

Etude par diffractions X et neutronique en temps de vol de la solution solide de type fluorine excédentaire en anions $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)

J. P. LAVAL, C. DEPIERREFIXE, ET B. FRIT*

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, LA-CNRS N° 320, U.E.R. des Sciences, 123, Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, Cedex, France

ET G. ROULT

Laboratoire de Diffraction Neutronique, Département de Recherche fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 38041 Grenoble, Cedex, France

Received December 6, 1983; in revised form April 20, 1984

Anion-excess fluorite-type solid solution $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.18$) has been studied by time of flight neutron diffraction techniques. These experiments have been completed by some low-temperature measurements and by single crystal X-ray diffraction study of a partially ordered phase ($x = 0.175$). The distribution of fluorine atoms between normal and interstitial sites as a function of the substitution rate is given. The important formation of F'' interstitials and of vacancies observed for low doping concentrations ($x \leq 0.05$) is followed by a linear increase of the numbers of interstitials and vacancies. A "relaxed 4:4:2" cluster, based upon the same structural principle as the 4:4:3-one observed for the homologous $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ solid solution, i.e., transformation around each substituted Zr atom of a fluorite cube into a square antiprism, is proposed. Mainly because of the high difference in size between Pb^{2+} and Zr^{4+} cations, the formation of this cluster involves high relaxation of both interstitials F_i and surrounding normal F atoms. With increasing Zr concentration, a linear aggregation of these 4:4:2-clusters occurs, leading to more complex clusters containing 2, 3, 4, or 5 Zr^{4+} cations; the highly relaxed F atoms are then pushed to the two ends of these new clusters. Such clusters could be precursors for the infinite monodimensional $(\text{Pb}_4\text{Zr}_3\text{F}_{16})_\infty$ clusters observed in the anion-excess fluorite-related superstructure $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$, and which are probably present in the fully ordered $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$ phase ($x = 0.167$).

Introduction

Les solutions solides de type fluorine excédentaire en anions ont fait l'objet de travaux extrêmement nombreux en raison,

d'une part des problèmes structuraux intéressants qu'elles posent, d'autre part de leurs applications pratiques, en particulier dans le domaine optique (lasers) et des électrolytes solides (1-3). Les phases les plus étudiées, de composition globale $M_{1-x}^{\text{II}}M_x^{\text{III}}\text{F}_{2+x}$ et $M_{1-x}^{\text{II}}M_x^{\text{IV}}\text{F}_{2+2x}$, correspon-

* To whom all correspondence is to be addressed.

dent à la dissolution en quantité variable (au maximum 30 à 50 mole% au voisinage de la température de fusion) dans un fluorure alcalino-terreux ou de plomb, respectivement d'un fluorure de métal trivalent ($M^{III} = In, Ln, Bi, \dots$) ou d'un fluorure de métal tétravalent ($M^{IV} = Zr, Th, \dots$) (4-10). Cette dissolution se traduit sur le plan structural par la substitution du cation dopant au cation bivalent et par l'insertion d'ions fluorure dans les sites interstitiels vacants de la structure fluorine. Le mécanisme de non-stoechiométrie est en fait beaucoup plus complexe et implique en particulier la formation de lacunes dans le sous-réseau anionique et leur association en clusters plus ou moins structurés avec les anions interstitiels et probablement les cations dopants (11-17).

Les études par diffraction X et neutronique (18-28) effectuées sur les phases les plus riches en cations dopants ont montré que les anions interstitiels ne se trouvaient jamais dans le site cubique interstitiel idéal ($1/2, 1/2, 1/2$) de la fluorine, mais essentiellement dans deux types de positions:

—La première notée F' , en $1/2, x, x$ ($x \approx 0,37$) c'est-à-dire décalée le long de $\langle 110 \rangle$ du site cubique idéal.

—La deuxième notée F'' , en x, x, x ($x \approx 0,41$), et donc décalée le long de $\langle 111 \rangle$ du site idéal.

Dans le cas de la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ une troisième position notée F''' , de type x, x, x mais avec $x \approx 0,30$ a été signalée (25). Beaucoup plus proche du site anionique normal ($1/4, 1/4, 1/4$) elle correspond vraisemblablement à des anions relâchés.

Willis pour UO_{2+x} (18, 19), puis Cheetham et coll. pour $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (20-22) ont montré que les proportions relatives des deux types d'interstitiels et de lacunes anioniques, étaient compatibles avec la présence de clusters notés 2:2:2 (Fig. 1a) car associant 2 lacunes, 2 interstitiels F' et 2 interstitiels F'' ou de clusters notés 3:4:2 (Fig. 1b) car associant 3 lacunes, 4 F' , et 2 F'' . Une justification théorique de la formation de ces clusters a été proposée par Catlow (29, 30) sur la base de calculs d'énergie de réseau. Le même auteur en

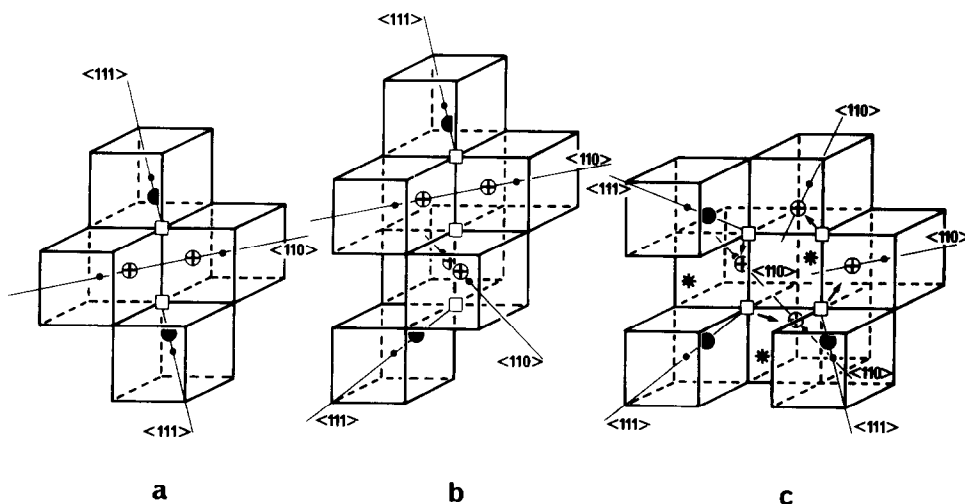


FIG. 1. Représentation schématique des clusters 2:2:2 (a), 3:4:2 (b), et 4:4:3 (c). (□) lacune sur le sous-réseau anionique de la fluorine; (⊕) interstitiel F' ; (●) interstitiel F'' ; (*) site interstitiel cubique idéal; (*) cation dopant. Seuls sont visualisés les cubes anioniques vides de la structure fluorine.

collaboration avec Chadwick et Corish (26) a tout récemment mis en évidence la stabilité particulière du cluster $2:2:2+1$, c'est-à-dire du cluster $2:2:2$ ayant "capturé" un anion interstitiel supplémentaire, cluster qu'il suppose être l'entité dominante dans la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ pour des valeurs de x voisines de 0,05.

Tous ces clusters présentant l'inconvénient de comporter des distances $\text{F}'\text{-F}'$ beaucoup trop courtes (inférieures à 2 Å), nous avons récemment repris les travaux de Cheetham et coll. concernant les phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ et proposé un nouveau modèle de cluster (23). Ce cluster noté $4:4:3$, puisque regroupant 4 lacunes, 4 interstitiels F' , et 3 interstitiels F'' , est basé sur la transformation d'un cube anionique normal de la fluorine en antiprisme quadratique par passage de 4 anions normaux F en position interstitielle F' et occupation de 3 des 5 sites F'' ainsi créés (Fig. 1c). Il peut s'appliquer à l'ensemble de la solution solide et vraisemblablement à la phase UO_{2+x} de même qu'aux autres solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$.

