

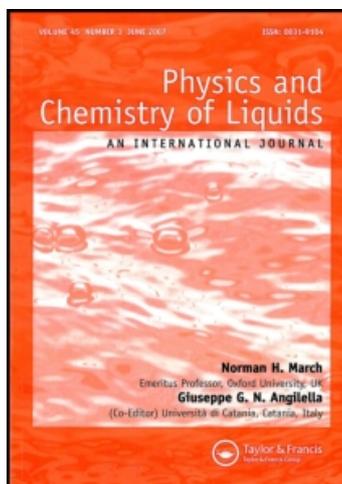
This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Physics and Chemistry of Liquids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713646857>

Tension Superficielle et Dilatation du Sélénium Liquide pur et Dopé à l'Iode

H. Labib^a; J. Fornazero^a; G. Mesnard^a

^a Laboratoire d'électronique et de Physique du Solide, Université Claude Bernard de Lyon, France

To cite this Article Labib, H. , Fornazero, J. and Mesnard, G.(1980) 'Tension Superficielle et Dilatation du Sélénium Liquide pur et Dopé à l'Iode', *Physics and Chemistry of Liquids*, 10: 1, 23 – 37

To link to this Article: DOI: 10.1080/00319108008078454

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00319108008078454>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Tension Superficielle et Dilatation du Sélénium Liquide pur et Dopé à l'Iode

H. LABIB, J. FORNAZERO et G. MESNARD

*Laboratoire d'électronique et de Physique du Solide,
Université Claude Bernard de Lyon, France.*

(Received December 19, 1979)

En relation avec les propriétés électriques, nous avons déterminé en fonction de la température la tension superficielle et le coefficient de dilatation du sélénium pur et dopé à l'iode. Le dopage a une grande influence sur la tension superficielle; les résultats sont interprétés en tenant compte des liaisons spécifiques dues à l'iode.

In relation with the electrical properties, the surface tension and heat expansion coefficient of pure and doped selenium have been measured vs temperature. Doping by iodine largely modifies the surface tension; the results are explained by taking into account the special bonding forces produced by iodine.

INTRODUCTION

Les propriétés électriques du sélénium liquide pur et dopé présentent des particularités très intéressantes qui ont été précisées dans divers travaux. On en a d'autre part largement étudié la viscosité qui, en particulier, est très variable avec le dopage par suite d'une évolution structurale: la longueur des chaînes (qui caractérisent la structure du sélénium liquide) est largement influencée par la température et par les dopants.

Mais on a peu étudié les autres propriétés mécaniques et thermiques. Nous présentons les résultats obtenus pour la tension superficielle et la dilatation; seule la dilatation (pour le sélénium pur) a déjà été largement étudiée.

A TENSION SUPERFICIELLE

1 Dispositif de mesure

Le choix de la méthode a été inspiré par des considérations particulières au sélénium. A cause de sa grande affinité pour l'oxygène, de sa forte évaporation, et parce qu'il mouille le verre pyrex et le quartz et attaque presque tous les métaux, nous avons rejeté les méthodes d'arrachement. La méthode de la goutte posée sur un support peut être appliquée, mais elle nécessite un appareillage de mesure précis pour déterminer les caractéristiques de la goutte. H. Gobrecht,¹ qui l'a employée pour étudier très sommairement l'influence des impuretés, a montré en outre que le problème du choix, du support se pose.

On a donc envisagé la méthode classique de la goutte,² mais le mode opératoire habituel (écoulement des gouttes) ne s'est pas avéré satisfaisant et on a opéré différemment.

On enfonce un tube capillaire dans le liquide sur une longueur h ; on y fait passer lentement un gaz inerte (pour éviter l'oxydation du sélénium); des bulles, sensiblement sphériques si le rayon du tube capillaire est assez faible, s'échappent pour une pression totale P du gaz égale à la somme de la pression hydrostatique P_h , mesurée entre l'orifice du capillaire et la surface du liquide et de la pression P_γ due à la tension superficielle du liquide:

$$P = P_h + P_\gamma = \rho gh + \frac{2\gamma}{r},$$

ρ étant la masse volumique du liquide, γ la tension superficielle et r le rayon du capillaire.

Sous sa forme simple, ce procédé est peu commode pour une étude en fonction de la température car il y a une variation de h et de ρ . Pour éliminer cet inconvénient, on a adopté une méthode différentielle, en utilisant deux capillaires de rayons différents, immergés dans le liquide à une même profondeur. On a pour les deux capillaires:

$$P_h + P_{1\gamma} = \rho hg + \frac{2\gamma}{r_1} \quad P_h + P_{2\gamma} = \rho hg + \frac{2\gamma}{r_2}$$

d'où par différence

$$P_{1\gamma} - P_{2\gamma} = 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

