

Oxydes de Plomb: III. Etude par diffraction des rayons X sur poudre des transitions ferroélectrique et ferroélastique de l'oxyde Pb_3O_4

PIERRE GARNIER, GILBERT CALVARIN, ET DOMINIQUE WEIGEL

Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., no. 456: "Etude des transitions de phase par diffraction très précise des rayons X," Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, Université de Paris-Nord et Ecole Centrale des Arts et Manufactures Grande Voie des Vignes, 92290-Chatenay-Malabry, France

Received January 13, 1975; in revised form, May 5, 1975

About 20 X-ray powder diagrams were recorded in the range 30 to 295°K, by means of a prototype diffractometer and a high-efficiency cryostat, so that a very precise study of the anisotropic structural evolution of lead oxide Pb_3O_4 could be made. The cell parameters, the volume and the principal thermal expansion coefficients have been computed. On the thermal expansion curves, anomalies are observed at 225 and 170°K. Assumptions about the mechanism of the transitions are expressed.

Nous avons précédemment signalé (1) l'existence d'une transition de phase pour l'oxyde Pb_3O_4 . La maille quadratique à température ambiante, devient orthorhombique vers 160°K. L'objet du présent travail est d'étudier par diffraction très précise des rayons X, l'évolution structurale de Pb_3O_4 , avant, pendant, et après cette transition, afin d'en préciser l'origine et le mécanisme.

I. Conditions Expérimentales

L'échantillon utilisé est une poudre parfaitement cristallisée (2). Il a été obtenu en recuisant le produit commercial Merck pendant 10 jours dans l'air à 540°C.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre prototype "Omicron" construit par la société C.G.R. Les principales caractéristiques de cet appareil sont: grand pouvoir de résolution (rayon de focalisation: $R = 50$ cm), précision mécanique du goniomètre et des réglages en position de l'échantillon permettant une

reproductibilité des mesures angulaires meilleures que $3 \cdot 10^{-3} \theta$ (3, 4).

Les diagrammes sont enregistrés avec les radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre. La vitesse d'enregistrement est de $1^\circ \theta$ en 15 mn.

Un cryostat pour diffraction des rayons X et fonctionnant dans la gamme de température 4-300°K a été adapté sur le diffractomètre (3, 4). L'échantillon est refroidi à la fois par conduction solide et convection gazeuse, ce qui assure une température uniforme sur toute la surface de l'échantillon diffractant les rayons X. Au cours de nos manipulations, les fluctuations thermiques au niveau de l'échantillon ont été maintenues inférieures à 0,1°K.

Le but de ce travail étant de suivre l'évolution des paramètres de la maille de Pb_3O_4 , en mesurant le déplacement angulaire des pics de diffraction entre 295 et 30°K, tous les résultats seront donc caractérisés par un écart-type traduisant la cohérence des données expérimentales, c'est-à-dire la fiabilité de l'appareillage. (Ces écarts-types ne doivent pas être confondus avec des erreurs qui peuvent être plus importantes).

II. Evolution des Paramètres de la Maille entre 30 et 295°K

1. Détermination expérimentale des paramètres

Nous avons enregistré les pics de diffraction d'une dizaine de plans ($h k l$) entre 19 et $31^\circ\theta$. Pour chaque température, les paramètres ont été calculés à partir des $\theta_{h k l}$ expérimentaux par une méthode d'affinement dite des moindres carrés (5). Le Tableau I rassemble pour chaque température, les paramètres de la maille a , b , c , et les écarts-types correspondants ($\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$), l'écart-type $\sigma_{\Delta\theta}$ ($\Delta\theta = \theta_{\text{exp}} - \theta_{\text{calc}}$), et le volume de la maille. Les Figs. 1a et 2a représentent l'évolution des 3 paramètres a , b , c .

L'écart-type $\sigma_{\Delta\theta}$ caractérise la dispersion

des valeurs expérimentales θ_{exp} . Il est de $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\theta$ environ pour la phase quadratique (2 paramètres) pour 8 données. Pour la phase orthorhombique (3 paramètres) il est en moyenne de $3 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\theta$ pour un ensemble de 10 données. Ces résultats montrent la fiabilité et la précision relative de l'appareillage utilisé.