De manière à vérifier si ce nouveau modèle d'ordre à courte distance pouvait également s'appliquer à une fluorine excédentaire en anions caractérisée par un sous-réseau anionique beaucoup moins compact et des cations de tailles et de charges fort différentes, nous avons entrepris l'étude structurale de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$. Une telle étude semblait d'autant plus justifiée que, d'une part le zirconium présente fréquemment en milieu fluoré une coordinence 8 antiprismatique, d'autre part la connaissance des défauts et de l'ordre à courte distance dans cette phase est indispensable à une bonne compréhension des phénomènes complexes de mise en ordre qu'elle manifeste pour les compositions les plus riches en zirconium ($x \approx 0,17$) mais aussi de la mobilité importante présentée par les anions aussi bien à

basse (31) qu'à moyenne et haute températures (32).

La solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$: rappels

La variété β de PbF_2 peut dissoudre en phase solide des quantités appréciables de fluorure ZrF_4 , constituant une solution solide de type fluorine excédentaire en anions dont le domaine d'existence augmente légèrement avec la température pour atteindre son maximum à 550–600°C avec la composition $x = 0,18$, et dont le paramètre de maille a_{F} diminue progressivement avec x croissant (9). Dans le domaine de composition $0,14 < x < 0,18$ on observe un phénomène complexe de mise en ordre et l'existence très nette d'une phase ordonnée dont le domaine d'existence étroit s'amenuise avec la température décroissante, pour se limiter en-dessous de 300°C à la seule composition $x = 0,167$, soit $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$. Les clichés X sont caractéristiques d'une symétrie monoclinique ($\beta \approx 90^\circ$) et d'une surstructure 1-3-3 de la fluorine. Faute de cristaux non maclés nous n'avons pu jusqu'à présent déterminer la structure cristalline de cette phase ordonnée. Toutefois nous avons montré dans une publication récente (33) que $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$ pouvait être considéré comme le terme $n = 10$ d'une série homologue de surstructures ordonnées de la fluorine de formule $A_nB_2X_{2n+8}$ (ou de manière plus générale M_mX_{2m+4}) dont K_2ReF_8 constitue le terme $n = 4$ ($m = 6$) et $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ le terme $n = 6$ ($m = 8$). Sa structure serait donc constituée comme celle de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ (34), par la répartition ordonnée au sein d'une matrice fluorine, de doubles colonnes infinies d'antiprismes ZrF_8 indépendants (clusters monodimensionnels). Les structures idéalisées de ces deux phases sont représentées à la Fig. 2, la structure réelle de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ étant donnée à la Fig. 3.

Autour de cette phase ordonnée $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$, la transition ordre-désordre s'effectue de

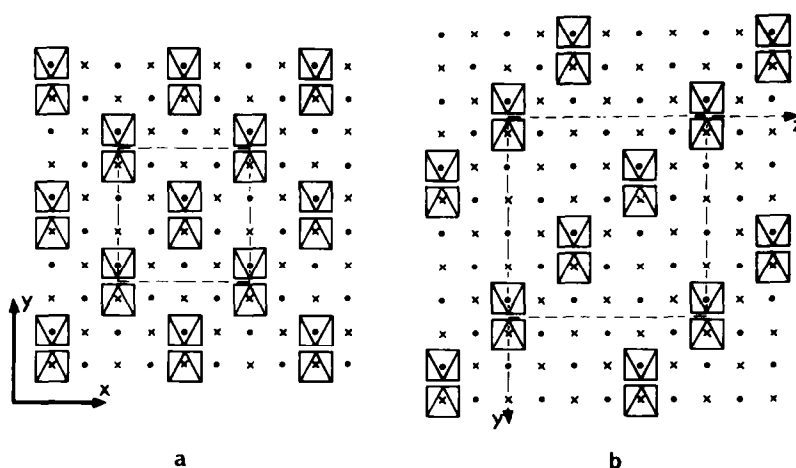


FIG. 2. Représentation idéalisée des structures cristallines de Pb_3ZrF_{10} (a) et Pb_5ZrF_{14} (b).

manière progressive en fonction aussi bien de la composition que de la température: aucun domaine biphasé n'a en effet pu être mis en évidence. L'évolution se caractérise à la fois par une régularisation géométrique du sous-réseau fluorine qui redevient progressivement cubique et par la disparition des raies de surstructure. Elle pourrait cor-

respondre à la fois à une désorganisation et à une désagrégation progressives des colonnes infinies d'antiprismes. La persistance dans les phases désordonnées d'unités plus ou moins étendues et organisées dérivant de ces clusters monodimensionnels n'est donc pas à exclure, tout au moins pour les phases les plus riches en anions et donc en

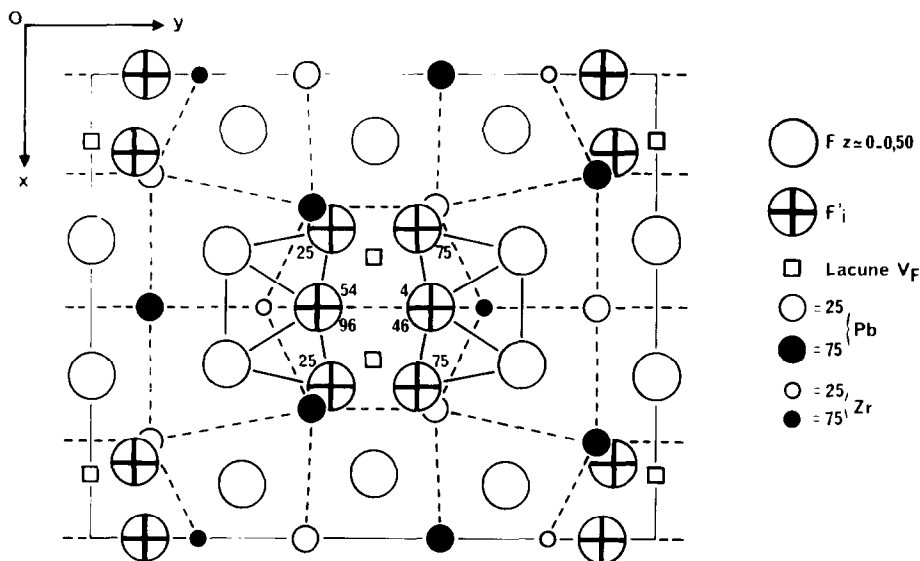


FIG. 3. Projection sur le plan xOy de la structure de Pb_3ZrF_{10} . La déformation du sous-réseau cationique de la fluorine est visualisée par les traits discontinus.

zirconium. L'existence de telles entités, même peu étendues, devrait sur le plan expérimental se traduire:

(1°) Par le déplacement des atomes de zirconium du site idéal cubique de la fluorine (voir à ce propos la déformation significative du sous-réseau cationique fluorine au niveau des antiprismes ZrF_8 dans la structure Pb_3ZrF_{10} représentée à la Fig. 3).

(2°) Par la prédominance des interstitiels de type F' : la formation du cluster monodimensionnel à base d'antiprismes ZrF_8 indépendants correspond en effet (Fig. 3) à la formation de 2 lacunes dans le sous-réseau anionique de la fluorine et de 4 interstitiels F' par atome de zirconium substitué au plomb.

Techniques expérimentales

L'étude structurale des phases désordonnées a été conduite par diffraction neutronique en temps de vol sur échantillons pulvérulents. Le nombre des données expérimentales est en effet suffisamment élevé en regard du nombre de variables à affiner dans le cadre du groupe spatial $Fm\bar{3}m$. Il n'en va pas de même pour les phases ordonnées ou semi-ordonnées dont l'étude rigoureuse requiert un échantillon monocristallin. La taille réduite de tous les cristaux préparés ne permettait pas l'utilisation des neutrons; nous nous sommes donc résignés à utiliser les techniques de diffraction X, en l'occurrence beaucoup moins performantes.

(1°) *Diffraction neutronique.* Les échantillons pulvérulents étudiés correspondaient aux compositions $x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100, 0,125, 0,150,$ et $0,167$. Préparés par chauffage à 600°C pendant 24 hr, en tube de platine scellé, de mélanges intimes des fluorures PbF_2 et ZrF_4 rigoureusement purs, ils ont été recuits durant 3 jours à 550°C puis trempés à l'eau.

