



HAL
open science

Etude magnétique et par résonance Mössbauer de l'orthophosphate $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\alpha$ et d'une phase vitreuse dérivée

D. Beltrán-Porter, Roger Olazcuaga, Léopold Fournès, Francis Ménil, Gilles Le Flem

► To cite this version:

D. Beltrán-Porter, Roger Olazcuaga, Léopold Fournès, Francis Ménil, Gilles Le Flem. Etude magnétique et par résonance Mössbauer de l'orthophosphate $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\alpha$ et d'une phase vitreuse dérivée. *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (6), pp.1155-1160. 10.1051/rphysap:019800015060115500 . jpa-00244835

HAL Id: jpa-00244835

<https://hal.science/jpa-00244835>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 85.00 — 86.00

Etude magnétique et par résonance Mössbauer de l'orthophosphate $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\alpha$ et d'une phase vitreuse dérivée

D. Beltrán-Porter (*), R. Olazcuaga, L. Fournes, F. Menil et G. Le Flem

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I,
 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

(Reçu le 16 novembre 1979, révisé le 5 février 1980, accepté le 11 février 1980)

Résumé. — L'étude magnétique et par résonance Mössbauer de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\alpha$ a permis de mettre en évidence un ordre antiferromagnétique à 45,7 K accompagné d'un faible ferromagnétisme.

Une trempe après fusion conduit à une phase vitreuse. Son étude indique la présence simultanée de fer divalent et trivalent. Il a été établi que cette réduction du fer était indispensable pour que se produise le processus de vitrification. La structure magnétique du verre est discutée.

Abstract. — A study of $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\alpha$ by magnetic susceptibility measurements and Mössbauer spectroscopy has shown antiferromagnetic ordering at 45.7 K with some weak ferromagnetism.

A vitreous phase has been formed by quenching the molten material. The presence of both divalent and trivalent iron was detected. It has been established that this reduction of iron was necessary to the vitrification process. The magnetic structure of the glass has been discussed.

Les phosphates $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) comportent une structure dérivant de celle de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ par insertion d'ions Na^+ dans des sites interstitiels [1]. Ils présentent une conduction ionique importante, mais nettement plus faible que celle de matériaux très performants tels que l'alumine β . Pour améliorer la conduction de ces matériaux, il était intéressant d'étudier les possibilités d'obtention d'une phase vitreuse dans laquelle la mobilité des ions Na^+ serait éventuellement accrue.

Nous décrirons ici les conditions d'obtention d'une phase vitreuse à partir de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Le choix du phosphate de fer se justifiait par la possibilité d'une caractérisation des matériaux ainsi élaborés à la fois par leurs propriétés magnétiques et par spectrométrie Mössbauer. L'étude de la conductivité ionique sera précisée dans un mémoire ultérieur.

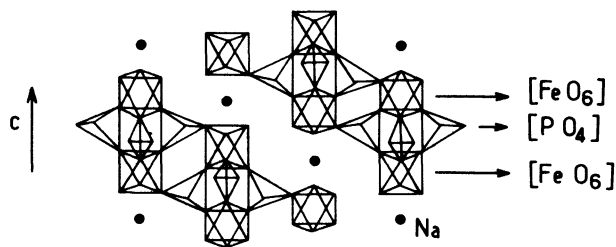
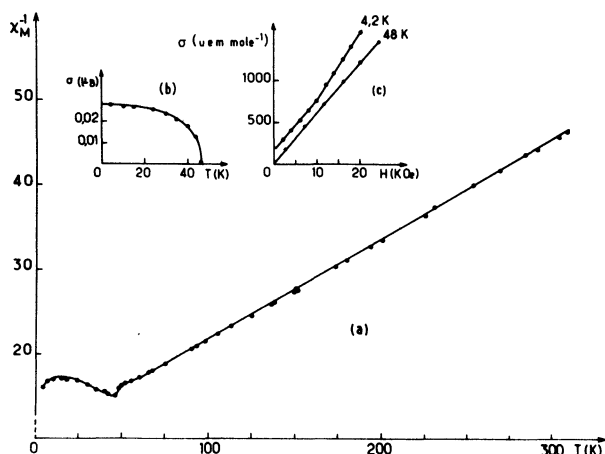
1. $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ cristallisé. — 1.1 PRÉPARATION ET DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — Le phosphate $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ peut être obtenu par différentes méthodes : soit par action d'un mélange de carbonate de sodium et de phosphate diammonique sur l'oxyde

Fe_2O_3 soit par synthèse à partir d'un mélange $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 2 \text{FePO}_4$ [1, 2].