Entre 164 et 170°K, les paramètres a et b de la phase orthorhombique n'ont pu être déterminés, car l'élargissement très important des pics de diffraction ($h k l$) et ($k h l$), lors du dédoublement, rend impossible la mesure des angles de diffraction correspondants (cf. Fig. 4a). D'autre part, cet élargissement explique qu'au dessous de 170°K les écarts-types sont supérieurs à ceux obtenus pour la phase quadratique.

TABLEAU I
PARAMÈTRES CRISTALLINS AFFINÉS DE Pb_3O_4 (ENTRE PARENTHÈSE L'ÉCART-TYPE CORRESPONDANT), ÉCART-TYPE SUR $\Delta\theta$ ET VOLUME DE LA MAILLE

Température (°K)	Paramètres affinés (Å) (écarts-types en 10^{-4} Å)			Ecart-type sur $\Delta\theta$ en 10^{-3} (°)	Volume (Å ³)
	a (σ_a)	b (σ_b)	c (σ_c)		
295	8,8129 (3)	(= a)	6,5651 (2)	0,9	509,89
280	8,8121 (3)	(= a)	6,5640 (2)	0,9	509,71
270	8,8114 (2)	(= a)	6,5633 (2)	0,7	509,58
260	8,8111 (3)	(= a)	6,5631 (2)	0,9	509,53
250	8,8104 (2)	(= a)	6,5625 (1)	0,5	509,40
240	8,8102 (2)	(= a)	6,5625 (2)	0,7	509,38
230	8,8093 (3)	(= a)	6,5621 (2)	0,9	509,24
220	8,8086 (3)	(= a)	6,5612 (2)	0,9	509,09
210	8,8087 (3)	(= a)	6,5614 (2)	0,8	509,12
200	8,8081 (2)	(= a)	6,5612 (1)	0,6	509,04
190	8,8073 (3)	8,8073 (3) ^a	6,5608 (2)	0,8	508,91
180	8,8073 (3)	8,8073 (3) ^a	6,5605 (2)	1,0	508,89
170	8,8068 (1)	8,8068 (1) ^a	6,5602 (1)	0,4	508,81
164	8,8609 (10)	8,7556 (10)	6,5601 (7)	3,0	508,95
160	8,8824 (14)	8,7235 (14)	6,5602 (11)	4,3	508,32
150	8,9270 (12)	8,6816 (12)	6,5602 (9)	3,7	508,42
130	8,9781 (10)	8,6259 (10)	6,5607 (7)	3,0	508,09
110	9,0188 (9)	8,5828 (9)	6,5616 (7)	2,8	507,91
80	9,0638 (7)	8,5317 (7)	6,5624 (5)	2,1	507,47
60	9,0908 (16)	8,4991 (15)	6,5627 (12)	4,8	507,09
30	9,1152 (9)	8,4696 (8)	6,5646 (6)	2,5	506,80

^a Entre 195 et 170°K, la maille est orthorhombique pseudoquadratique, cependant, il n'est pas possible de différencier a et b (cf. Fig. 4a).

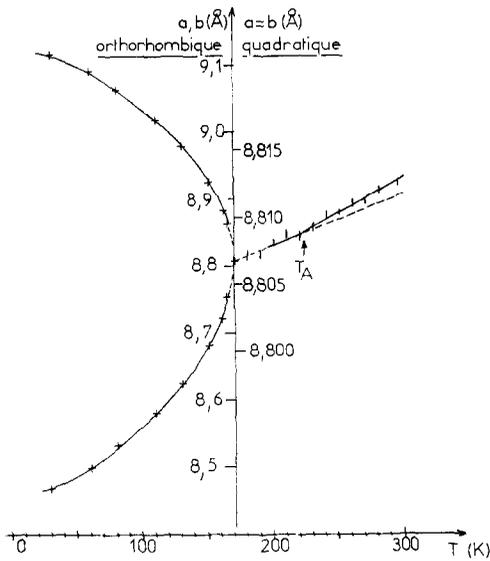


FIG. 1a. Evolution des paramètres a et b en fonction de la température. (Une échelle différente a été utilisée pour les phases quadratique et orthorhombique.)

