

Oxydes de plomb. IV. Evolution structurale de l'oxyde Pb_3O_4 entre 240 et 5°K et mécanisme de la transition

JEAN RAYMOND GAVARRI ET DOMINIQUE WEIGEL

Equipe de recherche associée au C.N.R.S. n° 456, Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92 290, Châtenay-Malabry, France

ET A. W. HEWAT

Institut Max von Laue-Paul Langevin, Avenue des Martyrs, 38 042, Grenoble Cedex, France

Received July 13, 1977

La transition structurale de l'oxyde Pb_3O_4 a été étudiée à l'aide d'une technique de diffraction de neutrons sur échantillon polycristallin permettant d'obtenir un très grand nombre de données jusqu'à un angle de $160^\circ 2\theta$ de diffraction. Les paramètres cristallographiques sont affinés au moyen d'un programme d'affinement traitant les données du profil de diffraction. Au cours de la transition, les distances $Pb^{IV}-O$ et $Pb^{II}-O$ ne sont pas modifiées et certaines distances $Pb^{II}-Pb^{II}$ restent constantes. Un mécanisme reposant sur le blocage de ces distances $Pb^{II}-Pb^{II}$ est proposé pour rendre compte du changement de symétrie à $170^\circ K$.

The Pb_3O_4 structural transition has been studied by powder neutron diffraction technics giving numerous data to a diffraction angle of $160^\circ 2\theta$. The crystallographic parameters are refined by means of a profile refinement program. During the transition, $Pb^{IV}-O$ and $Pb^{II}-O$ bonds are not changed and some $Pb^{II}-Pb^{II}$ distances remain constant. A mechanism established from some $Pb^{II}-Pb^{II}$ repulsive interactions is proposed to account for the symmetry change at $170^\circ K$.

I. Introduction

La transition cristallographique de l'oxyde Pb_3O_4 à $170^\circ K$ a fait l'objet de divers travaux par diffraction de rayons X et de neutrons (1-5). Les études (1, 2) réalisées par diffraction de rayons X sur des échantillons polycristallins ont déjà caractérisé avec précision l'évolution des paramètres de la maille et du profil des raies de diffraction (hkl) en fonction de la température. Au dessus de $200^\circ K$ la maille est quadratique mais les raies de diffraction (hkl) avec $h \neq k$ ont un élargissement résiduel systématique qui est fonction de la durée et de

la température d'oxydation du produit sous la pression atmosphérique: lorsque cette température augmente, l'élargissement diminue irréversiblement (6). Entre 200 et $170^\circ K$ environ, les raies (hkl) avec $h \neq k$ s'élargissent davantage: au-dessous de $170^\circ K$ la maille est nettement orthorhombique, les raies (hkl) et (khl) étant séparées. Ceci se traduit par une dilatation volumique $\alpha_v = (1/V) \cdot (dV/dT)$ plus faible entre 200 et $170^\circ K$ avec une grande variation $d\alpha_v/dT$ aux environs de $170^\circ K$ (5).

La diffraction des neutrons (3, 4) a précisé les valeurs de certaines distances inter-

atomiques à 295 et à 5°K. Toutefois, étant donné le grand nombre de paramètres recherchés, les résultats structuraux ainsi obtenus ne permettent pas de définir l'évolution des positions atomiques, au passage de la transition: peut-on en effet expliquer ce changement de structure par un déplacement "brutal" de certains atomes ou par le changement d'un mode vibratoire à une température donnée?

Des études vibrationnelles (7) ont en effet mis en évidence la diminution brutale de l'intensité de diffusion Raman relative à certains modes de vibration à 225°K. D'autre part, un courant pyroélectrique a été mesuré par les auteurs (8) vers 190°K, ce qui impliquerait le passage à une structure non centrosymétrique.

Le dispositif de diffraction ($D1_A$) du réacteur à haut flux de neutrons de Grenoble (9) a été mis à contribution afin de tenter de répondre à cette question. Son haut pouvoir de résolution permet de réaliser des diagrammes de diffraction d'échantillons polycristallins ayant un très grand nombre de données. Enfin, un programme d'affinement (10, 11) très élaboré a permis l'exploitation systématique de diagrammes complexes à diverses températures.

