASES DU
BINAIRE SnS-In₂S₃

Composés	Variétés	T° transition (°C)	T° décomposition	T° fusion
SnS	α	600		
	β			881
In ₂ Sn ₂ S ₅			775	
In ₂ SnS ₄			810	
In ₁₂ Sn ₅ S ₂₃			856	
In ₂ S ₃	Quad.	420		
	Cub.	758		
	Rhomb.			1090

monocristaux nous avons utilisé la méthode de croissance cristalline par transport en phase vapeur décrite précédemment. Pour ce faire, après une série d'essais, nous avons réalisé ces transports en fixant tous les paramètres (rapport molaire $x = 0,50$, volume de l'ampoule $v \approx 65 \text{ cm}^3$, masse d'iode = 0,10 g) à l'exception du rapport $R = m_{I_2}/m'$ réactifs, pour trois valeurs du gradient de température.

Nous avons rassemblé dans le Tableau II les résultats obtenus quand R varie entre 0,1 et 0,75. Les photographies 1 à 3 ci-jointes donnent une idée de la morphologie des différents cristaux isolés.

Indépendamment des gradients de température la zone de croissance des polyèdres et des plaquettes se situe toujours dans la partie froide de l'ampoule alors que les aiguilles cristallisent dans la partie chaude. Les résidus sont piégés par un refroidissement plus rapide de l'une des extrémités. On décèle la présence systématique de SnI₄ et parfois celle de SnS₂ (Tableau II). En effet lorsque la réaction de transport conduit à la formation de polyèdres, on remarque souvent la présence de plaquettes de SnS₂ enchevêtrées entre ces cristaux.

Ceci est donc la preuve que le milieu réactionnel est le siège de mécanismes d'oxydo-réduction puisqu'une partie de l'étain II se retrouve sous forme d'étain IV.

Considérons les potentiels normaux

TABLEAU II
PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX RELATIFS AUX DIFFÉRENTES RÉACTIONS DE TRANSPORT ET IDENTIFICATION
DES CRISTAUX OBTENUS

Température (°C)	Préparation n° CVT	$m_{\text{mélange}}$ (g)	$R = \frac{m_{I_2}}{m_{\text{mel.}}}$	Morphologie des cristaux	Plaquettes de SnS ₂
T_1-T_2 750–650	1, 3	1,000	0,100	Aiguilles	Non
	17	0,400	0,250	Plaquettes	Non
	2, 13	0,2406	0,4156	Polyèdres	Oui
	18	0,1333	0,750	Polyèdres	Non
T_1-T_2 630–580	14	1,000	0,100	Aiguilles	Non
	16	0,400	0,250	Aiguilles	Non
				Plaquettes	
	5, 6, 8	0,2406	0,4156	Plaquettes	Oui
Polyèdres					
15	0,1333	0,750	Polyèdres	Oui	
T_1-T_2 550–450	19, 22	1,000	0,100	Aiguilles	Non
	20, 24, 25	0,400	0,250	Polyèdres	Oui
	10, 23	0,2406	0,4156	Polyèdres	Oui
	21	0,1333	0,750	Polyèdres	Oui

Note. T_1 : Température de la zone chaude de l'ampoule. T_2 : Température de la zone froide de l'ampoule.

donnés dans la littérature (11) pour les éléments en présence:

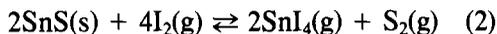
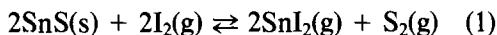
	E_0 (V)
$I \rightleftharpoons I^-$	0,62
$Sn^{IV} \rightleftharpoons Sn^{II}$	0,15
$In^{III} \rightleftharpoons In^I$	-0,34
$S \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48

La valeur élevée du potentiel de l'Iode par rapport à celle des autres éléments montre que dans les couples REDOX les réactions se feront plus favorablement dans le sens d'une augmentation ou stabilisation des degrés d'oxydation des espèces cationiques ($Sn^{II} \rightarrow Sn^{IV}$, In^{III}).