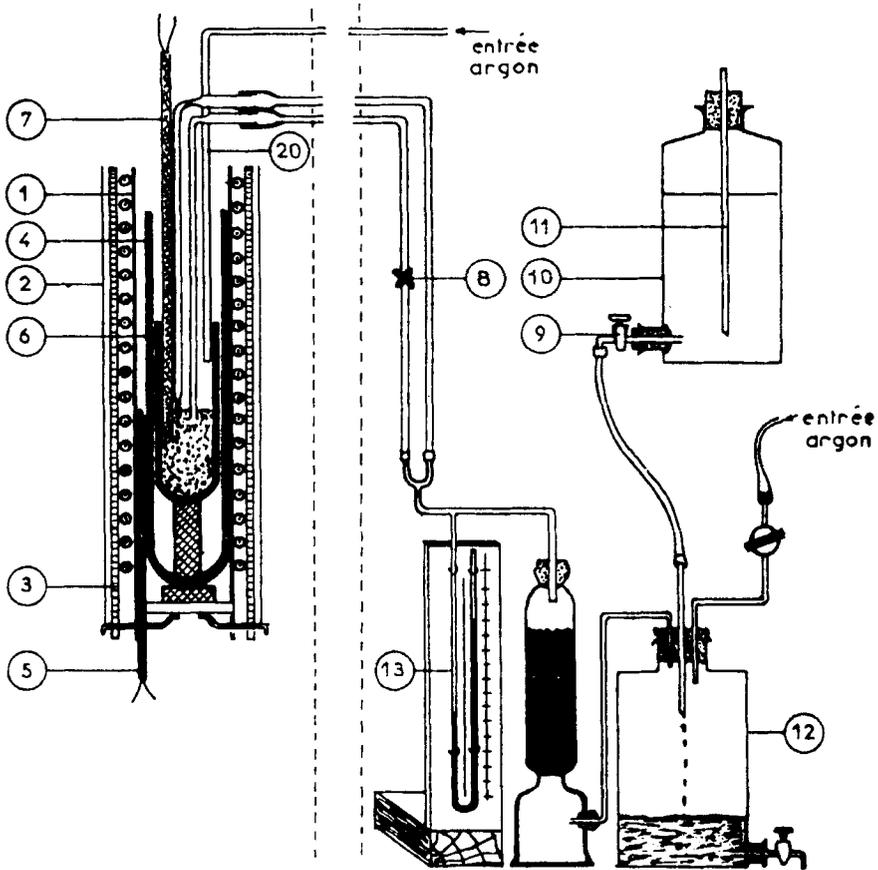


FIGURE 1 Appareillage de mesure de la tension superficielle.

L'appareillage (Figure 1) comprend quatre parties principales:
 le four
 le système de capillaires
 le dispositif d'introduction du gaz inerte dans les capillaires
 le manomètre de mesure de la pression du gaz au moment où se forment les bulles.

Le four comporte un cylindre en acier 1 de 18 cm de longueur et de 2 cm de diamètre, entouré par des feuilles de mica qui l'isolent électriquement; l'élément chauffant 2 est en nickel-chrome. Une épaisse couche d'amiante 3, placée entre le four et le cylindre extérieur, assure l'isolation thermique.

Un tube interne en verre 4 sert d'élément de protection pour le thermocouple 5, qui est associé à un dispositif de régulation de la température.

Le sélénium est dans un tube en pyrex 6, positionné au milieu du four; sa température est mesurée à l'aide d'un thermo-couple chromel-alumel placé à l'intérieur d'un tube en pyrex 7, pour éviter le contact avec le sélénium fondu. Le réglage du niveau des capillaires par rapport à la surface du sélénium fondu est fait grâce à une fente prévue dans le four.

Pour éviter l'action oxydante de l'air, un jet d'argon arrive (tube à proximité de la surface du sélénium) avec une pression permettant l'évacuation complète de l'air. Avant de commencer l'expérience, celui-ci est éliminé totalement à l'intérieur de l'appareillage en faisant circuler l'argon pendant 5 minutes.

On ferme alors la valve 8 qui relie l'arrivée d'argon au tube capillaire de plus grand diamètre. Puis le robinet 9 d'un réservoir d'eau 10 est partiellement ouvert. La pression de l'eau au niveau du robinet est maintenue égale à la pression extérieure grâce au tube 11. L'eau s'écoule ainsi à vitesse constante, quel que soit son niveau dans le réservoir, ce qui conduit à une augmentation progressive de la pression de l'argon dans le capillaire grâce au réservoir 12; celle-ci est mesurée à l'aide d'un manomètre 13 contenant un liquide à faible pression de vapeur et on règle le dispositif de façon qu'une bulle se forme dans le sélénium au bout d'une minute environ.

On ouvre ensuite la valve 8, ce qui permet à l'argon de passer par l'autre capillaire; la valeur correspondante de la pression est alors déterminée. On obtient ainsi la valeur de γ , à la température considérée, à partir de l'équation (1).

2 Résultats

a) *Sélénium pur* La Figure 2 donne les résultats. La courbe de variation de γ en fonction de la température est assimilable à une droite 1. La reproductibilité est bonne et on n'a pas noté d'effet de vieillissement net.

Nous avons aussi noté sur cette figure des points obtenus par d'autres auteurs. Quincke³ est le premier à avoir déterminé la valeur de la tension superficielle du sélénium; il a opéré au point de fusion; il trouve une valeur plus faible (point a). Par la suite, K. V. Astakhov, Penin et Dobkina⁴ l'ont étudiée en fonction de la température, du point de fusion jusqu'à 310°; Chihaya *et al.*⁵ ont montré qu'elle suit la loi d'Eötvös jusqu'à 320°; les points de mesure de ces auteurs conduisent à une droite 2 de pente un peu plus élevée que la nôtre; l'écart est obtenu aux basses températures où la précision des valeurs est limitée par la plus forte viscosité du liquide. Lieng-Haung Lee⁶ a étudié la tension superficielle du sélénium amorphe en couche mince; d'après son modèle, la tension superficielle doit décroître