II. Conditions expérimentales

II.1. Diffractomètre

Le diffractomètre $D1_A$ de l'Institut Laue Langevin (9), spécialement conçu pour l'étude d'échantillons polycristallins, permet l'enregistrement de raies de diffraction jusqu'à un angle 2θ de 160°, angle maximum imposé par la géométrie de l'appareillage. L'élargissement instrumental peut être défini à partir d'une fonction $H(\theta)$ telle que:

$$H^2(\theta) = U \times \text{tg}^2\theta + V \times \text{tg}\theta + W \quad (1)$$

où U , V et W sont des paramètres liés à la géométrie de la diffraction, θ est l'angle de Bragg, et $H(\theta)$ la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

Un cristal monochromateur sélectionne un faisceau monochromatique de neutrons à partir d'un faisceau principal canalisé par un guide de neutrons:¹ l'angle entre les deux faisceaux est d'environ 120°.

La fonction $H(\theta)$ présente un minimum à un angle d'environ 120° 2θ : il est possible d'obtenir jusque'à 160° 2θ des intensités de raies significatives grâce aux valeurs constantes des longueurs de diffusion du plomb $b_{\text{Pb}} = 0.96 \times 10^{-12}$ cm et de l'oxygène $b_{\text{O}} = 0.58 \times 10^{-12}$ cm.²

Le système de détection est constitué de 6 compteurs décalés de 6 degrés qui enregistrent simultanément les neutrons diffractés par l'échantillon. Des fentes antidivergentes sont disposées à l'entrée de chaque compteur. Pour une précision statistique de comptage donnée, le temps d'expérience est donc considérablement diminué. Un programme de calcul adapté à l'appareillage permet la sommation des données, transmises par chaque compteur, à l'ordinateur.

II.2. Echantillon

L'échantillon est un produit Merck polycristallin, recuit pendant un mois à 540°C sous la pression de l'atmosphère. Un contrôle par diffraction de rayons X effectué avant et après le recuit a confirmé l'affinement important des raies ($h k l$) avec $h \neq k$. Un contrôle intermédiaire réalisé au bout de 10 jours a montré que les largeurs de raies ($h k l$) avec $h \neq k$ diminuent très peu quand on prolonge le traitement thermique au-delà de ce temps de recuit et que ces raies ($h k l$) restent élargies par rapport aux autres raies de diffraction ($h h l$) et (00 l).

Le produit cristallin ainsi obtenu est disposé dans un porte-échantillon cylindrique de vanadium³ de 16 mm de diamètre et de 5 cm

¹ Dispositif utilisant la réflexion totale des neutrons.

² Ce qui ne peut être réalisé par diffraction des rayons X.

³ Le vanadium absorbe très peu les neutrons qui sont par contre très absorbés par le cadmium.

de hauteur utile. Le porte-échantillon est ensuite placé dans la queue d'un cryostat à hélium liquide⁴ permettant d'atteindre des températures de 1.5°K. La température de l'échantillon est contrôlée en permanence par enregistrement graphique.

Le centrage précis de l'échantillon sur le goniomètre est alors assuré par le repérage photographique d'une bague de cadmium³ absorbant une partie du faisceau incident de neutrons et assujettie au porte-échantillon avant sa mise en place dans le cryostat.

II.3. Profils de diffraction

L'enregistrement des diagrammes est réalisé avec un pas de comptage de 0.05 degré 2θ , assurant ainsi une bonne définition du profil de diffraction pour une longueur d'onde $\lambda = 1.384$ Å. Cinq diagrammes à cinq températures différentes sont enregistrés entre $9^\circ 2\theta$ et $156^\circ 2\theta$; à $T = 240, 200$ et $180^\circ K$ le compteur moniteur affiche 10 000 coups, à $T = 140^\circ K$ il affiche 5000 coups et à $T = 5^\circ K$, 7000 coups.

Chacun de ces profils de diffraction est défini par plus de 3000 mesures: plus de 100 raies de diffraction séparées sont observables ainsi que de nombreux groupes de raies ($h k l$) non séparées. La détermination du fond continu a nécessité d'une part pour chaque température le tracé des cinq diagrammes de diffraction, et d'autre part la connaissance préalable de la position θ et des intensités I_{hkl} approximatives de toutes les raies ($h k l$): en effet le chevauchement des raies aux grands angles rend difficile l'appréciation du fond continu. 18 intensités ont été sélectionnées dans tout le domaine angulaire pour définir le fond continu avec une bonne précision relative: une évolution régulière de ces valeurs en fonction de T est d'ailleurs observée.