L'étude par diffraction X à haute température fait apparaître deux transformations réversibles : $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ à 368 et 418 K. Les trois variétés allotropiques obtenues comportent des types structuraux identiques à ceux rencontrés par H. Y.-P. Hong ainsi que par J. B. Goodenough *et al.* lors de l'étude de la phase $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) [3, 4]. Les structures ne diffèrent entre elles que par de très faibles distorsions. Ces trois variétés allotropiques comportent le même réseau tridimensionnel constitué d'octaèdres $[\text{FeO}_6]$ et de tétraèdres $[\text{PO}_4]$, dans lequel existent deux types de sites interstitiels de coordination 6 et 10 où peuvent se placer les ions Na^+ . Chaque oxygène appartient simultanément à un tétraèdre $[\text{PO}_4]$ et à un octaèdre $[\text{FeO}_6]$. La figure 1 représente une vue partielle et schématique de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

1.2 ETUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner et d'une balance magnétique de 4 à 300 K. La variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique est donnée à la figure 2a. Au-dessus de 80 K la courbe suit une loi de type Curie-Weiss avec $\theta_p = -85$ K. La constante de Curie expérimentale par atome de fer

(*) Adresse permanente : Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas de Valencia, Polígono Universitario de Ademuz, Valencia, España.

Fig. 1. — Vue partielle et schématique de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.Fig. 2. — Variation : a) de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ cristallisé ; b) de l'aimantation pour $H = 0$ en fonction de la température ; c) de l'aimantation en fonction du champ appliqué à $T = 4,2$ K et à $T = 48$ K.

($C = 4,26$) est en bon accord avec la constante théorique calculée pour un ion Fe^{3+} ($C = 4,37$).

A basse température $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ présente un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel $T_N \approx 47$ K. En dessous de cette température les isothermes d'aimantation $\sigma = f(H)$ révèlent la présence d'une faible composante ferromagnétique ($\sigma_{4K} = 0,028 \mu_B$) qui disparaît à la température d'ordre (Fig. 2b). Par ailleurs, la variation de l'aimantation avec le champ appliqué comporte un changement de pente pour une valeur voisine de 10 kOe (Fig. 2c). A température plus élevée ($T > 47$ K) la variation redevient monotone.

L'allure de la courbe de susceptibilité magnétique est à rapprocher de celle de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ monoclinique de structure voisine et le moment effectif observé est identique [5].

1.3 ETUDE PAR RÉSONANCE MÖSSBAUER. — Les spectres Mössbauer ont été obtenus au moyen d'un dispositif classique décrit précédemment [6, 7]. L'échantillon pulvérulent contenait 10 mg de fer/cm², concentration pour laquelle les effets d'élargissement de raies sont habituellement négligeables. Les paramètres Mössbauer ont été affinés par la méthode des moindres carrés en supposant des profils de raies lorentziens à l'aide de programmes mis au point par G. Le Caër. A 293 K, le spectre Mössbauer de

Tableau I. — Paramètres Mössbauer de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ cristallisé.

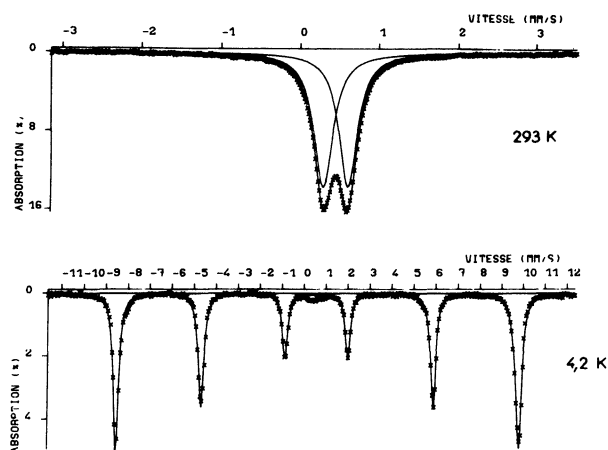
T (K)	(a) δ (mm/s) $\pm 0,01$	(b) Δ (mm/s) $\pm 0,01$	(c) H (kOe) ± 3	(d) Γ (mm/s) $\pm 0,01$
293	0,45	0,31	—	0,28
47	0,57	0,31	—	0,31
4,2	0,60	—	564	0,28-0,35

(a) : déplacement chimique par rapport au fer α à 293 K.