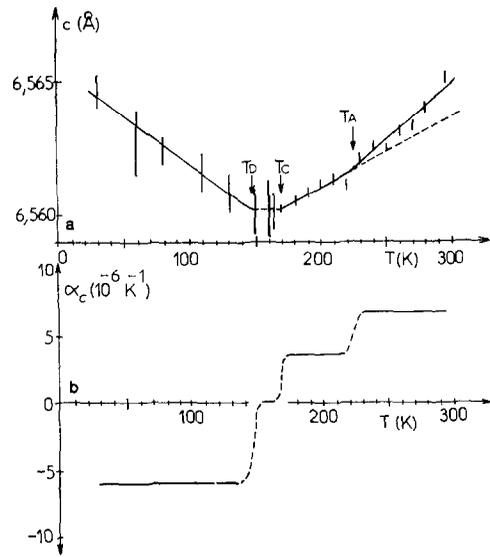


FIG. 2. Evolution du paramètre c : (a) et du coefficient α_c : (b) en fonction de la température. (Les traits verticaux correspondent aux écarts-types.)

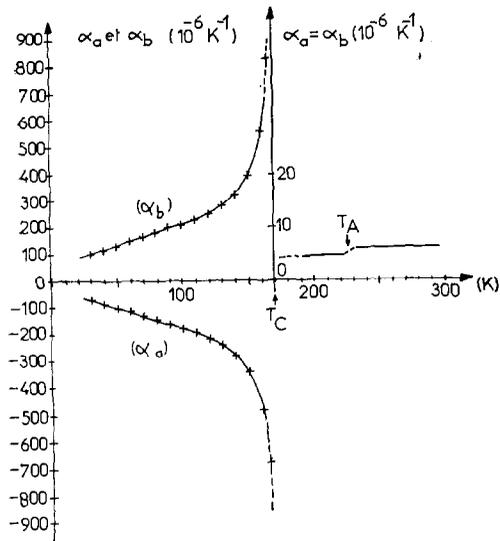


FIG. 1b. Variation des coefficients de dilatation linéaire α_a et α_b avec la température. (Une échelle différente est utilisée au dessus et en dessous de 170°K .)

2. Détermination des coefficients de dilatation linéaire et volumique

Pour calculer les coefficients de dilatation linéaire α_a , α_b et α_c , et volumique α_v , en fonction

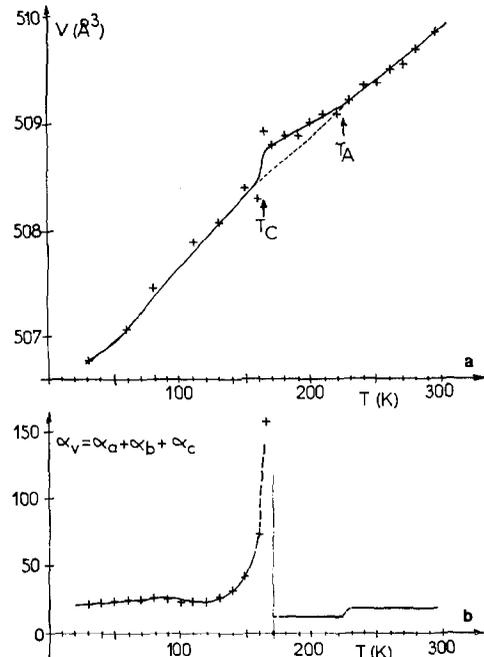


FIG. 3. Evolution du volume: (a) et du coefficient de dilatation volumique: (b) en fonction de la température.

de la température, nous avons déterminé les lois d'évolution des paramètres par la méthode des moindres carrés, en utilisant les polynômes les plus simples, en accord avec les données expérimentales. Nous avons obtenu les expressions suivantes:

Entre 295 et 230°K:

$$a (\text{Å}) = 8,7972 + 0,53 \cdot 10^{-4}T$$

$$c (\text{Å}) = 6,5517 + 0,44 \cdot 10^{-4}T$$

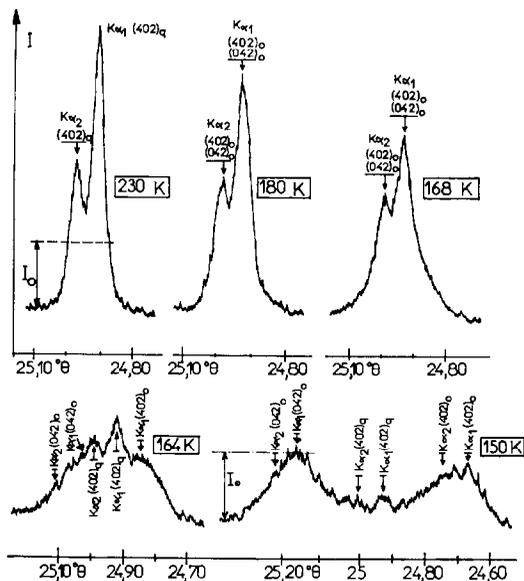


FIG. 4a. Evolution de la position et du profil des pics (402) et (042) pour les phases quadratique (q) et orthorhombique (o). [longueurs d'onde $\text{CuK}\alpha_1$ et $\text{CuK}\alpha_2$.]