⁴ Ce cryostat a été fourni par le service de cryogénie de l'I.L.L.: la grande fiabilité de cet appareillage sera confirmée par l'accord entre les présents résultats et ceux obtenus antérieurement par diffraction très précise des rayons X au Laboratoire de Chimie/Physique du Solide de l'Ecole Centrale.

III. Programme d'affinement

III.1. Rappels des principes du calcul

La méthode de calcul repose sur l'adaptation au profil expérimental de diffraction d'un profil reconstitué à partir d'une sommation de profils "gaussiens" de raies de diffraction ($h k l$) (10, 11).

Chaque raie est définie à partir de la position de son maximum (angle de Bragg θ_{hkl}), de sa hauteur et de sa largeur à mi-hauteur $H(\theta)$ définie à partir de 3 paramètres U , V et W (voir l'annexe I). Le calcul est réalisé en deux étapes: la première consiste à associer à chaque point y^{obs} du profil observé une ou plusieurs raies ($h k l$) dont la présence concourt à déterminer ce profil; la deuxième consiste à affiner les paramètres par une méthode de moindres carrés en utilisant les données ainsi préparées par le premier programme.

Une correction du zéro (Z) du goniomètre est calculée par affinement. Un paramètre permet de tenir compte de la forme asymétrique des raies aux faibles angles 2θ . Le paramètre d'échelle S adapte les profils observés et calculés à chaque cycle d'affinement.

L'affinement des paramètres de la maille cristalline permet soit le calcul précis de ces paramètres si la longueur d'onde est déterminée avec précision, soit un calcul relatif de ces paramètres si la longueur d'onde introduite comme donnée dans le programme est inexacte.

Les facteurs de structure F_{hkl} sont calculés à l'aide des opérations caractéristiques du groupe spatial de symétrie choisi, qui sont introduites dans les données du programme sous forme de tableaux.

Le programme permet enfin le calcul des facteurs d'agitation thermique anisotrope (β_{ij}).

Les paramètres β_{ij} sont reliés aux amplitudes de vibration anisotropes par les relations: $\beta_{ij} = \frac{1}{2} \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^* \cdot B_{ij}$ où les vecteurs \mathbf{a}_i^* sont les vecteurs définissant la maille réciproque et où les paramètres $B_{ij} = 8\pi^2 \langle \Delta X_{ij}^2 \rangle$ s'expriment à partir des composantes du

tenseur représentant l'ellipsoïde de vibration thermique de l'atome.

III.2. Symétrie et élargissement des raies de diffraction

La diffraction des rayons X permet de distinguer trois types d'élargissement des raies de diffraction: $(00l)$, $(h k l)$ avec $h \neq k$ et $(h h l)$.

L'étude systématique de ces élargissements [5, 6] montre que leur variation peut être représentée par une fonction du type:

$$\varepsilon(\theta) = \frac{1}{2} \frac{\Delta a \cdot \lambda^2}{a_0^3} \cdot \frac{|h^2 - k^2|}{\sin 2\theta}$$

où Δa représente l'écart entre les paramètres a et b d'une maille orthorhombique "pseudo-quadratique", a_0 le paramètre moyen $(a + b)/2$, λ la longueur d'onde utilisée, θ l'angle de Bragg situant le maximum du pic de diffraction $(h k l)$. Pour cet échantillon, Δa est de l'ordre de $8.6 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ à la température ambiante.

L'existence d'une distorsion due à des défauts structuraux répartis périodiquement (surstructure) conduirait à des élargissements de raies $(h k l)$ du même ordre de grandeur quels que soient h et k , correspondant à la présence de satellites symétriques par rapport au pic principal $(l2)$. L'exploitation de ces expériences a été faite en considérant une "symétrie moyenne" de type orthorhombique traduisant la déformation observée du réseau.

Soit \mathbf{r}_{hkl}^* un vecteur du réseau réciproque associé au réseau orthorhombique $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ direct, on peut définir l'écart à la symétrie quadratique par l'expression:

$$\varepsilon_{hkl} = \|\mathbf{r}_{hkl}^*\| - \|\mathbf{r}_{khl}^*\| \text{ dont on déduit: } \varepsilon_{hhl} = 0.$$

Pour $h \neq k$, ε_{hkl} est la cause de l'élargissement observé $\varepsilon(\theta)$. A 300°K , les raies $(h k l)$ et $(k h l)$ n'étant pas séparées, il existe nécessairement une certaine distribution d'écarts ε_{hkl} définissant un écart moyen $\langle \varepsilon_{hkl} \rangle$, donc une distribution de "gaussiennes" constituant le profil d'une raie de diffraction $(h k l)$ avec $h \neq k$ et définissant un écart moyen à la symétrie quadratique.