Il faut donc envisager des mécanismes de transport conduisant à la formation des espèces In_2S_3 , SnS et SnS_2 . Diehl et Nitsche (1) ont montré, par un calcul d'enthalpies libres, que le mécanisme de transport le plus probable correspond à l'équilibre:



Pour l'étain nous envisageons la possibilité d'existence des deux équilibres suivants:



avec une nette prépondérance pour le processus n° 2. Pour l'étape de croissance on se place alors dans le pseudoternaire $SnS-SnS_2-In_2S_3$ et la phase synthétisée sera d'autant plus riche en SnS_2 que la valeur du rapport R augmentera (voir Tableau II).

3. *Caractérisation des phases synthétisées par transport:* (a) analyse par diffraction RX sur monocristal. Les différents paramètres cristallographiques ont été déterminés pour chaque type de cristaux et sont rassemblés dans le Tableau III.

(b) *analyse qualitative à la microsonde électronique.* Bien que les paramètres et le spectre de poudre des polyèdres soient très proches de ceux de In_2S_3 cub. l'analyse élé-

TABLEAU III
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET COMPOSITIONS
CHIMIQUES RELATIVES AUX PHASES DU TERNAIRE
Sn-In-S

Morphologie:	Polyèdres	Plaquettes	Aiguilles
Système:	Cubique	Monoclinique	Orthorhombique
Paramètres	<i>a</i> (Å)	10,694	11,643
	<i>b</i> (Å)		3,784
	<i>c</i> (Å)		12,628
	β (°)	105,81	15,42
Groupe d'espace	<i>Fm</i> 3, <i>F</i> 23	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> , <i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 22 ₁ 2
	<i>Fm</i> 3 <i>m</i>		ou
	<i>F</i> 432		<i>Pmn</i> 2, <i>P</i> 222,
	<i>F</i> 43 <i>m</i>		<i>Pmmm</i>
% In \pm 0,1	35,1	16,7	20,2
% Sn \pm 0,1	4,4	25,0	21,3
% S \pm 0,4	60,5	58,3	58,5

mentaire met en évidence sans ambiguïté la présence d'étain dans les trois types de cristaux (Fig. 2). L'analyse quantitative des éléments In, Sn, S conduit aux résultats rassemblés dans le Tableau III.

(c) *Analyse qualitative par spectrométrie Mössbauer.* Tous les spectres se présentent sous forme de deux doublets quadripolaires non résolus et ont été calculés en contraignant les deux composantes de chaque doublet en largeur et en amplitude. La Fig. 3 est représentative des spectres obtenus.

Les paramètres Mössbauer relatifs aux trois types de cristaux mis en évidence par

réactions de transport sont rassemblés dans le Tableau IV. Ils montrent de façon indiscutable que dans tous les cas étudiés l'étain se présente sous ses deux degrés d'oxydations II et IV.

En effet dans le cas de l'étain les variations de déplacement isomérique δ sont directement reliées à la densité électronique *s* au noyau (12). Ainsi les valeurs de δ inférieures à 1,80 mm/s et supérieures à 2,80 mm/s sont respectivement caractéristiques de l'étain IV ([Kr]4*d*¹⁰5*s*⁰) et de l'étain II ([Kr]4*d*¹⁰5*s*²).

En ce qui concerne l'étain(IV) les valeurs de δ voisines de 1,20 mm/s, valeurs comparables à celles rencontrées pour les spinelles *MM'*_{0,5}Sn_{1,5}S₄ (*M* = Cu, Ag; *M'* = Mn, Fe, Co, Ni) (13), CuCrSnS₄ (13-15), AgCrSnS₄ ou AgInSnS₄ (16) permettent de penser que cet élément occupe des sites octaédriques de l'édifice structural. Les interactions quadripolaires faibles (0,44 à 0,62 mm/s) indiquent par ailleurs que les distortions de ces environnements sont peu importantes.