(b) : éclatement quadrupolaire (sa valeur n'a pas été calculée dans l'état antiferromagnétique).

(c) : champ hyperfin.

(d) : largeur de raie à mi-hauteur. A 4,2 K les deux valeurs correspondent aux raies extérieures du sextuplet.

Fig. 3. — Spectres de résonance Mössbauer de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ cristallisé à 293 et 4,2 K. A 4,2 K la faible absorption centrale est due à une impureté paramagnétique.

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (Fig. 3) est constitué d'un doublet quadrupolaire paramagnétique dont l'allure caractérise le fer trivalent à spin fort dans un environnement octaédrique (Tableau I). La faible valeur de l'éclatement quadrupolaire implique un environnement assez symétrique du fer.

Le déplacement chimique par rapport à α -Fe, $\delta = 0,45$ mm/s est sensiblement plus élevé que ceux habituellement observés pour des composés oxygénés du fer trivalent ne contenant pas de cation à pouvoir polarisant important comme le phosphore ou le soufre. Cette valeur s'apparente à celles trouvées dans les composés fluorés et correspond donc à une ionicité importante des liaisons fer-oxygène. Il est intéressant de noter que pour le sulfate ferrique monoclinique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dont la structure, comme nous l'avons vu, est voisine de celle de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, le déplacement chimique a une valeur encore supérieure : $\delta = 0,49$ mm/s [5]. Nous interprétons ces résultats de la manière suivante : chaque atome d'oxygène d'un octaèdre $[\text{FeO}_6]$ appartient également à un tétraèdre $[\text{PO}_4]$ ou $[\text{SO}_4]$. L'ionicité de la liaison fer-oxygène sera d'autant plus grande que le pouvoir polarisant de l'atome en site tétraédrique sera plus fort. Plus la charge formelle d'un tel atome est grande et sa

taille petite, plus son pouvoir polarisant est élevé. La liaison fer-oxygène sera donc fortement ionique dans les deux cas, mais davantage pour Fe₂(SO₄)₃ que pour Na₃Fe₂(PO₄)₃, le sodium n'intervenant que faiblement dans le second cas.

A 4,2 K, le spectre est composé d'un sextuplet caractérisant la présence d'un ordre magnétique (Fig. 3). Les mesures de susceptibilité ont montré qu'il s'agissait d'un ordre antiferromagnétique avec une faible composante ferromagnétique correspondant à un *spin-canting*. Le sextuplet présente, en ce qui concerne les amplitudes et les largeurs de raies (Tableau I), une très légère dissymétrie qui s'accroît pour des températures comprises entre 30 et 40 K. Ce résultat est tout à fait comparable à celui obtenu pour le sulfate de fer anhydre [5], bien que le dédoublement de raies ne se traduise que par un léger élargissement dans notre cas.

Trois possibilités sont à retenir *a priori* pour interpréter ce dédoublement : l'existence de deux sites de fer cristallographiquement distincts, le *spin-canting* ou la combinaison des deux. Nous pouvons tout de suite écarter les deux dernières hypothèses. En effet, l'inclinaison des spins par rapport à un système colinéaire, déduite de la composante ferromagnétique à saturation, est voisine de 0,17°. Cette valeur est beaucoup trop faible pour conduire à un dédoublement ou un élargissement significatif des raies, dont la position dépend des carrés des cosinus directeurs de la direction des spins dans le système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique. La dissymétrie des spectres Mössbauer au-dessous de la température d'ordre ne peut donc être attribuée qu'à la présence de deux sites cristallographiquement distincts du fer. La différence entre les deux sites ne peut être que très minime, puisque le dédoublement de raies est pratiquement inexistant pour les spectres obtenus dans le domaine paramagnétique et qu'il ne se traduit que par un léger élargissement de certaines raies au-dessous de la température de Néel.