Entre 220 et 170°K:¹

$$a (\text{Å}) = 8,8000 + 0,40 \cdot 10^{-4}T$$

$$c (\text{Å}) = 6,5563 + 0,23 \cdot 10^{-4}T.$$

Entre 170 et 150°K le paramètre c est sensiblement constant et, entre 150 et 30°K, c augmente selon la loi:

$$c = 6,5656 - 0,38 \cdot 10^{-4}T.$$

Au-dessous de 170°K la maille est orthorhombique et les variations de paramètres peuvent être exprimées par les expressions suivantes:²

Entre 170 et 110°K:

$$a (\text{Å}) = 8,8020 + (0,133 - 0,78 \cdot 10^{-3}T)^{1/2}$$

$$b (\text{Å}) = 8,8127 + (0,152 - 0,90 \cdot 10^{-3}T)^{1/2}$$

Entre 110 et 30°K:

$$a (\text{Å}) = 9,1293 - 0,252 \cdot 10^{-3}T$$

$$- 0,686 \cdot 10^{-5}T^2$$

$$b (\text{Å}) = 8,4496 + 0,441 \cdot 10^{-4}T$$

$$+ 0,702 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Nous avons calculé les coefficients de dilatation linéaire à partir des lois de variations précédentes. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II. Les courbes α_a , $\alpha_b = f(T)$

¹ En réalité on verra ultérieurement qu'au dessous de 195°K la maille est orthorhombique pseudoquadratique mais qu'il n'est pas possible de différencier les paramètres a et b .

² Il s'est avéré impossible de n'utiliser qu'un seul polynôme du deuxième degré, la courbe obtenue s'écartant alors considérablement de certains points expérimentaux.

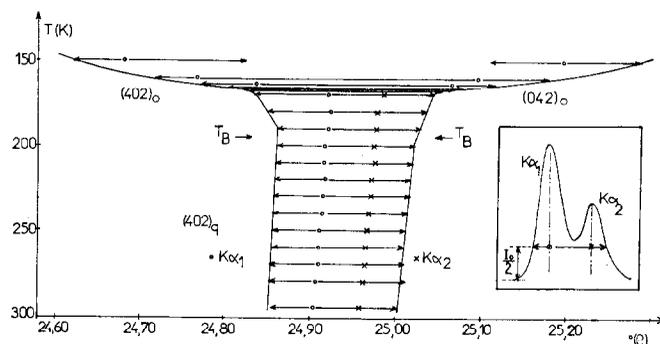


FIG. 4b. Evolution de la largeur des pics de diffraction (402) et (042) en fonction de la température: \leftrightarrow , largeur à $I_0/2$ (cf schéma et Fig. 4a); \circ , position du maximum d'intensité du pic $\text{K}\alpha_1$; \times , position du maximum d'intensité du pic $\text{K}\alpha_2$.

TABLEAU II
COEFFICIENTS PRINCIPAUX DE DILATATION LINÉAIRE ET COEFFICIENTS DE
DILATATION VOLUMIQUE DE Pb_3O_4

Intervalle de température ou température (°K)	α_a	α_b	α_c	α_v
	($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$)			
295–230	6,0	6,0	6,8	18,8
220–170	4,5	4,5	3,5	12,5
165	–671	829	} ≈ 0	158
160	–484	558		74
150	–345	393		42
140	–282	320		32
130	–244	277		27
120	–218	248		24
110	–197	230		27
100	–180	213	} ≈ 6	27
90	–165	199		28
80	–149	184		29
70	–134	167		27
60	–118	151		27
50	–103	134		25
40	–88	118		24
30	–73	102		23

présentent notamment des pics de dilatation très importants au-dessous de 170°K.