Afin de rendre compte de cet écart à la symétrie quadratique, il a été nécessaire de définir une maille orthorhombique moyenne et d'introduire un groupe spatial de symétrie approprié.

III.3. Paramètres affinés

Le groupe spatial $Pbam (D_{2h}^9)$ sous-groupe centrosymétrique du groupe $P4_2/mbc (D_{4h}^{13})$ a été utilisé pour représenter la symétrie à toutes les températures. Les paramètres recherchés sont: les paramètres a , b et c de la maille orthorhombique moyenne, le paramètre d'échelle S , le paramètre d'asymétrie, la correction de zéro Z , les paramètres U et W^5 décrivant la fonction $H(\theta)$, les douze paramètres de position des 6 atomes indépendants, les 26 paramètres B_{ij} .

Le nombre de ces paramètres étant très grand (46) il a été indispensable de limiter ce nombre au début des calculs en tenant compte de la pseudo-symétrie quadratique. L'utilisation d'une maille orthorhombique conduit à un profil défini par plus de 800 raies $(h k l)$ séparées ou non, pour la longueur d'onde $\lambda = 1.384 \text{ \AA}$.

Le premier programme permet d'identifier chaque raie $(h k l)$ dans le profil expérimental: les paramètres a , b , c , Z , U , W et λ doivent être préalablement déterminés. Avec le second programme, il est nécessaire d'affiner d'abord les paramètres liés au profil puis de réintroduire ces valeurs affinées dans le premier programme afin d'obtenir une identification des raies plus précise. L'affinement des paramètres de position atomique et d'agitation thermique est ensuite réalisé quand la préparation des données est aussi exacte que possible. On recherche dans un premier temps les paramètres d'agitation thermique isotrope pour chaque atome.

En exécutant plusieurs cycles de calcul, un optimum des facteurs d'écart R_1 , R_2 , R_3 est

⁵ Une relation entre U et V est introduite en exprimant que le minimum de $H(\theta)$ est obtenu pour $\theta = 60^\circ$ d'où $V = -3.46 U$. Ces paramètres sont tels que $H(\theta)$ est exprimé en centième de degré 2θ .

atteint (voir l'annexe II). Lorsque l'affinement est considéré comme "stabilisé" pour un diagramme, on introduit les paramètres obtenus comme données de départ pour le diagramme suivant.

L'évolution de la structure est ainsi suivie par le calcul de petites transformations successives de 240 à 5°K. Les positions initiales ont été choisies proches de celles affinées antérieurement (3):

Atome ^a	Coordonnées (xyz)
Pb ^{IV} (f)	0, $\frac{1}{2}$, 0.250
Pb ^{II} (1) (g)	0.140, 1.160, 0
Pb ^{II} (2) (h)	0.160, 0.860, $\frac{1}{2}$
O ₁ (i)	0.670, 0.170, 0.250
O _{2A} (g)	0.090, 0.635, 0
O _{2c} (h)	0.130, 0.600, $\frac{1}{2}$

^a Positions de Wyckoff.

IV. Résultats

IV.1. Coordonnées atomiques

Le Tableau I rassemble les résultats. A $T = 240, 200$ et 180°K , les coordonnées des atomes sont voisines de celles trouvées antérieurement (3) à 295°K . Par contre à $T = 140$ et 5°K quelques modifications importantes sont observables: les paramètres x et y des atomes Pb^{II}(1) et Pb^{II}(2) diffèrent de ceux trouvés antérieurement (4). A 140 et à 5°K l'atome O₁ est fixé à la cote $z = 0.250$: par contre, aux températures supérieures, sa cote vaut $z = 0.240$ en moyenne et en fait il y a une forte corrélation entre cette cote et le paramètre B_{33} de O₁. On remarque d'autre part que les coordonnées x et y de cet atome évoluent très peu en fonction de T et sont telles que la direction Pb^{IV} → O₁ est toujours sensiblement parallèle à l'une des directions ($\mathbf{a} + \mathbf{b}$) ou ($\mathbf{a} - \mathbf{b}$), diagonales de la base (\mathbf{a} , \mathbf{b}) de la maille orthorhombique.