La dépendance thermique du champ hyperfin ou plus exactement de la valeur moyenne des champs relatifs aux deux sites du fer est représentée à la figure 4. Le lissage de cette courbe grâce à l'expression $H(T)/H(0) = D \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta$, dans laquelle $H(0)$ et $H(T)$ sont les champs hyperfins à saturation et à la température T , D une constante, T_N la température de Néel et β l'exposant critique, conduit aux paramètres suivants : $T_N = 45,7 \pm 0,5$ K, $\beta = 0,33 \pm 0,01$ et $D = 1,13 \pm 0,01$. La valeur de T_N est en très bon accord avec les résultats des mesures magnétiques et celle de β avec le caractère tridimensionnel de la structure.

2. Na₃Fe₂(PO₄)₃ vitreux. — 2.1 OBTENTION. — La phase vitreuse a été obtenue en portant 2 g environ de phase cristallisée pendant 5 min. au-dessus du point de fusion (≈ 1600 K) dans un creuset de

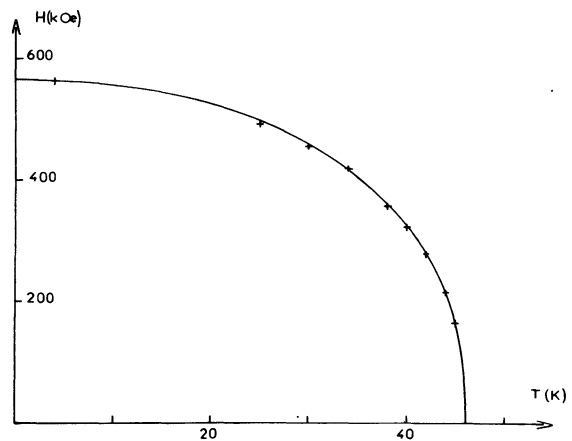


Fig. 4. — Variation du champ hyperfin avec la température pour Na₃Fe₂(PO₄)₃ cristallisé.

platine. Après homogénéisation du liquide par agitation régulière, une trempe rapide à l'eau a permis d'obtenir un produit vitreux de couleur marron foncé. La température de recristallisation de ce verre à l'air s'avère égale à 765 K environ par ATD (Fig. 5), mais la température T_G n'a pu être mise en évidence par cette méthode.

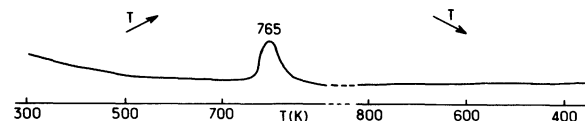


Fig. 5. — A.T.D. de la phase vitreuse.

Le passage à une couleur marron observé lors de la formation de la phase vitreuse est dû à la réduction d'une partie des ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺. Lors de la recristallisation, le produit retrouve sa couleur beige-clair initiale du fait de la réoxydation à l'air des ions ferreux ; son spectre de diffraction X est identique à celui de la phase cristallisée de départ. Cette évolution a été confirmée par résonance Mössbauer. Le taux d'ions Fe²⁺ au sein du verre a pu être déterminé à partir du gain de poids observé lors de la recristallisation. Ce taux est égal à 21 %, valeur très proche de celle déterminée par spectroscopie Mössbauer (Tableau II).

2.2 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — Une étude de la variation de la susceptibilité en fonction de la température a été effectuée sur un échantillon vitreux pulvérisé soumis à un champ statique de 5 kOe. Au-dessus de 50 K, la courbe est du type Curie-Weiss avec $\theta_p = -52$ K (Fig. 6a). Cette valeur de la température de Curie paramagnétique implique un affaiblissement des interactions d'échange par rapport à celles existant au sein de la phase cristallisée. La constante de Curie expérimentale par atome de fer ($C = 3,85$) comporte, comme on pouvait le prévoir, une valeur intermédiaire entre les constantes théoriques cal-

Tableau II. — Paramètres Mössbauer de la phase vitreuse.

T (K)		(a) δ (mm/s)	(b) Δ (mm/s)	(c) H (kOe)	(d) Γ (mm/s)	(e) %
293	Fe ³⁺	0,42 ± 0,01	0,71 ± 0,01	460 ± 10	0,48 ± 0,02	80 ± 2
	Fe ²⁺	1,04 ± 0,02	2,42 ± 0,02		0,46 ± 0,04	20 ± 2
293	(f) Fe ³⁺	0,42	0,74		0,28	78 ± 1
	Fe ²⁺	1,04	2,32		0,28	22 ± 1
10	(g) Fe ³⁺	0,53 ± 0,02	0,77 ± 0,02		0,50 ± 0,03	76 ± 5
	Fe ²⁺	1,17 ± 0,04	2,64 ± 0,04		0,50 ± 0,06	24 ± 5
4,2	Fe ³⁺	0,57 ± 0,03			0,8-1,3	

(a) δ : déplacement chimique relatif au fer α à 293 K.