Les spectres de diffraction neutronique ont été effectués au Centre d'Etudes Nu-

cléaires de Grenoble, sur le réacteur Mélusine à l'aide d'un spectromètre à temps de vol muni d'un obturateur statistique destiné à diminuer le bruit de fond et d'un analyseur à multicanaux. La description et le principe d'utilisation d'un tel dispositif ont été donnés dans plusieurs publications antérieures (35–37). La technique du temps de vol tout en assurant une excellente résolution sur l'ensemble du spectre, conduit à un profil de raie extrêmement régulier.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante pour tous les échantillons, à la température de liquéfaction de l'azote pour l'échantillon $x = 0,10$, et à la température de liquéfaction de l'hélium pour l'échantillon $x = 0,15$. Les spectres sont analysés dans les 1024 canaux d'un analyseur de temps.

L'exploitation des spectres a été menée par une méthode d'analyse de profil de raie généralisée grâce, à un programme d'affinement mis au point au Argonne National Laboratory et adapté par Roult (38, 39). La validité de l'affinement est représentée par un facteur

$$R_{\text{profil}} = \frac{\sum |y_i - y(\lambda_i)|}{\sum y_i}$$

où y_i désigne la valeur observée au canal i et $y(\lambda_i)$ la valeur, calculée pour le même canal, de la fonction d'ajustage. Ce facteur R_{profil} n'est pas directement comparable au facteur R obtenu par diffraction X.

La région du spectre explorée comprenait 59 réflexions ($0,5 \leq d_{hkl} \leq 5 \text{ \AA}$). Les calculs étaient effectués dans le cadre du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec une répartition statistique des atomes de plomb et de zirconium sur les sites $4a$ (0, 0, 0) et les atomes de fluor normaux placés en site $8c$ (1/4, 1/4, 1/4). Les positions des atomes de fluor interstitiels ont été déduites de l'examen de cartes de Fourier-différence obtenues à partir des différences entre les intensités des réflexions observées sur les spectres et les intensités calculées en ne tenant compte que des cations et des anions normaux.

Etant donné le nombre relativement faible des réflexions uniques utilisables (15 à 20 en moyenne) ces cartes sont assez mal résolues et comportent de nombreux pics parasites. Les densités nucléaires résiduelles y apparaissent toutefois avec suffisamment de précision pour être utilisées avec succès dans les calculs d'affinement. Après détermination des paramètres spécifiques du bruit de fond nous avons affiné successivement le facteur d'échelle, le paramètre a de la maille et les coordonnées de positions atomiques, les taux d'occupation des sites anioniques et les coefficients d'agitation thermique isotrope de l'ensemble des atomes, en utilisant les longueurs de Fermi suivantes: $b_{Pb} = 0,94 \times 10^{-12}$ cm, $b_{Zr} = 0,69 \times 10^{-12}$ cm, et $b_F = 0,56 \times 10^{-12}$ cm.

A titre indicatif la Fig. 4 donne le spectre de diffraction mesuré et calculé pour l'échantillon de composition $x = 0,125$.

(2°) *Diffraction X*. Le cristal étudié, de forme régulière et assimilable à une sphère de rayon $R = 0,03$ mm, a été extrait d'un échantillon de composition $x = 0,175$ maintenu à 650°C pendant plusieurs jours, puis refroidi par étapes et maintenu à 400°C pendant 15 jours. De symétrie microscopique réelle quadratique et caractérisé par une surstructure unidirectionnelle d'ordre 3 de la fluorine ($a = 5,860$ Å, $c = 3 \times 5,860$ Å) ce cristal, en raison d'un phénomène de macle polysynthétique observé pour tous les cristaux du domaine ordonné ou semi-ordonné (9), présente une symétrie macroscopique apparente cubique, la surstructure d'ordre 3 se manifestant selon les trois axes cristallographiques. Il était exclu avec un tel cristal de caractériser rigoureusement la surstructure et ce d'autant plus que les réflexions caractéristiques de cette surstructure sont peu nombreuses et d'intensité systématiquement très faible. Nous avons donc déterminé une structure moyenne en ne tenant compte, dans le cadre du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, que des réflexions caractéristiques du seul sous-réseau fluorine.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius C.A.D. 3 en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. L'espace réciproque exploré correspondait à $-8 \leq h, k, l \leq 8$. Seules les réflexions satisfaisant au critère $I > \sigma(I)$ ont été retenues. Après mise à la moyenne des réflexions équivalentes nous disposons ainsi de 44 réflexions indépendantes dont l'intensité a été corrigée des facteurs de Lorentz et de polarisation et compte tenu de la valeur élevée du produit μR (1, 6) des phénomènes d'absorption. Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 3033 à l'aide des programmes Shelx 76 (40). Les facteurs de diffusion atomique, utilisés sous forme analytique, étaient ceux portés dans les "International Tables for X-Ray Crystallography" (1). Ils ont été corrigés de la dispersion anormale.

Résultats

(1°) *Diffraction neutronique à l'ambiante*. L'examen de diverses sections de la fonction de Fourier-différence (l'une de ces sections est donnée à titre d'exemple à la Fig. 5) révèle la présence quelle que soit la composition d'un maximum relativement net de densité nucléaire au voisinage d'une position de type F'' , c'est-à-dire x, x, x avec $x \approx 0,41$. Ce pic est entouré d'une zone diffuse assez mal résolue dont les limites, variables avec la composition, semblent se développer essentiellement, d'une part le long de $\langle 111 \rangle$ vers le site anionique normal $F(1/4, 1/4, 1/4)$, d'autre part parallèlement à $\langle 001 \rangle$ vers une position de type F' , c'est-à-dire $1/2, x, x$ avec $x \approx 0,40$. Sur la base de ces observations nous avons effectué divers calculs visant à affiner chaque fois, le facteur d'agitation thermique isotrope des cations, le facteur d'agitation thermique isotrope et le taux d'occupation des anions normaux F, les facteurs d'agitation thermique isotrope, voire anisotrope, les taux