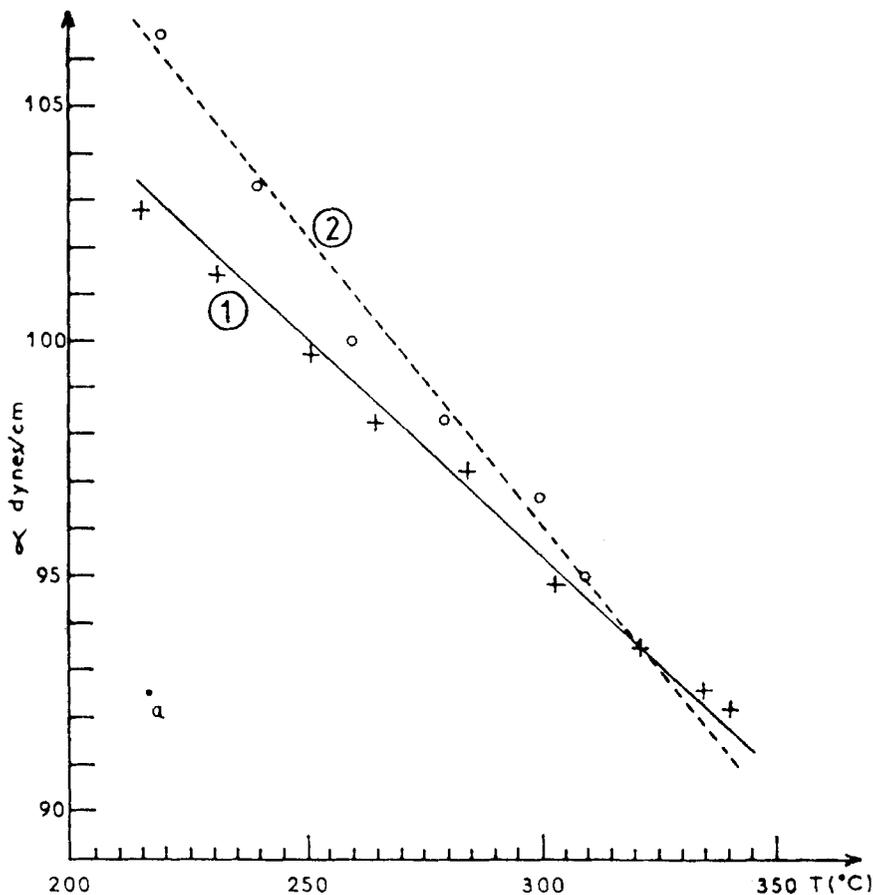


FIGURE 2 Résultats de mesures de la tension superficielle sur le sélénium pur.

brutalement au point de fusion, la tension superficielle du sélénium solide γ étant égale à 149,3 dynes/cm.

La tension superficielle d'un corps est très sensible à son état de surface. La Figure 3 montre des résultats expérimentaux obtenus avec l'appareillage précédent lorsque l'argon est remplacé par de l'air. L'influence de l'oxygène apparaît très nettement lorsque la température atteint 240°C; la tension superficielle s'abaisse par rapport à la valeur obtenue avec l'argon.

b) *Sélénium dopé à l'iode* On a étudié la variation de la tension superficielle avec la température pour des concentrations d'iode de 500 ppm et 6000 ppm. L'étude a été faite dans différentes conditions, l'atmosphère de mesure étant toujours l'argon.