(b) Δ : éclatement quadrupolaire.

(c) H : champ hyperfin.

(d) Γ : largeur de raie à mi-hauteur. A 4,2 K la plus petite valeur correspond à la largeur approximative des raies internes du sextuplet et la plus grande à celle des raies externes.

(e) % : taux relatifs de fer divalent et trivalent par rapport au fer total.

(f) : les paramètres indiqués sur cette ligne sont déduits d'un calcul supposant une distribution de doublets quadrupolaires (voir texte).

(g) : le spectre à cette température ayant été obtenu avec une échelle de vitesse plus grande qu'à 293 K, la précision des résultats est moins bonne.

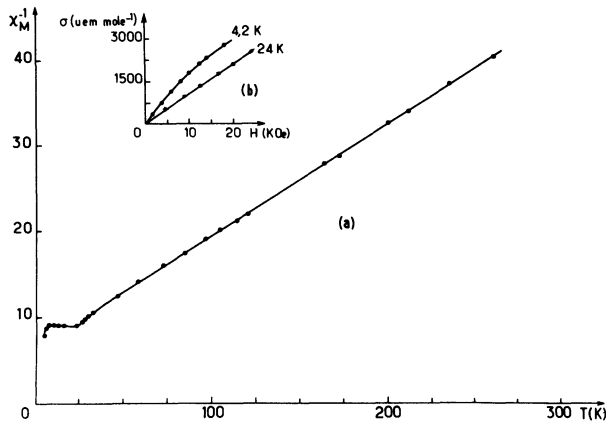


Fig. 6. — Variation : a) de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour la phase vitreuse ; b) de l'aimantation en fonction du champ appliqué.

culées en l'absence de contribution orbitale pour un ion Fe³⁺ ($C = 4,37$) et pour un ion Fe²⁺ ($C = 3$). Elle traduit bien la présence simultanée d'ions Fe²⁺ et Fe³⁺.

La courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ (Fig. 6a) présente un minimum très évasé vers 20 K, température au-dessous de laquelle la variation de l'aimantation avec le champ appliqué n'est plus linéaire (Fig. 6b). Cette température pourrait correspondre à l'apparition des corrélations magnétiques entre atomes de fer mises en évidence à plus basse température par résonance Mössbauer.

2.3 ETUDE PAR RÉSONANCE MÖSSBAUER. — Le spectre Mössbauer de la phase vitreuse à 293 K, représenté à la figure 7, traduit une proportion importante de fer divalent à spin fort à côté du fer trivalent. Les paramètres du spectre calculés sur la base de deux doublets quadrupolaires, l'un relatif à Fe³⁺ et l'autre à Fe²⁺ (Tableau II, 1^{re} ligne) conduisent à un lissage

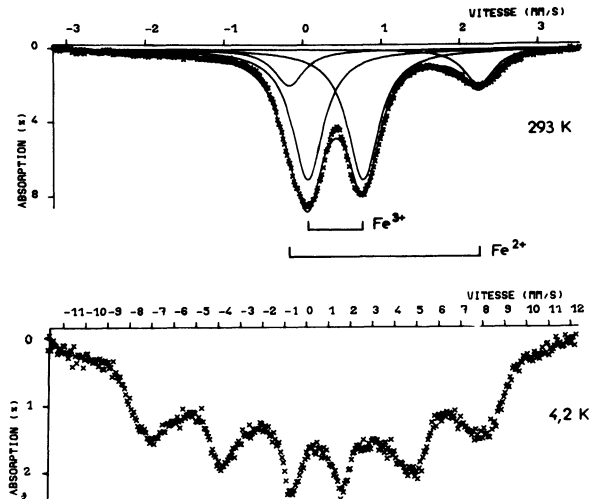


Fig. 7. — Spectres de résonance Mössbauer de la phase vitreuse à 293 et 4,2 K.