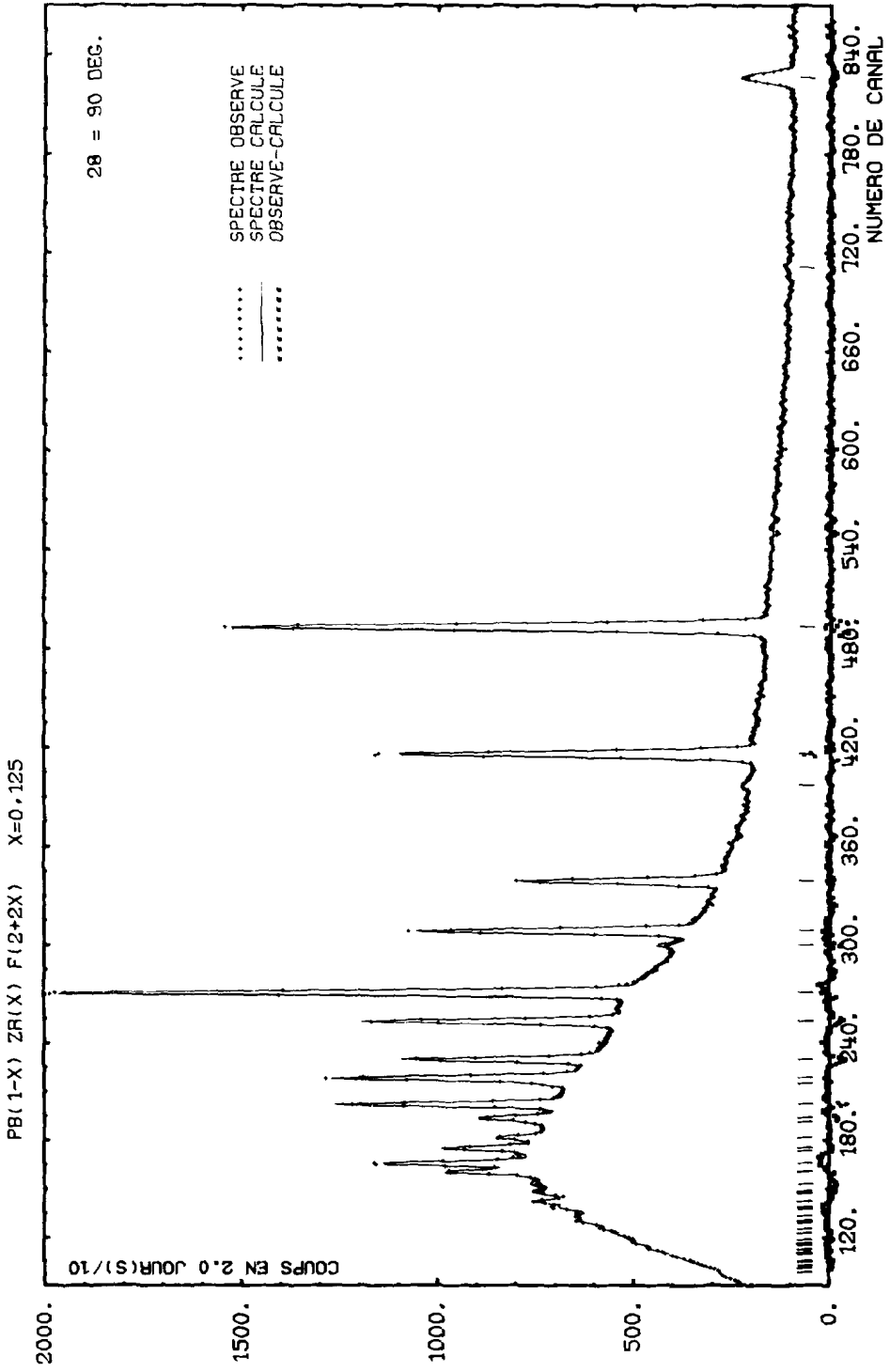


FIG. 4. Spectre de diffraction neutronique experimental et theorique pour la solution solide $Pb_{0.875}Zr_{0.125}F_{2.250}$.

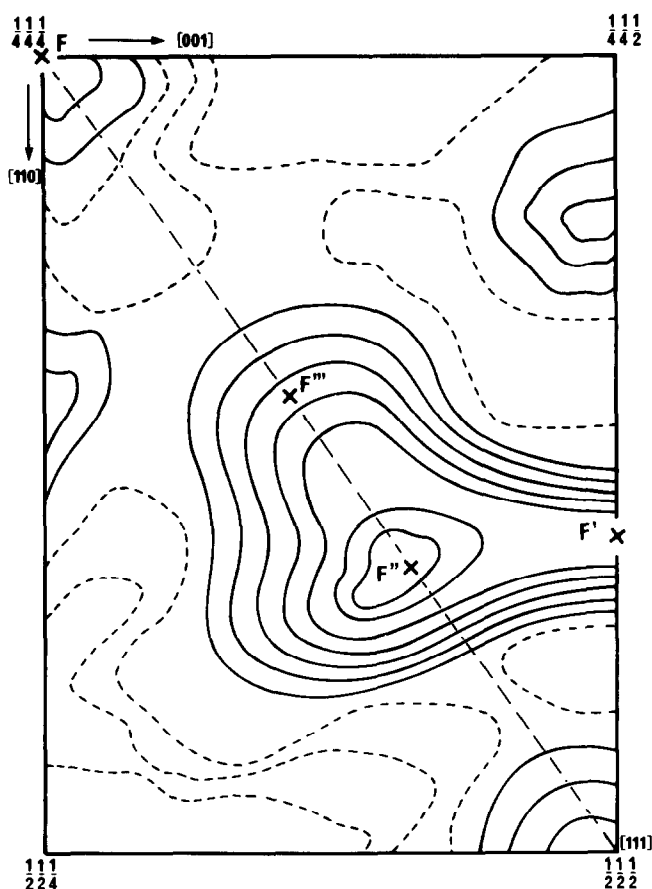


FIG. 5. Section (110) de la fonction de Fourier-différence pour la composition $x = 0,15$ à température ambiante.

d'occupation et les coordonnées de position des anions interstitiels. Dans un premier temps et de manière à ne pas fausser ces affinements, aucune contrainte du type $\Sigma n_F = 2 + 2x$ n'a été imposée aux taux n d'occupation des divers types d'anions. Le meilleur résultat (plus faible valeur du facteur R_{profil} et nombre d'anions Σn_F pratiquement égal à la valeur réelle $2 + 2x$) a été obtenu en affinant simultanément pour les anions interstitiels:

— Une position de type F'' mais beaucoup plus générale puisque de type 96 k, c'est-à-dire x, x, z avec $x \approx 0,36$ et $z \approx 0,43$.

— Une position de type F' classique, c'est-à-dire $1/2, x, x$ avec $x \approx 0,41$.

Ainsi la densité nucléaire s'étendant vers le site normal F le long de $\langle 111 \rangle$ semble trop diffuse pour correspondre de manière précise à une deuxième position de type x, x, x telle que celle notée F''' à la Fig. 5 et rencontrée dans le cas de la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ (25); elle est en effet mieux prise en compte dans l'affinement par un éclatement de la position F'' . De même la densité nucléaire s'étendant le long de $\langle 001 \rangle$ ne peut être prise en compte par une position bien définie F' , qu'à partir d'un taux de substitution $x \geq 0,075$ en zirconium: encore faut-il souligner, que pour $x = 0,075$ il a fallu bloquer le coefficient d'agitation thermique de l'atome de fluor correspondant,

TABLEAU I
PARAMÈTRES STRUCTURAUX AFFINÉS À PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE À
TEMPÉRATURE AMBIANTE POUR LES DIVERSES SOLUTIONS SOLIDES $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$

	x	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,167
Pb/Zr 4a(0,0,0)	B	1,58(1)	1,47(1)	1,49(2)	2,30(2)	2,01(2)	1,95(2)	2,54(2)
F 8c	n	1,69(2)	1,54(2)	1,40(2)	1,32(1)	1,27(1)	1,20(1)	1,18(1)
(1/4,1/4,1/4)	B	2,15(2)	1,83(2)	2,10(3)	2,96(3)	3,00(3)	3,36(3)	3,80(3)
F''	n	0,36(8)	0,56(10)	0,65(10)	0,72(7)	0,75(6)	0,80(5)	0,83(6)
96k	x	0,330(2)	0,330(2)	0,352(4)	0,358(4)	0,358(3)	0,356(3)	0,356(3)
(x,x,x)	z	0,406(5)	0,396(6)	0,432(3)	0,431(3)	0,433(2)	0,422(2)	0,427(2)
	B	1,9(6)	2,2(7)	3,5(1,4)	3,0(5)	3,5(8)	3,3(8)	4,1(9)
F'	n	—	—	0,10(5)	0,16(5)	0,23(3)	0,30(3)	0,32(3)
48i	x	—	—	0,407(7)	0,412(5)	0,417(4)	0,414(4)	0,408(6)
(1/2, x,x)	B	—	—	3,5	3,5(2,2)	3,6(1,8)	3,6(4)	4,0(9)
R_{profil}		0,021	0,025	0,031	0,023	0,019	0,023	0,028

Note. Les facteurs d'agitation thermique isotrope B sont donnés en Å^2 et les nombres d'anions par site sont tels que $\Sigma n_F = 2 + 2x$.

pour pouvoir affiner convenablement son taux d'occupation.

Bien entendu lors des derniers cycles d'affinement la contrainte $\Sigma n_F = 2 + 2x$ était appliquée aux taux d'occupation des divers types d'atomes de fluor. Les résultats obtenus pour les diverses compositions étudiées sont consignés au Tableau I.

On peut remarquer que les positions affinées varient très peu avec la composition, surtout pour $x > 0,05$. Pour $x \leq 0,05$, la position F' s'affine avec un taux d'occupation nul, nous ne l'avons donc pas prise en compte.