Les Figs. 3a et 3b montrent l'évolution du volume et du coefficient de dilatation volumique. Elles montrent un changement de pente très net, de la courbe $V = f(T)$ vers 225°K puis un saut important entre 170 et 150°K.

III. Evolution du Profil de Certaines Raies Caractéristiques

Dans cette étude très qualitative, nous caractérisons le profil des raies par leur largeur à mi-hauteur et leur maximum d'intensité. Deux types de pics de diffraction présentent un intérêt particulier: ($h h l$) et ($h k l$).

1. Raies ($h h l$)

Aucune variation notable de la largeur à mi-hauteur des pics ($h h l$) n'a été enregistrée entre 295 et 30°K. Seule une légère augmenta-

tion d'intensité ($\approx 10\%$) correspondant à l'atténuation de l'agitation thermique a été observée avec l'abaissement de température.

2. Raies ($h k l$) avec $h \neq k$

La maille de Pb_3O_4 est orthorhombique à basse température (I). Pour déterminer la température de la transition quadratique \rightarrow orthorhombique, nous avons étudié avec précision l'élargissement des pics ($h k l$) avec $h \neq k$. Nous avons mesuré la largeur du pic ($h k l$) dans la phase quadratique et celle des deux pics ($h k l$) et ($k h l$) dans la phase orthorhombique à la hauteur $I_0/2$, I_0 étant le maximum d'intensité des deux pics de la phase orthorhombique (cf. Figs. 4a et 4b où sont représentés les résultats relatifs aux pics (402 et (042)). Cette hauteur a été choisie pour déceler plus facilement le début de la transition.

Il n'y a aucune modification de l'aspect des pics ($h k l$) entre 295 et 200°K. A partir de

190°K et jusqu'à 170°K nous observons (cf. Fig. 4a et 4b):

—une légère diminution du maximum d'intensité

—une augmentation de la largeur mesurée à la hauteur $I_0/2$, ce qui se traduit notamment sur les diagrammes par une moins bonne séparation des pics correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Cet élargissement, à une température donnée, est proportionnel à la quantité $(h^2 - k^2)$ pour l constant, et décroît quand l augmente, lorsque $(h^2 - k^2)$ est constant. Il est donc probable que dans cet intervalle de température la maille est orthorhombique pseudoquadratique.³

Au-dessous de 170°K environ, les pics ($h k l$) sont dédoublés; la maille est orthorhombique. L'évolution du profil des pics ($h k l$) et ($k h l$) montre que:

³ En effet si l'on considère une maille telle que $a = a_0$ et $b = a_0 + \varepsilon$ (avec ε très petit devant a_0) l'élargissement $\Delta\theta$ d'un pic ($h k l$) peut se mettre sous la forme $\Delta\theta = ((h^2 - k^2)\varepsilon\lambda^2)/(2\alpha_0^2 \sin 2\theta)$. Cette relation montre en outre que pour $(h^2 - k^2)$ constant, $\Delta\theta$ croît avec $1/\sin 2\theta$ c'est-à-dire avec $1/l$.

—le dédoublement du pic ($h k l$) s'accompagne d'un élargissement dissymétrique considérable des nouveaux pics ($h k l$) et ($k h l$) (cf. Fig. 4a: $T = 150^\circ\text{K}$).

—il subsiste un pic correspondant à un "résidu" de la structure quadratique (cf. Fig. 4a). Lorsque la température s'abaisse, ce "pic" s'élargit de plus en plus, puis disparaît, ce qui a pour effet d'augmenter le fond continu entre les pics ($h k l$) et ($k h l$).

IV. Interprétation des Résultats Expérimentaux

La structure de l'oxyde Pb_3O_4 a récemment été déterminée au laboratoire par l'un d'entre nous à 295°K (6) et à 5°K (7) par diffraction des neutrons.