Pour l'étain II l'interprétation des données Mössbauer est rendue plus complexe par l'existence d'environnements variés et par la présence de sa paire électronique non liées 5*s*². Cependant nous avons pu montrer dans une étude précédente (17) que la perte de l'activité stéréochimique de la "paire

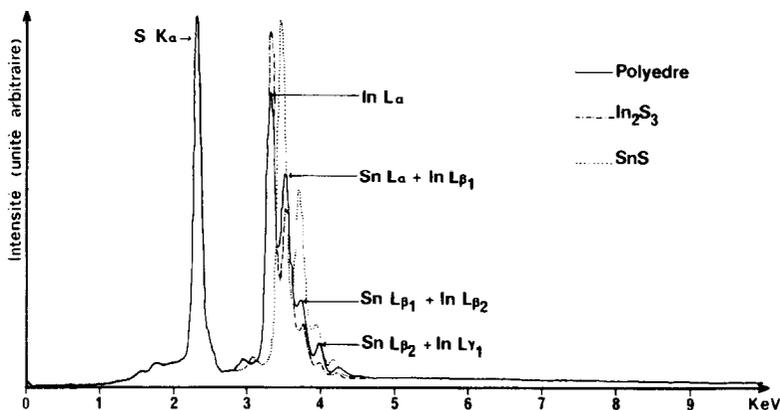


FIG. 2. Spectre de microanalyse qualitative par sonde électronique relatif aux polyèdres.

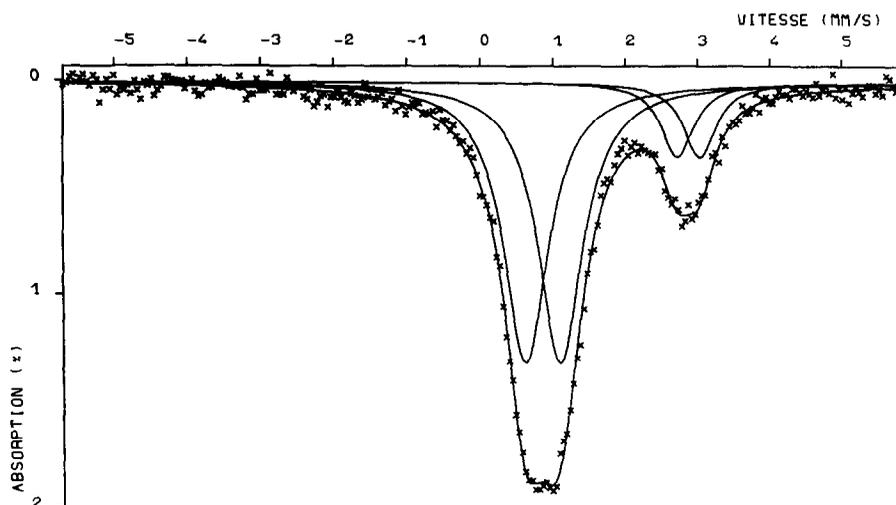


FIG. 3. Spectre Mössbauer à 80 K des polyèdres.

non liée," qui accompagne des environnements volumineux mettant en jeu des liaisons Sn—S faibles, se manifeste par une augmentation de densité électronique s ce qui se traduit par une augmentation des valeurs de δ et une diminution de l'interaction quadripolaire Δ . Ainsi les valeurs du déplacement isomérique (3,71 à 3,85 mm/s) sont compatibles avec des environnements volumineux constitués par 6, 7 ou 8 atomes de soufre. Les interactions quadripolaires

faibles (0,39 à 0,65 mm/s) renforcent cette hypothèse.

Il est intéressant également de noter que la proportion relative des éléments étain(IV)—étain(II) varie de façon continue pour les cristaux étudiés. L'évaluation reportée dans le Tableau IV a été réalisée à partir des aires relatives aux doublets Sn(II) et Sn(IV). Elle montre une augmentation importante de la proportion d'étain(II) lorsque l'on passe des cristaux de forme

TABLEAU IV

DONNÉES MÖSSBAUER DE ^{119}Sn RELATIVES AUX DIFFÉRENTS TYPES DE CRISTAUX
(δ = DÉPLACEMENT CHIMIQUE PAR RAPPORT À BaSnO_3 , Δ = ÉCLATEMENT QUADRIPOLAIRE ET Γ = LARGEUR DE RAIE À MI-HAUTEUR)