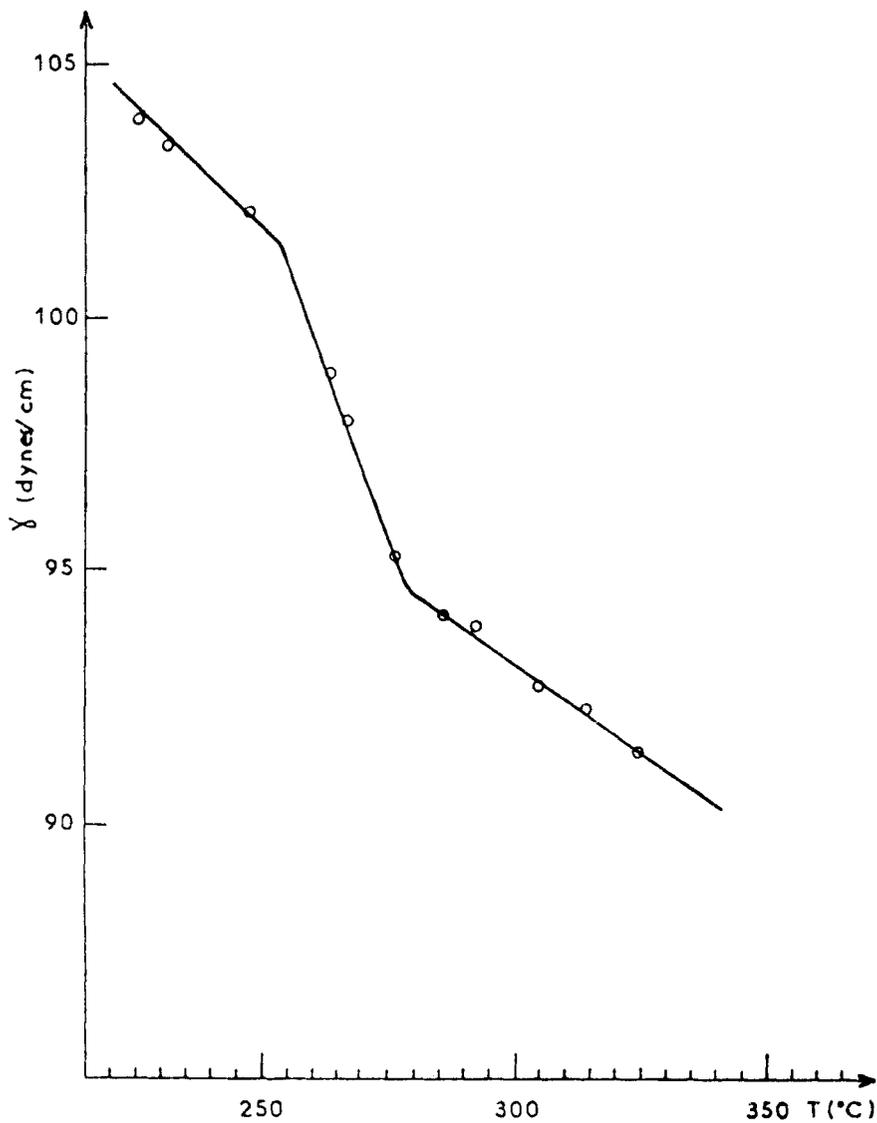


FIGURE 3 Mesures à l'air sur du sélénium pur.

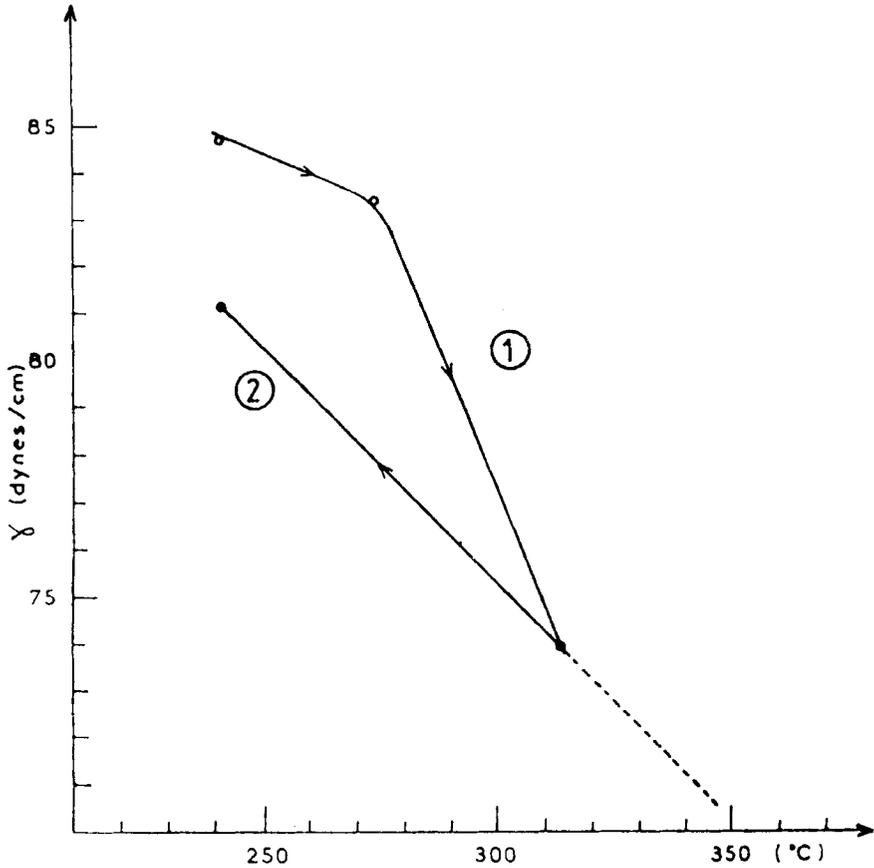


FIGURE 4 Mesures sur du sélénium peu dopé.

Avec 500 ppm d'iode, on constate une diminution de la valeur de la tension superficielle. Mais les résultats en fonction de la température dépendent de la vitesse de montée en température.

Un effet de vieillissement observé est lié au fait que l'iode s'évapore progressivement et d'autant plus vite que la température est plus élevée; la tension superficielle tend alors à remonter. Il y a d'ailleurs une influence de l'agitation du bain. Pour limiter cet effet, on a réalisé des mesures en faisant varier très rapidement la température. La Figure 4 donne quelques résultats. On voit d'abord (courbe 1, températures croissantes) que la valeur de la tension superficielle a diminué de 85 dynes/cm pour $T = 240^{\circ}\text{C}$ à 73.7 dynes/cm pour $T = 312^{\circ}\text{C}$. Puis en abaissant la température (partie 2), la tension superficielle ne reprend pas les valeurs antérieures; elle atteint

81.3 dynes/cm à 240°C. En décrivant ensuite la partie dans l'autre sens, on constate que la tension superficielle s'est stabilisée, avec une relation sensiblement linéaire entre γ et T .