Avec le taux de substitution x croissant, on observe une augmentation très nette de l'agitation thermique des atomes. Particulièrement significative dans le cas des cations et des atomes de fluor normaux F, (les écarts standards sont en effet dans ce cas très faibles) elle doit vraisemblablement traduire une tendance croissante à la délocalisation. Divers essais de délocalisation des atomes de zirconium sur des positions plus

générales que la position idéale 0, 0, 0, se sont avérés infructueux. Il ne semble donc pas possible, en dépit de leur différence de taille importante, de distinguer atomes de plomb et de zirconium dans ces phases désordonnées.

A la Fig. 6 est représentée l'évolution avec le taux de substitution x du nombre d'atomes de fluor en positions normales et interstitielles. La diminution du nombre d'atomes de fluor normaux, de même que l'augmentation du nombre d'interstitiels F'' pour les faibles taux de substitution ($x < 0,075$) sont très rapides, puis s'atténuent et deviennent quasi linéaires pour $x > 0,10$. Les interstitiels F' n'apparaissent par contre que pour $x \geq 0,075$ et leur nombre croît alors de manière quasi linéaire avec x croissant.

(2°) *Diffraction neutronique à basse température.* Les études à la température ambiante ont été complétées par deux mesures à basse température: l'une effectuée à 77 K dans l'azote liquide pour un échantillon de

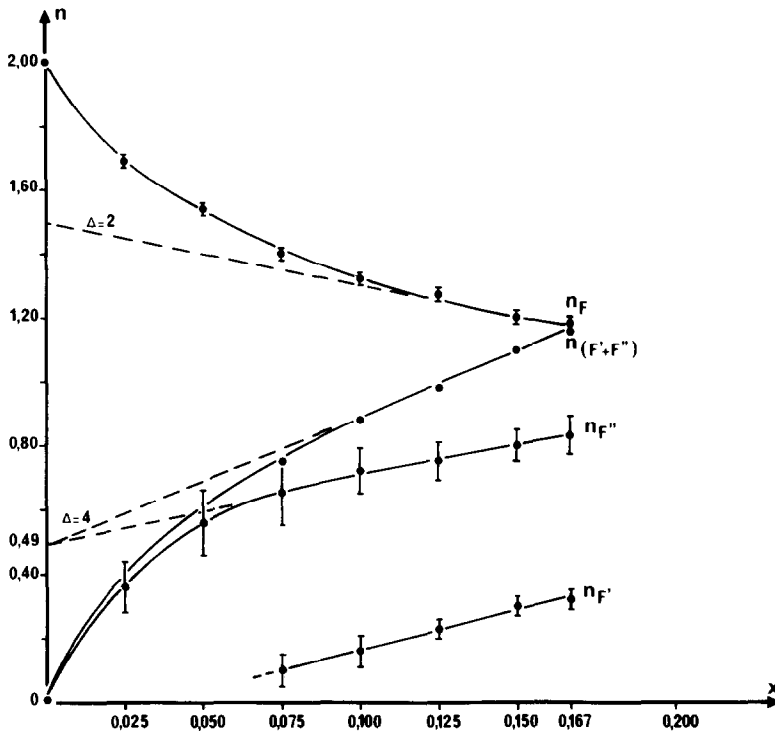


FIG. 6. Evolution avec le taux de substitution x du nombre d'atomes de fluor normaux (F) et interstitiels (F' et F'') dans la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$.

composition $x = 0,10$ et l'autre effectuée à 4 K dans l'hélium liquide pour un échantillon de composition $x = 0,15$.

Les résultats de l'affinement sont reportés au Tableau II à côté de ceux déjà obtenus à température ambiante pour les deux mêmes échantillons. De légères différences apparaissent, traduisant ce qu'en dépit de leur mauvaise qualité les cartes de Fourier-différence révélaient assez nettement, à savoir une contraction autour de la position dominante x, x, x ($x \approx 0,40$) de la densité nucléaire diffuse. Cette contraction beaucoup plus nette dans le cas de l'échantillon de composition $x = 0,10$, affecte essentiellement la densité nucléaire située au voisinage de la position F' ($1/2, x, x$).

Effectivement l'affinement d'une position de type F' conduit pour les deux compositions à un taux d'occupation nul. Cepen-

TABLEAU II
COMPARAISON DES PARAMÈTRES STRUCTURAUX AFFINÉS À PARTIR DES SPECTRES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE OBTENUS À TEMPÉRATURE AMBIANTE ET À BASSE TEMPÉRATURE POUR DEUX SOLUTIONS SOLIDES $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ DE COMPOSITION $x = 0,10$ ET $x = 0,15$

		$x = 0,10$		$x = 0,15$	
		293 K	77 K	293 K	4 K
Pb/Zr	B	2,30(2)	1,88(2)	1,95(2)	1,52(2)
F	n	1,32(1)	1,33(1)	1,20(1)	1,20(2)
	B	2,96(3)	2,17(3)	3,36(3)	2,33(5)
F'' (xxz)	n	0,72(7)	0,87(10)	0,80(5)	0,84(7)
	x	0,358(4)	0,364(4)	0,356(3)	0,364(6)
	z	0,431(3)	0,425(5)	0,422(2)	0,425(3)
	B	3,0(5)	2,9(7)	3,3(8)	2,6(7)
F' (xxz)	n	0,16(5)	—	0,30(3)	0,26(7)
	x	0,412(5)	—	0,414(4)	0,411(7)
	z	1/2	—	1/2	0,446(10)
	B	3,5(2,2)	—	3,6(4)	2,4(2,0)
R_{profil}	—	0,023	0,022	0,023	0,033

dant, si pour l'échantillon de composition $x = 0,10$, l'affinement d'une seule position F'' (x, x, z) permet bien de prendre en compte la quasi totalité de la densité nucléaire relative aux anions interstitiels, il n'en va pas de même avec l'échantillon de composition $x = 0,15$ pour lequel nous avons dû introduire une deuxième position F'' , située approximativement à mi-chemin de la première et de la position F' affinée à température ambiante.

Pour les deux compositions on constate que l'agitation thermique des atomes est logiquement plus faible qu'à l'ambiante. Elle demeure cependant relativement élevée en raison vraisemblablement d'un désordre statistique des atomes autour de leur position idéale.

(3°) *Diffraction X sur monocristal.* Les premiers calculs d'affinement effectués à partir des seuls atomes lourds Pb et Zr, répartis statistiquement sur le site cationique normal de la fluorine, c'est-à-dire 0, 0, 0, conduisent à des restes importants de densité électronique situés au voisinage de la position idéale le long des trois axes principaux. Nous avons donc placé le zirconium en position $x, 0, 0$ ($x \approx 0,08$) le plomb restant localisé en 0, 0, 0. Dans ces conditions l'affinement converge rapidement vers une valeur $R = 0,08$, que l'introduction des anions en site normal permet d'abaisser à $R = 0,04$. Malgré la très faible contribution des anions à la densité électronique globale, la fonction de Fourier-différence présente alors deux pics résiduels assez nets correspondant à une position interstitielle de type F' ($1/2, x, x$ avec $x \approx 0,38$) et à une position interstitielle de type F'' (x, x, x avec $x \approx 0,38$). La prise en compte de ces deux nouvelles positions anioniques permet d'abaisser le facteur de confiance à la valeur $R = 0,017$. Aucune contrainte n'a été imposée au nombre des anions; par contre, pour ne pas augmenter le nombre des variables déjà relativement important par rapport à celui des données expérimentales (9 variables

TABLEAU III
PARAMÈTRES STRUCTURAUX AFFINÉS À PARTIR DES
DONNÉES DE DIFFRACTION X SUR MONOCRISTAL DE
LA SOLUTION SOLIDE SEMI-ORDONNÉE $Pb_{0,825}Zr_{0,175}$
 $F_{2,350}$ RECUITE À 400°C

	x	y	z	n	B (Å ²)
Pb	0	0	0	0,825	1,50(2)
Zr	0,085(8)	0	0	0,175	1,50(2)
F	1/4	1/4	1/4	1,31(6)	3,5(4)
F'	1/2	0,379(9)	0,379(9)	0,58(11)	1,8(1,0)
F''	0,383(12)	0,383(12)	0,383(12)	0,26(9)	1,8(1,0)
$\Sigma n = 2,15$					

pour 44 réflexions indépendantes), nous avons imposé une agitation thermique identique aux deux cations d'une part, aux deux anions interstitiels d'autre part. Les valeurs des différents paramètres calculés après affinement sont reportées avec leur déviation standard au Tableau III. Le nombre total affiné des anions (2,15) est nettement inférieur à la valeur attendue (2,35). La différence n'est toutefois guère supérieure aux déviations standards observées; les positions et taux d'interstitiels obtenus peuvent donc être considérés comme significatifs.