Phases	Préparation	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	χ^2/d^0	Aire Sn ^{II}
						Aire totale
Polyèdres	CVT 8	Sn ^{IV} 1,193(9)	0,616(9)	0,74(1)	1,19	16%
		Sn ^{II} 3,77(3)	0,39(3)	0,54(4)		
Plaquettes	CVT 5	Sn ^{IV} 1,19(2)	0,48(2)	0,69(3)	1,13	40%
		Sn ^{II} 3,82(2)	0,65(2)	0,72(4)		
Plaquettes	CVT 8	Sn ^{IV} 1,19(2)	0,44(2)	0,71(2)	1,19	47%
		Sn ^{II} 3,85(2)	0,65(2)	0,75(2)		
Aiguilles	CVT 14	Sn ^{IV} 1,21(2)	0,49(2)	0,85(4)	1,56	71%
		Sn ^{II} 3,71(1)	0,59(1)	0,91(2)		

polyédrique à ceux en forme d'aiguille. Pour les cristaux de forme plaquette la modulation des paramètres de synthèse (gradient de température, quantité d'iode par rapport à quantité de mélange) permet de faire varier la proportion relative des deux degrés d'oxydation de l'étain.

IV. Conclusion

L'existence d'un domaine de solution solide dans le pseudobinaire SnS-In₂S₃ et la formation de polyèdres à valence mixte de structure vraisemblablement "spinelle" nous paraissent deux éléments particulièrement intéressants. En effet, alors que la présence de 2% d'atomes d'antimoine ou d'arsenic entraîne une déformation rhomboédrique de l'édifice de In₂S₃ cubique (1), l'étain semble, soit se substituer à l'Indium, soit occuper les lacunes sans modification de l'empilement compact. La spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn montre que dans les deux autres types de cristaux pour lequel la teneur en étain est plus importante, le degré d'oxydation II de cet élément est favorisé. L'étude structurale détaillée actuellement en cours nous permettra de déterminer la formule exacte et l'arrangement structural de chaque composé.

Enfin l'amélioration de la croissance cristalline de la phase spinelle est essentielle pour réaliser les mesures physiques sur monocristal permettant de vérifier si l'étain

présente un comportement analogue à celui des éléments de transition.

Références

1. R. DIEHL AND R. NITSCHKE, *J. Cryst. Growth* **28**, 306 (1975).
2. W. SCHEIN AND A. WOLD, *J. Solid State Chem.* **4**, 286 (1972).
3. L. L. KAZMERSKI, M. S. AYYAGARI, AND G. A. SANBORN, *J. Appl. Phys.* **46**, 11, 4865 (1975).
4. F. CERRINA, I. ABBATI, L. BRAICOVICH, F. LEVY, AND G. MARGARITONDO, *Solid State Commun.* **26**, 99 (1978).
5. P. PICCO, I. ABBATI, L. BRAICOVICH, F. CERRINA, F. LEVY, AND G. MARGARITONDO, *Phys. Lett. A* **65**, 5-6, 447 (1978).
6. G. MARGARITONDO, J. E. ROWE, AND S. B. CHRISTMAN, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **15**, 3844 (1977).
7. A. IBANEZ, Thèse de 3^e cycle Montpellier (1983).
8. G. H. MOH, *N. Jb. Miner. Abbs*, 227 (1970).
9. H. HAHN AND W. KINGLER, *Z. Anorg. Chem.* **260**, 97 (1949).
10. V. KRAMER AND K. BERROTH, *Mater. Res. Bull.* **15**, 299 (1980).
11. G. CHARLOT, "Les méthodes de la chimie analytique: Analyse quantitative minérale," IV Edition Masson et Cie Editeurs (1961).
12. R. V. PARISH, "Progress in Inorganic Chemistry," Vol. 15, p. 101, Wiley-Interscience, New York (1972).
13. J. PADIOU, J. C. JUMAS, ET M. RIBES, *Rev. Chim. Miner.* **18**, 33 (1981).
14. M. KATADA, *J. Sci. Hiroshima Univ.* **39**, 45 (1975).
15. E. RIEDEL ET W. MORLOCK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 233 (1978).
16. P. COLOMBET, M. DANOT, ET J. ROUXEL, *Rev. Chim. Miner.* **16**, 179 (1979).
17. J. C. JUMAS, S. DEL BUCCHIA, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **41**, 50 (1982).