Dans le cas du sélénium fortement dopé, on a opéré de la façon suivante. Au départ le sélénium en granules est mélangé avec l'iode en poudre et on élève la température jusqu'au point de fusion. Les valeurs de la tension superficielle relevées ensuite toutes les trente minutes sont indiquées sur la Figure 5. On note tout d'abord en chauffant (courbe 1) que la valeur de la tension superficielle tombe brutalement de 91 dynes/cm à 60 dynes/cm au-

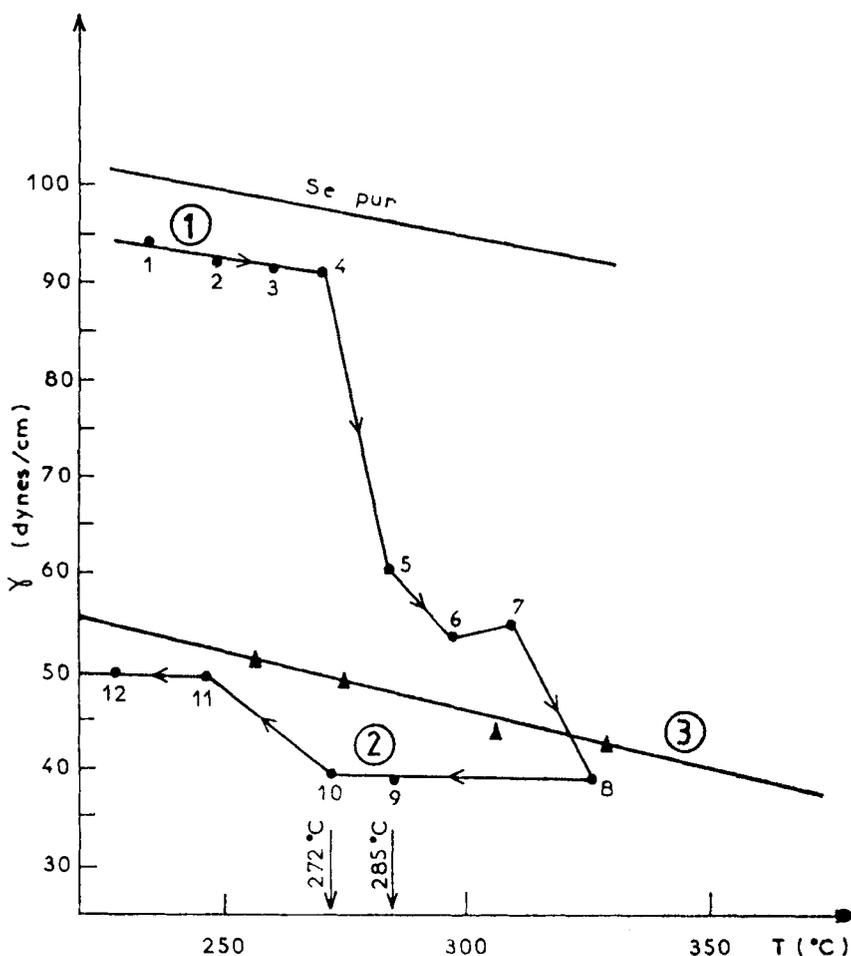


FIGURE 5 Résultats obtenus avec du sélénium fortement dopé.

tour de 280°C. Puis elle continue à s'abaisser, atteignant 36.5 dynes/cm à 322°C. En abaissant alors la température (courbe 2), la valeur remonte vers 50 au point de fusion. Puis la tension superficielle se stabilise au voisinage de la droite 3. Même avec le sélénium pur, on observe couramment une légère anomalie vers 280°C.

3 Interpretation des resultats

a) *Sélénium pur* Les propriétés dynamiques du sélénium liquide, telles que la viscosité, permettent d'obtenir des renseignements importants sur la structure et plus particulièrement sur les longueurs de chaînes. Les propriétés statiques sont susceptibles de donner d'autres renseignements; on peut penser en particulier que l'influence des longueurs de chaînes sera moindre, ce qui est favorable pour mettre en évidence d'autres phénomènes spécifiques, plus ou moins masqués par la variation des longueurs de chaînes dans le comportement dynamique.

L'expérience confirme totalement ce point de vue. La première remarque que l'on peut faire en effet, concernant la variation de γ avec la température pour le sélénium pur, est que cette variation est peu importante et que l'on en tire effectivement que γ est très peu sensible à la variation de la longueur des chaînes. La décroissance linéaire quand la température s'élève est d'ailleurs analogue à ce que l'on obtient pour un liquide dont la structure ne varie pas; on a sensiblement

$$\gamma = a(T_c - T) = aT + \gamma_0,$$

où T_c est une température légèrement inférieure à la température critique. Pour le sélénium liquide pur, nous avons obtenu sensiblement $a = 0.086$ et $T = 1685^\circ\text{K}$. Notons d'ailleurs que, γ étant l'énergie libre de surface (pour une surface unité), l'énergie totale de surface est $U = \gamma - T(d\gamma/dT)$, ce qui conduit, d'après nos mesures, à

$$U = \gamma + aT = \gamma_0 = 145 \text{ ergs/cm}^2$$

On peut envisager d'appliquer, d'autre part, la formule théorique d'Eötvos, d'après laquelle

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho_l - \rho_v} \right)^{2/3} = k(T_c - T),$$

où M est la masse molaire, ρ_l et ρ_v les masses spécifiques respectives du liquide et de la vapeur; k est souvent voisin de 2. En adoptant cette valeur et en négligeant ρ_v devant ρ_l , le coefficient de γ au premier membre est $v^{2/3}$, v

étant le volume molaire. On a finalement $v^{2/3} = 2/a$, ce qui conduit à $v = 112 \text{ cm}^3$. Si on se ramène à l'échelle microscopique, pour une molécule le volume serait $112 \text{ cm}^3/6 \cdot 10^{23}$ ou 187.5 \AA^3 , ce qui correspond à un cube d'environ 5.75 \AA de côté. Ce calcul est très grossier. D'ailleurs il est bien connu que, quand les dimensions des molécules augmentent, le coefficient k augmente. Cependant on peut en tirer la conclusion que ce ne sont pas les chaînes qui constituent les entités moléculaires de base pour rendre compte de la tension superficielle.