A 295°K le groupe spatial de Pb_3O_4 est $P4_2/mbc$ (Groupe ponctuel de symétrie: $4/mmm$). A 5°K le groupe serait $Pbam$ (7) (groupe ponctuel de symétrie mmm). La maille serait ainsi centrosymétrique dans les deux cas. Certaines liaisons $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}$ un peu trop courtes à 295°K ont à 5°K une

TABLEAU III

TABLEAU RÉCAPITULATIF DE L'ÉVOLUTION STRUCTURALE PROPOSÉE POUR L'OXYDE Pb_3O_4 À BASSE TEMPÉRATURE: LA LIMITE (a) CORRESPOND À UN TAUX DE DÉFORMATION DE 1%

Phases	Phase prototype paraélectrique	Phase pyroélectrique		Phase paraélectrique
		Phase prototype paraélastique	Phase ferroélastique	
				(a)
Maille	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique pseudoquadratique	Orthorhombique
Groupe ponctuel de symétrie	$4/mmm$ centrosymétrique	$4mm$ non centrosymétrique	$mm2$ non centrosymétrique	mmm centrosymétrique (7)
T (°K)		225	195	150
				5

longueur en accord avec celles existant dans les autres oxydes de plomb (7).

D'autre part, Izvozchikov et coll. (8) ont fait des mesures de courant pyroélectrique sur une poudre de Pb_3O_4 et observé un pic entre 220 et 160°K. Le maximum se situe vers 195°K.

A partir des résultats d'Izvozchikov et de ceux décrits dans ce mémoire nous proposons l'interprétation suivante des différentes modifications structurales observées.

Entre 295 et 225°K (T_A) la maille est centrosymétrique. Les coefficients de dilatation linéaire et volumique sont sensiblement constants et leurs valeurs sont tout à fait comparables à celles déterminées dans un travail précédent (9). La faible valeur de ces coefficients est due à la présence, dans la structure, de liaison $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}$ courtes, donc à caractère covalent partiel très marqué (9).

A 225°K nous observons une diminution des coefficients de dilatation linéaire et volumique. C'est aussi à cette température que prend naissance le courant pyroélectrique (8). Cette température peut donc être considérée comme la température de la transition paraélectrique \leftrightarrow pyroélectrique. A celle-ci est associée l'existence d'une maille non centrosymétrique et l'apparition d'une polarisation spontanée. Pour des raisons de symétrie le vecteur polarisation doit être parallèle à l'axe d'ordre 4, c'est-à-dire à l'axe cristallographique c .

La phase prototype (phase paraélectrique) a pour groupe ponctuel $4/mmm$ (centrosymétrique) (10); d'autre part, lors de la transition, il y a conservation du système quadratique. Ainsi, en utilisant la nomenclature introduite par Aizu (11),⁴ cette transition ne peut appartenir qu'à la variété ferroélectrique $4/mmm F 4mm$. Il existe pour la phase ferroélectrique deux états d'orientation énergétiquement équivalents mais de polarisation opposée; on passe d'un état d'orientation à l'autre par l'intermédiaire d'un

⁴ Dans la notation introduite par Aizu (11) la lettre F signifie ferroélectrique ou ferroélastique, le symbole placé à sa gauche représente le group ponctuel de symétrie de la phase prototype (paraélectrique ou paraélastique) et celui situé à sa droite le groupe ponctuel de symétrie de la phase ferroélectrique ou ferroélastique.

miroir parallèle au miroir m , perdu lors de la transition (11, 12). Au-dessous de 170°K la maille est orthorhombique. Les diagrammes de diffraction indiquent cependant une structure imparfaite. L'élargissement dissymétrique considérable de certains pics de diffraction nous conduit à envisager l'existence de déformations continues dans le cristal. Le gradient de température, inférieur à 1°K (3), ne peut en effet expliquer cet élargissement.

Ces résultats nous conduisent à émettre l'hypothèse d'une phase ferroélastique (11, 12). La transition entre les phases paraélastique et ferroélastique est alors caractérisée par la perte de l'axe de symétrie d'ordre 4. Celle-ci permet l'existence de deux états d'orientation possibles se correspondant par rotation de $\Pi/2$ autour d'un axe parallèle à l'axe 4 perdu lors de la transition (12). La maille orthorhombique n'est rigoureusement observable expérimentalement qu'au-dessous de 170°K. Cette température serait alors celle de la transition ferroélastique. Cependant nous avons vu qu'à partir de 195°K la maille est déjà orthorhombique (pseudoquadratique). Cette température doit donc être considérée comme étant celle de la transition ferroélastique, la phase ferroélastique n'étant nettement observable par diffraction des rayons X qu'à partir de 170°K.