Il apparaît donc assez nettement que la mise en ordre dans ces phases se traduit:

—Par un déplacement des atomes de zirconium du site idéal.

—Par une meilleure localisation du site F' et un peuplement accru de ce site au dépens de celui du site F'' .

Discussion—modèle structural

Même si les positions obtenues pour les anions interstitiels ne sont pas fondamentalement différentes de celles observées dans le cas de la solution solide $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (20, 21, 23), l'ensemble des résultats semble a priori difficile à interpréter sur la base d'un cluster du type 4:4:3. Leur comparaison avec ceux logiquement plus proches obtenus dans le cas des solutions solides $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ va toutefois permettre de montrer que le mécanisme de

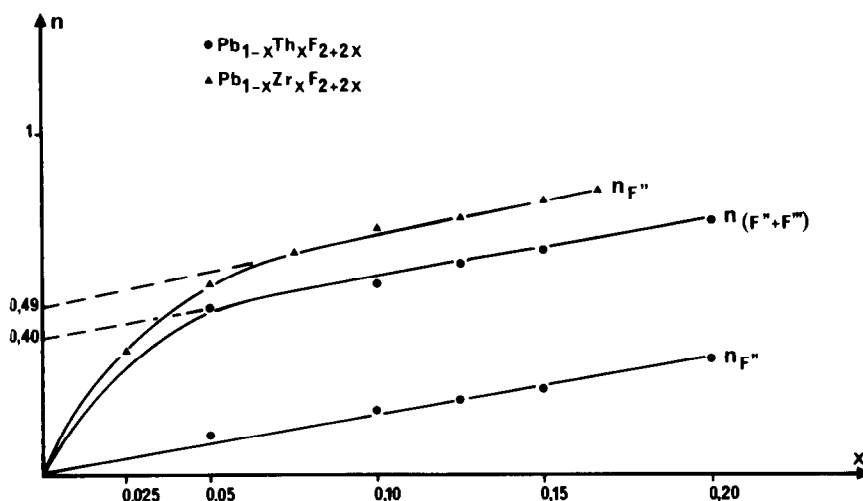


FIG. 7. Evolution comparée avec x du nombre d'interstitiels F'' et F''' dans les solutions solides $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ et $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

base (transformation d'un cube anionique normal de la fluorine en antiprisme ou polyèdre proche par passage de quatre anions normaux F en position interstitielle F' et occupation d'un certain nombre des cinq sites F'' ainsi créés) reste dans son principe globalement valable.

L'étude par diffraction neutronique de la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ (25) a en effet révélé l'existence de trois types de positions interstitielles:

—Deux notées respectivement F' ($1/2, x, x$ avec $x \approx 0,41$) et F'' (x, x, x avec $x \approx 0,40$) assez semblables à celles obtenues avec la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ et dont le peuplement augmente de manière quasi linéaire avec x croissant.

—Une troisième notée F''' , de type x, x, x avec $x \approx 0,30$, occupée dès les faibles taux de substitution par un nombre relativement important puis restant ensuite constant d'anions. Très proche de la position anionique idéale ($1/4, 1/4, 1/4$) elle correspond vraisemblablement plutôt à des atomes de fluor normaux relaxés qu'à des interstitiels vrais.

Nous avons représenté à la Fig. 7 l'évolution en fonction de la composition, d'une

part du nombre d'interstitiels F'' dans la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$, d'autre part du nombre d'interstitiels F'' et F''' dans la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$. Les deux courbes présentent des analogies frappantes: forte croissance pour les faibles taux de substitution ($x < 0,075$) puis croissance ralentie et tendant rapidement à devenir linéaire pour les taux élevés ($x > 0,10$). Ces analogies permettent de penser que la position unique mais relativement diffuse F'' , affinée en x, x, z pour la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$, correspond en fait à la superposition partielle de deux types d'interstitiels:

—Des interstitiels F'' "vrais" pratiquement dans la même position que leurs homologues F'' de la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

—Des interstitiels F''' correspondant en fait à des anions relaxés de leur position idéale, apparaissant en grande quantité pour les faibles taux de substitution et restant en nombre constant par la suite. En raison de la taille beaucoup plus réduite du zirconium par rapport au thorium, la relaxation de ces anions F''' est plus importante que dans le cas de la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$. Ils sont donc beaucoup plus

TABLEAU IV
 NOMBRE D'ATOMS PAR SITE DANS LA SOLUTION
 SOLIDE $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ ($x > 0,10$) DANS L'HYPOTHÈSE
 D'UNE SÉPARATION DE LA POSITION AFFINÉE F'' EN
 DEUX POSITIONS F'' ET F'''

x	0,10	0,125	0,150	0,167
n_F	1,81	1,76	1,69	1,67
n_F''	0,49	0,49	0,49	0,49
n_F'''	0,23	0,26	0,31	0,34
$n_{F'}$	0,16	0,23	0,30	0,32
$n_{F_i} = n_{F'} + n_{F''}$	0,39	0,49	0,61	0,66
n_{F_i}/x	3,90	3,92	4,07	3,95
n_{\square}	0,19	0,24	0,31	0,33
n_{\square}/x	1,90	1,92	2,07	1,98

éloignés du site anionique normal et par conséquent plus proches de la position des interstitiels vrais F'' , suffisamment en tout cas pour que, lors des calculs d'affinement, la densité nucléaire globale de ces deux types d'anions soit mieux prise en compte par une position intermédiaire unique et plus générale.

Dans cette hypothèse l'extrapolation à $x = 0$ de la partie quasi linéaire de la courbe expérimentale $n_{F''} = f(x)$ permet de déterminer (Figs. 6 et 7) le nombre maximum (environ 0,49) et supposé constant pour $x > 0,10$ d'interstitiels F''' et d'accéder ainsi en soustrayant ce nombre des nombres observés d'interstitiels F'' et de lacunes, aux nombres respectifs "d'interstitiels F'' vrais" et de "lacunes vraies." Ces nouvelles valeurs sont données au Tableau IV ainsi que, pour les compositions correspondant à $x > 0,10$, le nombre de "lacunes vraies" (n_{\square}/x) et le nombre total d'"interstitiels vrais" ($(n_{F'} + n_{F''})/x$) par atome de zirconium substitué au plomb. Ces deux derniers nombres sont respectivement voisins de 2 et 4, valeurs d'ailleurs confirmées sans ambiguïté par les pentes des asymptotes aux courbes donnant l'évolution en fonction de x respectivement du nombre total de lacunes et du nombre total d'interstitiels ($n_{F'} + n_{F''}$) (Fig. 6).

Ces nombres de 2 lacunes et 4 interstitiels par atome de zirconium substitué au plomb étant, comme nous l'avons dit précédemment, caractéristiques du cluster monodimensionnel à base d'antiprismes ZrF_8 indépendants, il serait tentant, tout au moins pour les solutions solides les plus riches en zirconium, d'envisager un mécanisme de non-stoechiométrie basé sur une dilution désordonnée et variable avec x de ces clusters au sein d'une matrice fluorine.