Ceci s'explique bien si l'on considère que la cohésion entre chaînes est un facteur important dans la valeur de γ ; or elle ne dépend pas de la longueur des chaînes. Cependant, la tension superficielle est relativement élevée et on ne peut en rendre compte uniquement en prenant en considération les liaisons de van der Waals entre chaînes. La présence des chaînes contribue à la cohésion, mais la longueur des chaînes importe peu, dans la mesure où les types de liaison n'en sont pas sensiblement affectés.

b) Sélénium dopé La situation est toute différente en présence d'iode. L'iode en effet, se fixant en bout de chaîne, introduit un type de liaison tout à fait nouveau; l'iode, jouant un rôle d'accepteur, capte des électrons, affaiblissant plus ou moins les autres liaisons, d'où une moindre cohésion entraînant la diminution de la tension superficielle. Ce n'est pas l'effet de la cassure des chaînes qui se manifeste.

Ainsi sont confirmées des hypothèses antérieures sur la fixation de l'iode en bout de chaîne⁷ et le caractère spécifique des liaisons qui lui sont associées, et nous rejetons l'hypothèse de l'absence de "réaction" entre l'iode et le sélénium.⁸

L'introduction d'oxygène, qui s'est manifestée dans les mesures faites sur le sélénium chauffé à l'air, conduit au même type de comportement: la tension superficielle s'abaisse quand la "réaction" se produit, c'est-à-dire dès que la température est suffisante.

Analysons maintenant de plus près les courbes données par l'iode. Sur la courbe 1 de la Figure 5, on retrouve la dépression déjà signalée plus haut avec l'oxygène, vers 280°C . Or l'iode avait été incorporé avant; il apparaît donc bien qu'une "réaction" se produit quand on arrive à la température précédente; les liaisons établies par l'iode changent de nature. Mais il y a aussi une tendance en sens inverse, qui se manifeste dans la position de la courbe 2 par rapport à la courbe 1.

Nous pensons que ceci résulte essentiellement d'un nouveau changement du type de liaison après un traitement à une température plus élevée, celui-ci conduisant à une plus grande cohésion. Et il paraît raisonnable de relier nos observations aux observations faites à propos de signaux RPE, mettant en évidence plusieurs modifications des liaisons.

B DILATATION

1 Appareillage

On a utilisé la méthode du dilatomètre. La mesure de la dilatation est difficile par suite du grand changement du volume qui se produit dans le passage de l'état solide polycristallin à l'état liquide; il est d'environ 17.7% du volume initial, ce qui entraîne des risques de casse du dilatomètre quand on chauffe. En outre, la présence de bulles d'air dans le sélénium peut conduire à des erreurs importantes.

Le dilatomètre est en quartz, avec un récipient de 1 cm³ environ, soudé à une tige ayant un diamètre intérieur de 0.8 mm.

Le remplissage est délicat. Nous avons été amené à construire un appareil spécial pour cela. On fait le vide dans le dilatomètre; puis on force le sélénium liquide à entrer, sous la pression d'un gaz inerte.

Le montage utilisé pour le chargement du dilatomètre et pour les mesures s'insère dans un appareillage qui comprend système de pompage pour faire un vide secondaire, composé d'une pompe à palettes, d'une pompe à diffusion, avec un piège à azote liquide, ainsi qu'un robinet pour isoler la pompe de la partie supérieure de l'appareil. Le vide est mesuré avec deux jauges reliées à un appareil de mesure. La dilatomètre est monté sur un support spécial permettant de le faire monter ou descendre pour le plonger dans le sélénium.

On a représenté sur la Figure 6 le dispositif de chargement. Il comprend un assemblage de deux moteurs 13 et 14, dont l'axe commun est relié à une boîte de vitesse 10, permettant de réduire celle-ci jusqu'à 5 tours/minute. Le mouvement de rotation de l'axe 7 est converti en un mouvement vertical, au moyen d'une tige 3. On peut ainsi élever ou abaisser le porte-dilatomètre 1, par action soit du moteur 13, soit du moteur 14, leurs mouvement étant inversés l'un par rapport à l'autre. Le sélénium 9 est placé dans un tube à essais 8, sur un support fixé à un vibreur 12 par l'intermédiaire d'une tige 11.

L'élément chauffant 5 est un fil de nickel-chrome, bobiné sur un tube de verre pyrex. Ce four peut être fixé ou enlevé, au moyen de deux tiges de fixation 2, qui servent en même temps à amener le courant. La température du four est contrôlée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel 6, placé au voisinage du sélénium.