La diffraction des neutrons conduit au groupe centrosymétrique mmm à 5°K (7). Nous avons vu que l'existence d'un courant pyroélectrique (8) et la présente étude montrent que le groupe ponctuel de symétrie de la phase paraélastique (entre 225 et 195°K environ) doit être $4mm$ non centrosymétrique. Le groupe ponctuel à 5°K mmm n'étant pas un sous-groupe du groupe ponctuel $4mm$, il ne peut exister de transition ferroélastique entre les deux phases correspondantes. La transition ferroélastique ne peut donc correspondre qu'à la variété $4mm F mm2$ selon la nomenclature introduite par Aizu (11). On peut alors envisager que les accidents observés sur les courbes de dilatation (T_C et T_D) correspondent au passage du groupe ponctuel $mm2$ au groupe ponctuel mmm .

Il faut signaler que le caractère ferroélastique de la phase orthorhombique ne sera définitivement établi que lorsque le passage

d'un état d'orientation à l'autre par action d'une contrainte temporaire aura été réalisé. Une telle expérience est en cours d'étude. Il faut cependant noter que ce résultat ne doit être possible qu'entre 195 et 165°K environ; en effet au dessous de cette dernière température la déformation de la maille par rapport à celle de la phase prototype paraélastique devient très importante (supérieure à 1%). Elle est de 1,2% à 164°K, 4% à 130°K et 7,4% à 30°K. Alors le passage d'un domaine à l'autre n'est pas possible sans destruction de la cohésion du cristal (12).

On peut noter enfin que les transitions ferroélectrique et ferroélastique observées sont totalement découplées. Elles correspondent à la perte d'éléments de symétrie différents (12) et n'apparaissent pas à la même température.

Il est extrêmement probable que ces transitions sont liées à l'existence de liaisons $Pb^{II}-O$ "trop courtes" (2,21 Å) à caractère covalent partiel très marqué, dans la phase prototype; or à 5 K ces liaisons valent 2,29 Å environ. Les deux structures sont en effet essentiellement différenciées par ce changement de liaisons (6, 7).

Ainsi la diminution de l'agitation thermique avec la température provoque des déplacements atomiques, d'abord faibles, qui engendrent successivement les transitions ferroélectrique et ferroélastique, puis, beaucoup plus important à partir de 170°K, ce qui permet aux liaisons $Pb^{II}-O$ d'avoir une longueur en accord avec celle des autres oxydes. On remarque aussi qu'au dessous du pic de dilatation volumique (140°K), α_v a une valeur en accord avec celle trouvée pour les autres oxydes (9). Ce sont probablement ces importants déplacements atomiques qui pro-

voquent le passage du groupe ponctuel $mm2$ (non centrosymétrique) au groupe mmm (centrosymétrique) vers 150°K.

En conclusion, la structure "anormale" de Pb_3O_4 à température ambiante se réorganise à partir de 225°K environ. Cette réorganisation prend fin vers 150°K. Ceci est à rapprocher de la "bosse" observée, entre 150 et 225°K, sur la courbe de chaleur spécifique de Pb_3O_4 déterminée au laboratoire (13).

Remerciements

Nous remercions Monsieur Jean-Claude Toledano (C.N.E.T. Bagnoux) pour des discussions fructueuses concernant la ferroélasticité.

Bibliographie

1. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *C. R. Acad. Sci. Paris Série C* **275**, 211 (1972).
2. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C* **280**, 17 (1975).
3. G. CALVARIN, J. F. BERAR, F. MIRSKI, ET D. WEIGEL, Comm. 3ème Colloque International sur les Méthodes d'Analyse par Rayonnements X, Nice (1974).
4. G. CALVARIN, J. F. BERAR, F. MIRSKI, ET D. WEIGEL, *Rev. Sci. Instrument*, à paraître.
5. J. F. BERAR, Thèse 3ème Cycle, Paris (1974).
6. J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.*, **13**, 252 (1975).
7. J. R. GAVARRI, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.*, **14**, 91 (1975).
8. V. A. IZVOZCHIKOV, V. A. BORDOVSKII, ET S. A. POTACHOV, *Phys. Status Solidi (a)* **15**, K 113 (1973).
9. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Chim. Phys.* **69**, 1711 (1972).
10. D. WEIGEL, "Cristallographie et structure des solides," Masson, Paris (1972).
11. K. AIZU, *J. Phys. Soc. Jap.* **27**, 2 (1969).
12. J. C. TOLEDANO, *Ann. Télécommunications* **29**, 249 (1974).
13. J. F. BERAR, Rapport de D.E.A., Paris (1972).