relativement mauvais (Fig. 7). Le lissage peut être considérablement amélioré si on suppose non plus deux doublets quadrupolaires à raies larges ($\Gamma \approx 0,5$ mm/s), mais deux distributions de doublets quadrupolaires à raies étroites. La largeur des raies a été fixée arbitrairement à 0,28 mm/s, le pas de distribution à 0,05 mm/s et les déplacements chimiques ont été supposés identiques pour tous les ions ferriques d'une part ($\delta = 0,42$ mm/s) et ferreux d'autre part ($\delta = 1,04$ mm/s). Ces deux dernières valeurs résultent de l'affinement sur la base de deux doublets à raies larges. La courbe des distributions de doublets quadrupolaires est représentée à la figure 8. Nous notons que les valeurs moyennes des éclatements quadrupolaires ainsi que le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ calculés dans notre hypothèse de distributions (Tableau II, 2^e ligne) diffèrent assez peu de ceux

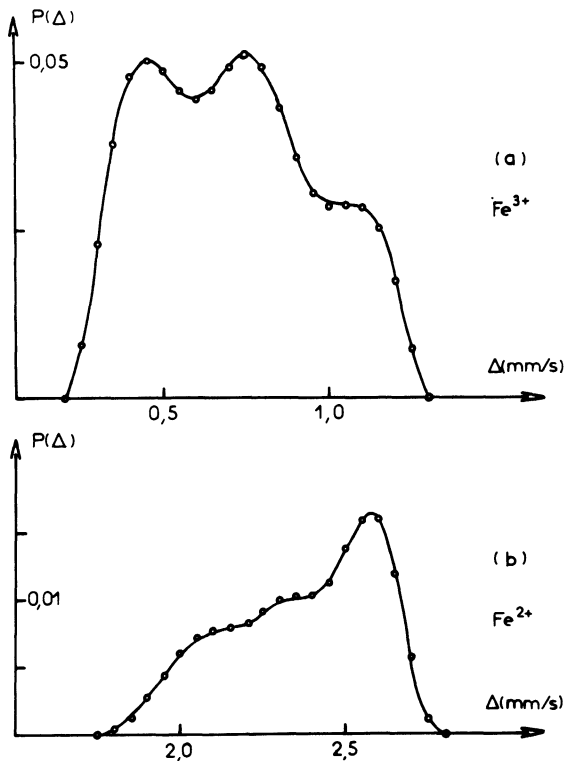
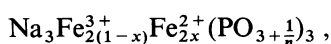


Fig. 8. — Courbes de distribution des éclatements quadrupolaires pour Fe³⁺ (a) et Fe²⁺ (b). P(Δ) est exprimé en unités arbitraires.

obtenus pour deux doublets larges. Dans le cas des distributions, les résultats doivent cependant être considérés avec circonspection, étant donné les hypothèses de départ.

Comme nous l'avons déjà signalé, les pourcentages de fer divalent et trivalent corroborent, à la précision expérimentale près, ceux déduits de l'analyse thermogravimétrique. Il nous a semblé important de discuter à ce stade la formation de fer divalent dans le processus de vitrification. Quelle que soit la méthode expérimentale adoptée, la vitrification du phosphate Na₃Fe₂(PO₄)₃ s'accompagne toujours d'une réduction partielle des ions ferriques en ions ferreux du fait du départ d'oxygène. L'examen de la structure du phosphate cristallisé (Fig. 1) montre que les tétraèdres [PO₄] sont isolés les uns des autres. Une telle disposition structurale implique la présence de quatre oxygènes par atome de phosphore. Or il est bien connu que le processus de vitrification nécessite la présence de chaînes de polyèdres tétraédriques de formulation P_nO_{3n+1}. Le rapport O/P est donc inférieur à quatre. Une telle évolution suppose naturellement un départ d'oxygène gazeux, donc une réduction partielle du fer trivalent.