Pour effectuer le remplissage, on procède la façon suivante. Le sélénium pur est d'abord placé dans le tube 8. On fixe le four, puis le dilatomètre est fixé au porte-dilatomètre 1 de telle façon qu'il ne touche pas le sélénium. On fait alors le vide, puis on chauffe le sélénium. La température ne doit pas dépasser 350°C, pour éviter la vaporisation du sélénium et pour maintenir

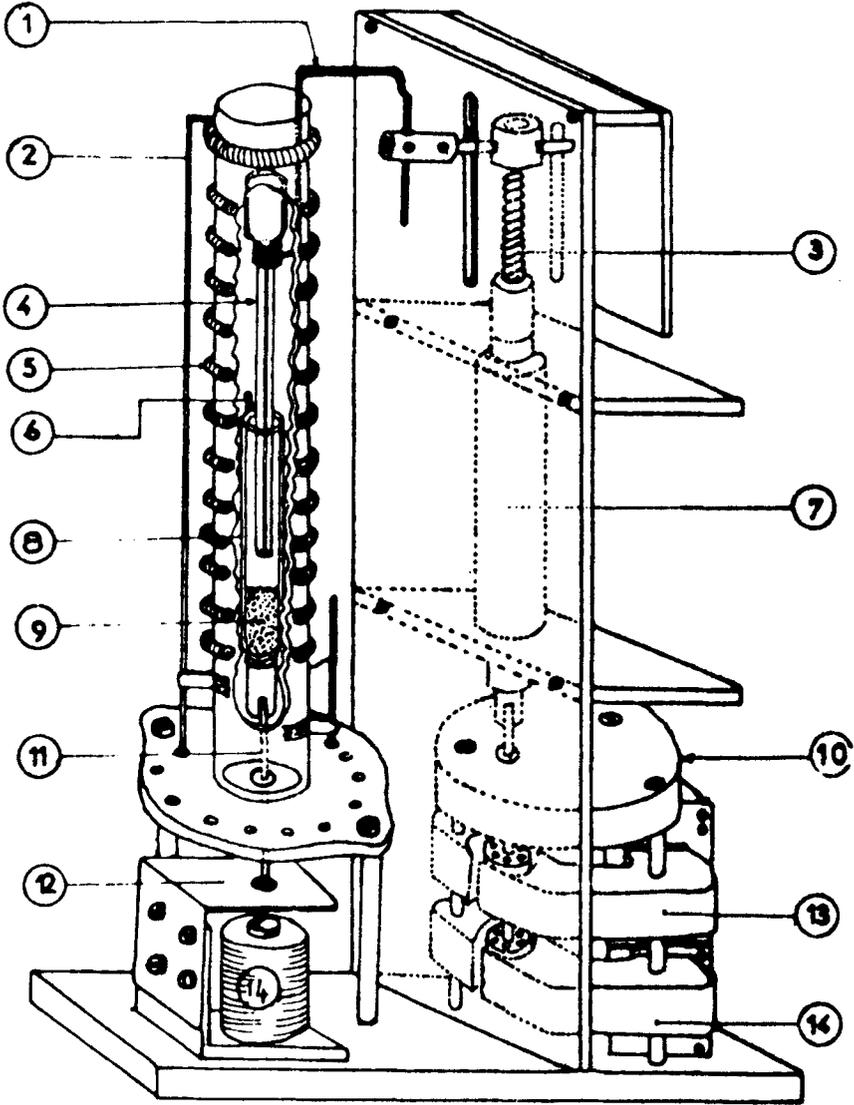


FIGURE 6 Appareillage de mesure du coefficient de dilatation.

un bon vide. On plonge alors le dilatomètre dans le sélénium en mettant en marche l'un des deux moteurs. On ferme alors la vanne du système de pompage, et on fait entrer de l'argon dans l'appareil; le sélénium pénètre dans le dilatomètre. Avant de couper le courant de chauffage, on doit soulever le dilatomètre en mettant en marche l'un des deux moteurs. On laisse enfin le sélénium se refroidir avant de mettre le dilatomètre dans l'appareil de mesure proprement dit.

Pour la mesure proprement dite, nous avons construit un four spécial pour chauffer le dilatomètre.

Il comporte un tube en acier de 20 cm de longueur et 2.2 cm de diamètre. Ce tube est revêtu d'une couche mince de mica, pour isoler électriquement l'élément de chauffage. Deux fentes ont été faites sur la paroi pour l'observation du niveau de sélénium dans le dilatomètre à l'intérieur du four. L'élément de chauffage est une spirale d'axe parallèle à l'axe du tube, pour ne pas gêner l'observation. Pour augmenter le rendement thermique de l'appareil, l'élément de chauffage est entouré par une épaisse couche d'amiante, puis on a une paroi extérieure en acier. La température du four est réglée à partir de l'indication d'un thermocouple, placé au voisinage du réservoir du dilatomètre. Un thermomètre donne la température du sélénium.

2 Résultats

a) *Sélénium non dopé* Nous avons étudié successivement le sélénium pur et le sélénium dopé à l'iode.

La Figure 7 donne le résultat d'un essai; la variation de volume est représentée en fonction de la température en prenant comme volume de référence le volume à 220°C égal à 1.0859 cm³. Nous avons fait croître, puis décroître la température. Lors de la décroissance, alors que le sélénium se solidifie à 217°C, la courbe du liquide se prolonge; le sélénium reste dans un état surfondu entre 220° et 180°; au-dessous de cette dernière température, il se transforme en une autre variété amorphe et les points n'ont pas une signification précise.