Un tel modèle, s'il paraît pouvoir convenir à la phase semi-ordonnée étudiée par diffraction X, dans laquelle les atomes de plomb et de zirconium sont nettement différenciés sur le plan cristallographique et dans laquelle également prédominent les anions interstitiels de type F' caractéristiques d'une des deux faces carrées de l'antiprisme ZrF_8 , semble par contre difficilement applicable aux phases désordonnées. Dans ces dernières en effet le plomb et le zirconium sont cristallographiquement indiscernables et les anions interstitiels sont essentiellement situés sur une position de type F'' assez mal localisée.

Un modèle de cluster beaucoup moins structuré mais élaboré néanmoins à partir du même principe de base que le cluster 4:4:3 proposé pour la solution solide $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (23), peut être envisagé. Beaucoup plus souple, il est susceptible d'évoluer avec la composition et de justifier la variation globale des taux de lacunes et d'interstitiels.

Pour les faibles taux de substitution, le cluster initial comprend autour d'un cation dopant Zr^{4+} :

—4 anions formellement de type F' , engendrés par le déplacement coordonné des 4 anions d'une même face du cube anionique originel.

—2 anions interstitiels supplémentaires de type F'' , nécessaires pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble.

Le cluster ainsi formé est formellement

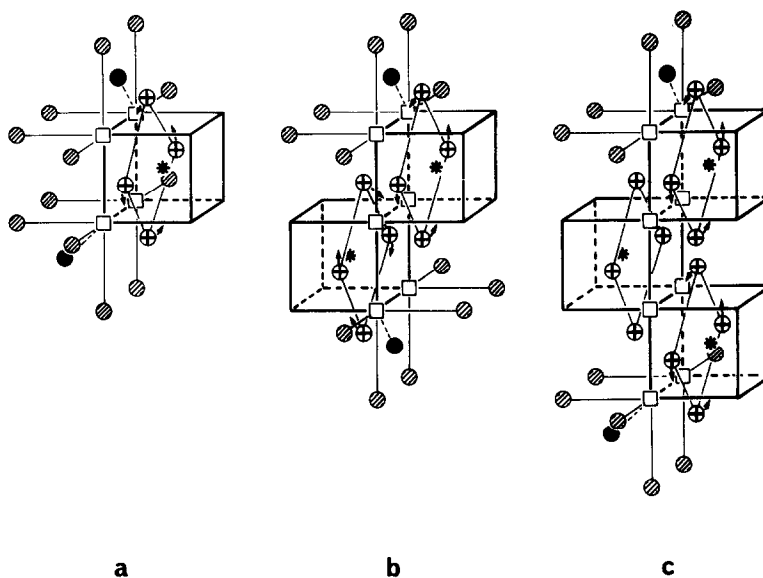


FIG. 8. Représentation idéalisée des clusters: (a) 4:4:2-relaxé, (b) 6:8:2-relaxé, et (c) 8:12:2-relaxé. \square = lacune; \oplus = F' ; \bullet = F'' ; \otimes = F normal relaxé = F''' ; * = Zr^{4+} . Les flèches indiquent les directions de relaxation des interstitiels F' du site idéal F' vers le site F'' .

analogue au cluster 4:4:2 décrit antérieurement (23). Toutefois pour diverses raisons (différences de taille et de charge importantes entre les cations Pb^{2+} et Zr^{4+} , compacité relativement faible du sous-réseau anionique, polarisabilité élevée de Pb^{2+} . . .) les anions les plus proches du cluster et plus particulièrement ceux situés au voisinage immédiat des quatre lacunes formées, se déplacent fortement de leur site idéal, créant ainsi de nouveaux interstitiels de type F''' et des lacunes supplémentaires. Parallèlement, les interstitiels de type F' directement au contact des ions Zr^{4+} se placent en position plus générale, voisine du site F'' affiné expérimentalement.

Ce cluster que l'on peut noter "4:4:2-relaxé" est représenté de manière idéalisée à la Fig. 8a avec les atomes F' , F'' , et F''' en position idéale non relaxée. Il lui correspond donc, d'un point de vue formel, la formation de $12 + 4 = 16$ lacunes, de 4 interstitiels F' , de 2 interstitiels F'' , et de 12 interstitiels F''' , soit un total de 18 intersti-

tiels F_i , en réalité beaucoup moins bien différenciés sur le plan cristallographique.

Avec le taux de substitution x croissant, deux de ces clusters s'associent selon le schéma de la Fig. 8b, constituant un cluster de type "6:8:2-relaxé" et comportant au total: 2 cations Zr^{4+} ; $12 + 6 = 18$ lacunes; 8 F' , 2 F'' , et 12 F''' , soit un total de 22 interstitiels F_i , l'ensemble correspondant à 9 lacunes et 11 interstitiels F_i par cation Zr^{4+} substitué. Là encore le réarrangement global des 22 anions F_i les conduit à occuper des positions beaucoup moins bien définies, situées au voisinage du site F'' expérimental.

Toujours avec x croissant, un troisième cluster initial peut s'associer au cluster 6:8:2, selon le schéma de la Fig. 8c, formant un cluster plus complexe noté "8:12:2-relaxé" et comportant au total: 3 cations Zr^{4+} ; $12 + 8 = 20$ lacunes; 12 F' , 2 F'' , et 12 $F''' = 26$ interstitiels F_i , soit un ensemble de 6,67 lacunes et 8,67 F_i par Zr^{4+} substitué.

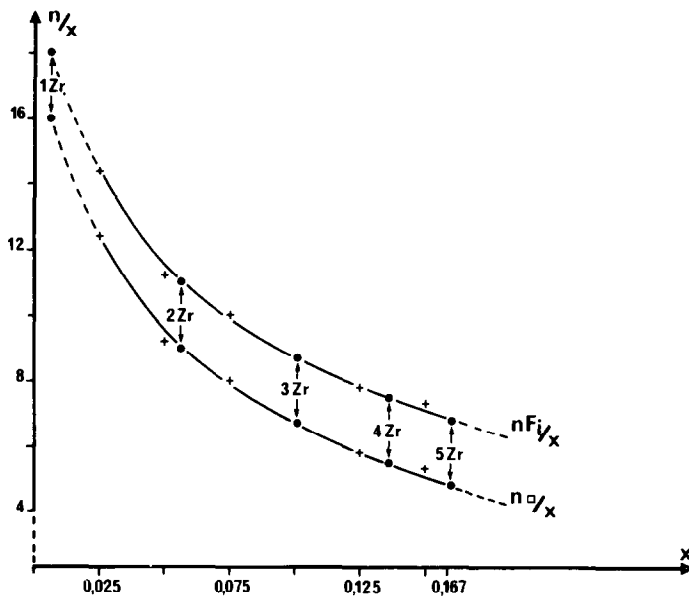


FIG. 9. Diagramme illustrant la parfaite adéquation du modèle théorique des clusters 4 : 4 : 2-relaxé (1 Zr^{4+}), 6 : 8 : 2-relaxé (2 Zr^{4+}), 8 : 12 : 2-relaxé (3 Zr^{4+}), etc., . . . aux nombres observés de lacunes et d'interstitiels par atome de zirconium substitué dans la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$.

Ainsi avec la concentration croissante en zirconium ce sont quatre, puis cinq, six, etc. . . clusters "4 : 4 : 2-relaxé" qui pourront se regrouper en respectant la même disposition alternée des cations Zr^{4+} , ébauchant ainsi une amorce de la double colonne d'antiprismes ZrF_8 constitutive du cluster infini observé dans Pb_3ZrF_{10} . Le diagramme de la Fig. 9 montre clairement qu'un tel modèle peut parfaitement justifier l'évolution observée du nombre global à la fois des lacunes et des interstitiels en n'imposant pour les plus fortes concentrations en cations dopant que des clusters de taille encore relativement limitée puisque comportant au maximum quatre à cinq "antiprismes" ZrF_8 .