Nous avons tenté de déterminer la longueur moyenne des chaînes de phosphore en supposant que tous les atomes d'oxygène appartiennent à un tétraèdre de phosphore au moins, comme dans la phase cristallisée. Dans l'hypothèse de chaînes non ramifiées, la composition du verre s'écrivait



x étant la fraction de fer divalent présent et n caractérisant la longueur moyenne des chaînes phosphatées. En faisant $x = 0,22$, la neutralité des charges implique $n = 1,08$. Cette valeur infirme l'hypothèse de départ de l'appartenance de chaque oxygène à un groupement tétraédrique. D'autre part, quand on passe de la phase cristallisée à la phase vitreuse, on observe une légère réduction du déplacement chimique relatif aux ions Fe³⁺, donc une augmentation du caractère covalent des liaisons fer-oxygène correspondantes. On est tenté d'en déduire qu'une partie des oxygènes liés au fer trivalent ne font plus partie de groupements [PO₄].

En ce qui concerne le fer divalent, on peut penser d'après la valeur du déplacement chimique qu'il se trouve dans des sites octaédriques, bien que cette valeur soit relativement faible. Notons par ailleurs que lorsque le spectre est lissé avec une distribution de doublets quadrupolaires il apparaît une asymétrie (Fig. 8) qu'on retrouve fréquemment pour le fer divalent au sein de matériaux vitreux [8].

Jusqu'à 10 K, le spectre Mössbauer ne présente apparemment aucune modification majeure par rapport à celui de la température ambiante (Tableau II). Entre 10 et 6 K, le spectre paramagnétique coexiste avec une absorption caractérisant des interactions magnétiques hyperfines. A 4,2 K, on n'observe plus qu'un sextuplet très élargi relatif aux ions Fe³⁺ (Fig. 7) qui illustre la présence de corrélations magnétiques. L'élargissement des raies relatives au fer divalent est tel que le spectre correspondant est pratiquement noyé dans le fond continu.

De tels élargissements reflètent la nature vitreuse du matériau. Nous notons par ailleurs que pour le sextuplet relatif aux ions Fe³⁺, les espacements entre les raies 1 et 2 d'une part et 5 et 6 d'autre part sont très voisins en dépit de la valeur relativement élevée de l'éclatement quadrupolaire dans l'état paramagnétique ($\Delta \approx 0,7$ mm/s). La théorie de la perturbation au premier ordre montre que la différence entre ces espacements doit être égale à

$$\frac{eQV_{zz}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2 \varphi),$$

expression dans laquelle e est la charge de l'électron, Q le moment quadrupolaire du noyau, V_{zz} la composante principale du tenseur de gradient de champ électrique, η le paramètre d'asymétrie, θ et φ les angles d'Euler de la direction du champ hyperfin dans le système d'axes principaux de ce tenseur [9]. Cette expression s'annule lorsqu'on suppose une direction aléatoire des angles θ et φ :

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2 \varphi) \times \sin \theta \, d\varphi \, d\theta = 0.$$

Ce phénomène qui est très fréquent dans les matériaux vitreux, laisse supposer que nous sommes en présence d'un véritable gel magnétique.

Remerciements. — Nous remercions G. Le Caër du Laboratoire de Métallurgie de l'E.N.S.M.I.M. de Nancy pour ses programmes de calcul.

Bibliographie

- [1] DELMAS, C., OLAZCUAGA, R., CHERKAOU, F., BROCHU, R. et LE FLEM, G., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **287C** (1978) 169.
- [2] PINTARD-SCREPEL, M., D'YVOIRE, F. et REMY, F., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **286C** (1978) 381.
- [3] HONG, H. Y.-P., *Mat. Res. Bull.* **11** (1976) 173.
- [4] GOODENOUGH, J. B., HONG, H. Y.-P. et KAFALAS, J. A., *Mat. Res. Bull.* **11** (1976) 203.
- [5] LONG, G. J., LONGWORTH, G., BATTLE, P., CHEETMAN, A. K., THUNDATHIL, R. V. et BEVERIDGE, D., *Inorg. Chem.* **18** (1979) 624.
- [6] MENIL, F., PÉZAT, M. et TANGUY, B., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **281C** (1975) 849.
- [7] DANCE, J. M., SABATIER, R., MENIL, F., WINTERBERGER, M., COUSSEINS, J. C., LE FLEM, G. et TRESSAUD, A., *Solid State Commun.* **19** (1976) 1059.
- [8] MENIL, F., FOURNES, L., DANCE, J. M. et VIDEAU, J. J., *J. Non Crystal. Sol.* **34** (1979) 209.
- [9] KARYAGIN, S. V., *Fiz. Tverd. Tela* **8** (1966) 493.
-