Le coefficient de dilatation, calculé d'après cette expérience, a pour valeur

$$\alpha = 3,219 \cdot 10^{-4}$$

Des études de la dilatation thermique de sélénium solide ou liquide ont déjà été faites. Pour l'état liquide, les valeurs suivantes ont été données: Champel *et al.*:⁹ 4, 58 · 10⁻⁴; Dobinskii *et al.*:¹⁰ 4, 24 · 10⁻⁴, Lucas *et al.*:¹¹ 3, 16 · 10⁻⁴; Glazov *et al.*:¹² 3, 148 · 10⁻⁴. Les derniers résultats sont voisins

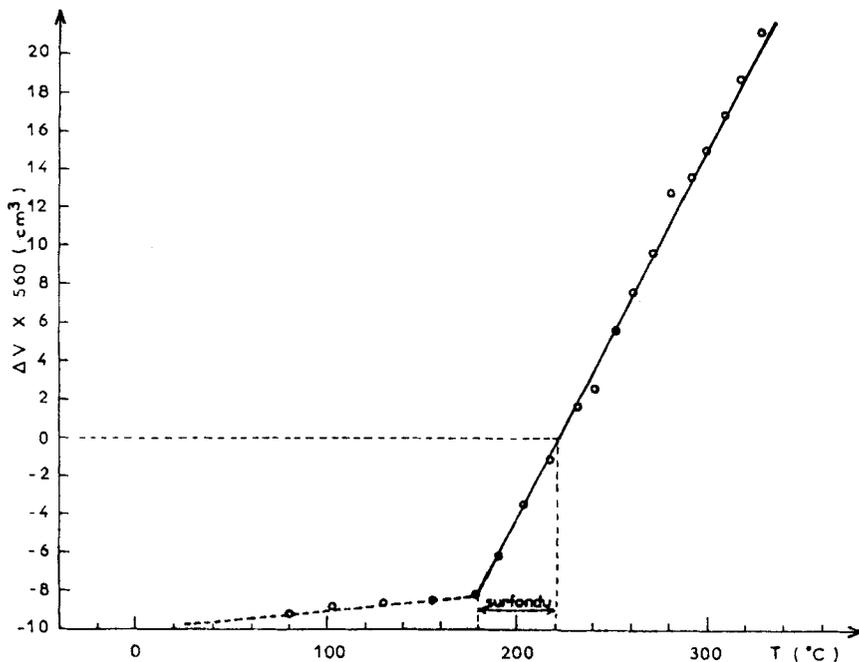


FIGURE 7 Résultats des mesures de dilatation.

du nôtre. Des mesures plus récentes de Rusk et Thurn¹³ conduisent, dans la même gamme de températures, à une valeur de α de l'ordre de $3,15 \cdot 10^{-4}$. Les résultats de Berg et Simha¹⁴ correspondent à des températures plus basses (0–70°C), tandis que ceux de Rau¹⁵ concernent essentiellement des températures plus élevées.

b) *Sélénium dopé à l'iode* Le coefficient de dilatation est influencé par le dopage. Le tableau suivant donne quelques valeurs moyennes obtenues.

	Se pur	Se dopé à 80 ppm	Se dopé à 200 ppm	Se dopé à 400 ppm
$\alpha(\text{moyen}) \times 10^4$	3.3	3.1	3.5	3.1

Les écarts sont plus grands que l'incertitude sur les mesures, mais on n'a pas obtenu une variation dans un sens déterminé en fonction du dopage. En définitive nous concluons que le dopage intervient très peu.

3 Interprétation

Dans un liquide moléculaire, les liaisons intermoléculaires rendent compte, pour l'essentiel, de la dilatation. L'existence de chaînes plus ou moins longues et les imperfections de structure ne doivent jouer qu'un rôle secondaire et le fait d'obtenir une variation régulière du volume en fonction de la température indique que, pour l'essentiel, la structure est maintenue.

La faible influence du dopage à l'iode montre en outre que cette structure n'est pas sensiblement perturbée par le dopage et que les liaisons faibles qui interviennent dans la dilatation ne sont pas celles qui contrôlent la tension superficielle.

Rappelons que la viscosité est très sensible à la structure.¹⁶

References

1. H. Gobrecht, International symp. on the physics of Se and Te, 1967.
2. H. Dunken, *Ann. Physik*, **41**, 567 (1942).
3. Quincke, *Pogg. Ann.*, **135**, 642 (1868).
4. K. V. Astakhov, Penin et Dobkina, *J. Phys. Chem. USSR*, **20**, 403 (1946).
5. Chihaya, Shiota et Onosaki, *Nippon Kinzoku Gakkai-shi*, **B-14**, 7, 84 (1950).
6. Lieng-Haung Lee, *J. non cryst. Solids*, **6**, 213 (1971).
7. Hyman et Tomlin, *Nature*, **176**, 977 (1955).
8. Beckman et Grünthal, *Z. anorg. Chem.*, **84**, 97 (1913).
9. A. N. Champel and S. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2679 (1942).
10. S. Dobinskii and J. Wesolowski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **8-9A**, 446 (1936).
11. L. D. Lucas et G. Urbain, *Compt. Rend.*, **258**, 6403 (1964).
12. V. M. Glazov, *et al.*, *Liquid Semi-conductors* (Plenum Press, N.Y., 1969), p. 324.
13. J. Ruska et H. Thurn, *J. Non Cryst. Sol.*, **22**, 277 (1976). H. Thurn et J. Ruska, *J. Non Cryst. Sol.*, **22**, 331 (1976).
14. J. I. Berg et R. Simha, *J. Non Cryst. Sol.*, **22**, 1 (1976).
15. H. Rau, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 525 (1974).
16. G. Chaussemy, J. Fornazero et A. Laugier, *Rev. Phys. Appl.*, **12**, 687 (1977). A. Laugier, G. Chaussemy et J. Fornazero, *J. Non Cryst. Sol.*, **23**, 419 (1977).