De plus, avec l'augmentation du nombre de cations Zr^{4+} et donc l'extension du cluster, on peut penser que la partie centrale de la double colonne va pouvoir s'organiser, se régulariser, certains interstitiels de type F'' se déplaçant progressivement vers une position F' caractéristique des antiprismes

ZrF_8 , et les atomes relaxés F''' rejoignant leur position normale F . Peu à peu en s'allongeant, le cluster se structure en son centre pour ressembler de plus en plus au cluster régulier des phases ordonnées, la partie perturbée et relaxée de la structure étant repoussée à ses extrémités. Ainsi se trouvent justifiées lorsque x croît :

—La stabilisation rapide du nombre d'anions relaxés F''' .

—La progression linéaire du nombre des interstitiels F' et F'' , l'évolution structurale s'effectuant essentiellement par augmentation de la taille des clusters et non de leur nombre.

Toutefois la formation de clusters monodimensionnels infinis $(Pb_4Zr_2F_{16})_\infty$ identiques à ceux isolés dans Pb_3ZrF_{10} , ne semble effective que pour les échantillons proches en composition de la phase parfaitement ordonnée monoclinique Pb_5ZrF_{14} ($x = 0,167$) et longuement recuits à des températures inférieures à $500^\circ C$. Le phénomène complexe ordre-désordre observé au voisinage

de cette phase (9) traduit donc vraisemblablement, à la fois la structuration et la mise en ordre simultanées de ces clusters.

Conclusion

Bien que la nature et le nombre des anions interstitiels aient été beaucoup plus difficiles à cerner dans la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ que dans les phases fluorine homologues, nous avons pu néanmoins élaborer un modèle d'ordre à courte distance parfaitement cohérent. Basé, comme celui proposé pour la solution solide $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (23), sur la transformation d'un cube anionique normal de la fluorine en antiprisme quadratique, il est en mesure de justifier à la fois l'évolution du taux en lacunes et en interstitiels avec la composition, et les phénomènes complexes de mise en ordre observés au voisinage de la composition $x = 0,167$. Toutefois, si un cluster unique 4 : 4 : 3 suffisait à décrire la totalité de la solution solide $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$, les faits observés imposent dans le cas de $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ une extension progressive du cluster 4 : 4 : 2-relaxé initial avec le taux de substitution en zirconium croissant.

Il est intéressant de noter que si dans chacun de ces deux systèmes les clusters proposés pour décrire l'ordre à courte distance dans les phases désordonnées sont différents de ceux observés dans les surstructures ordonnées voisines, ils constituent cependant chaque fois, comme nous l'avions initialement pensé (33, 34), une amorce, un précurseur de ces derniers. En effet, de même que l'association régulière et alternée des clusters "4 : 4 : 2-relaxé" peut engendrer le cluster monodimensionnel $(Pb_4Zr_2F_{16})_\infty$ observé dans Pb_3ZrF_{10} et probablement présent dans Pb_5ZrF_{14} ($x = 0,167$), le regroupement de deux clusters 4 : 4 : 3 conduit, au prix de très légers réarrangements locaux, à la formation du cluster fini 8 : 12 : 1, c'est-à-dire M_6X_{37} , caracté-

ristique des phases ordonnées M_mX_{2m+5} observées au voisinage des compositions $0,33 \leq x \leq 0,45$.

Références

1. W. HAYES, "Crystals with the Fluorite Structure," Oxford Univ. Press (Clarendon), London/New York (1974).
2. J. SCHOONMAN ET A. WOLFERT, *Solid State Ionics* **3/4**, 373 (1981).
3. C. LUCAT, A. RHANDOUR, J. M. REAU, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Ann. Chim.* **3**, 279 (1978).
4. B. P. SOBOLEV ET K. B. SEIRANIAN, *J. Solid State Chem.* **39**, 337 (1981).
5. B. P. SOBOLEV ET P. P. FEDOROV, *J. Less-Common Met.* **60**, 33 (1978).
6. N. L. TKACHENKO, L. S. GARASHINA, O. E. IZOTOVA, V. B. ALEKSANDROV, ET B. P. SOBOLEV, *J. Solid State Chem.* **8**, 213 (1973).
7. J. M. REAU, A. RHANDOUR, C. LUCAT, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 827 (1978).
8. C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 167 (1976).
9. C. DEPIERREFIXE, R. M. AWADALLAH, J. P. LAVAL, ET B. FRIT, *Rev. Chim. Minér.* **20**, 96 (1983).
10. S. KACIM, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, ET B. FRIT, *Rev. Chim. Minér.* **19**, 199 (1982).
11. J. M. REAU ET J. PORTIER, "Solid Electrolytes" (P. Hagenmuller et W. Van Gool Eds.), p. 313, Academic Press, New York (1978).
12. P. W. M. JACOBS ET S. H. ONG, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 431 (1980).
13. J. SCHOONMAN, *Solid State Ionics* **5**, 71 (1981).
14. C. G. ANDEEN, J. J. FONTANELLA, M. C. WINTERSGILL, P. J. WELCHER, R. J. KIMBLE JR., ET G. E. MATTHEWS JR., *J. Phys. C* (**14**), 3557 (1981).
15. M. B. SEELBINDER ET J. C. WRIGHT, *J. Chem. Phys.* **75**(10), 5070 (1981).
16. R. J. BOOTH, M. R. MUSTAFA, ET B. R. MC GARVEY, *Phys. Rev. B* **17**, 4150 (1978).
17. R. J. BOOTH ET B. R. MC GARVEY, *Phys. Rev. B* **21**, 1627 (1980).
18. B. T. M. WILLIS, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1**, 9 (1964).
19. B. T. M. WILLIS, *J. Phys.* **25**, 431 (1964).
20. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, B. STEELE, R. I. TAYLOR, ET B. T. M. WILLIS, *Solid State Commun.* **8**, 171 (1970).

21. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. C* (4), 3107 (1971).
22. D. STEELE, P. E. CHILDS, ET B. E. F. FENDER, *J. Phys. C* (5), 2677 (1972).
23. J. P. LAVAL ET B. FRIT, *J. Solid State Chem.* **49**, 237 (1983).
24. C. LUCAT, J. PORTIER, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, ET J. L. SOUBEYROUX, *J. Solid State Chem.* **32**, 279 (1980).
25. J. L. SOUBEYROUX, J. M. REAU, S. MATAR, C. LUCAT, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **2**, 215 (1981).
26. C. R. A. CATLOW, A. V. CHADWICK, ET J. CORISH, *J. Solid State Chem.* **48**, 65 (1983).
27. E. MASON ET H. A. EICK, *J. Solid State Chem.* **47**, 314 (1983).
28. P. J. BENDALL, C. R. A. CATLOW, ET B. E. F. FENDER, *J. Phys. C* **14**, 4377 (1981).
29. C. R. A. CATLOW, *J. Phys. C* (6), 464 (1973).
30. C. R. A. CATLOW, *J. Phys. C* (9), 1845 (1976).
31. J. SENEGAS, J. P. LAVAL, ET B. FRIT, en préparation.
32. PH. DARBON, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, C. DEPIERREFIXE, J. P. LAVAL, ET B. FRIT, *Mater. Res. Bull.* **16**, 389 (1981).
33. B. FRIT ET J. P. LAVAL, *J. Solid State Chem.* **39**, 85 (1981).
34. J. P. LAVAL ET B. FRIT, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1517 (1979).
35. G. ROULT ET J. L. BUEVOZ, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 581 (1977).
36. J. L. BUEVOZ ET G. ROULT, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 591 (1977).
37. J. L. BUEVOZ ET G. ROULT, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 597 (1977).
38. D. L. DECKER, R. A. BEYERLEIN, G. ROULT, ET T. G. WORLTON, *Phys. Rev. B* **10**, 3584 (1974).
39. T. G. WORLTON, J. D. JORGENSEN, R. A. BEYERLEIN, ET D. L. DECKER, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 331 (1976).
40. G. M. SHELDRIK, Shelx 76, "Programme pour la Détermination des Structures Cristallines," Université de Cambridge, Angleterre (1976).
41. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, p. 99-149, Kynoch Press, Birmingham (1968).