TABLEAU I
POSITIONS ATOMIQUES^a

Atome	Coordonnée affinée	T (°K)				
		240	200	180	140	5
Pb ^{IV}	z	0.2471 (9)	0.2464 (9)	0.2483 (9)	0.2495 (9)	0.2487
Pb ^{II} (1)	x	0.1411 (5)	0.1418 (5)	0.1424 (5)	0.1482 (5)	0.1540 (5)
	y	0.1610 (5)	0.1613 (5)	0.1604 (5)	0.1577 (5)	0.1534 (5)
Pb ^{II} (2)	x	0.1635 (5)	0.1632 (5)	0.1638 (5)	0.1665 (5)	0.1702 (5)
	y	0.8556 (5)	0.8559 (5)	0.8561 (5)	0.8609 (5)	0.8700 (5)
O ₁	x	0.6730 (8)	0.6720 (8)	0.6720 (8)	0.6718 (8)	0.6716 (8)
	y	0.1711 (8)	0.1721 (8)	0.1720 (8)	0.1723 (8)	0.1726 (8)
	z	0.239 ^b	0.242 ^b	0.242 ^b	0.2505 (9)	0.2500 (9)
O _{2c}	x	0.0923 (8)	0.0937 (8)	0.0943 (8)	0.0898 (8)	0.0923 (8)
	y	0.6373 (8)	0.6371 (8)	0.6361 (8)	0.6371 (8)	0.6410 (8)
O _{2A}	x	0.1333 (8)	0.1344 (8)	0.1352 (8)	0.1332 (8)	0.1294 (8)
	y	0.5970 (8)	0.5963 (8)	0.5960 (8)	0.5969 (8)	0.5989 (8)
R_1 (%) ^c		5.6	4.3	4.8	8.5	6.8
R_2 ^c		10.6	9.6	9.9	16.6	11.9
R_0		6.1	5.9	5.9	8.6	6.6

^a Entre parenthèses les écarts-types portant sur les derniers chiffres.

^b Lorsque la cote z de O₁ est fixée à 0.25 le résultat de l'affinement conduit à des facteurs R très voisins mais on observe alors un facteur B_{33} deux fois plus important.

^c Seuls R_1 et R_2 sont donnés dans ce tableau: R_3 est toujours supérieur de une unité environ à R_2 .

TABLEAU II
EVOLUTION DES PARAMÈTRES LIES AU PROFIL DE DIFFRACTION^a

	T (°K)				
	240	200	180	140	5
<i>a</i> (Å)	8.8189 (3)	8.8179 (2)	8.8193 (2)	8.9496 (2)	9.1305 (2)
<i>b</i> (Å)	8.8068 (2)	8.8032 (2)	8.8008 (2)	8.6638 (5)	8.4629 (3)
<i>c</i> (Å)	6.5636 (1)	6.5620 (1)	6.5618 (1)	6.5616 (2)	6.5677 (2)
<i>V</i> (Å ³)	509.77 (2)	509.38 (2)	509.31 (2)	508.77 (4)	507.49 (3)

^a Entre parenthèses, les écarts-types portant sur les derniers chiffres.

Les écarts-types calculés par le programme sont en moyenne de 5×10^{-4} pour les coordonnées *x* et *y* des atomes Pb^{II}, 8×10^{-4} pour la cote *z* de l'atome Pb^{IV}, 7 à 9×10^{-4} pour les coordonnées des atomes O₁ et O₂.

IV.2. Définition du profil de diffraction et de la maille cristalline

Le Tableau II donne les résultats de l'affinement des paramètres de la maille orthorhombique. L'évolution des paramètres *a*, *b* et *c* en fonction de la température confirme les résultats antérieurs obtenus par diffraction de rayons X (5). La Fig. 1 compare les valeurs du paramètre *c_N* obtenus par diffraction de neutrons, aux valeurs *c_{RX}* obtenues par diffraction de rayons X. Les écarts-types sur les paramètres *a* et *b* sont inférieurs à 3×10^{-4} Å en moyenne: l'écart-type sur *c* est de l'ordre de 1×10^{-4} Å. Le décalage systématique entre les deux ensembles de résultats provient probablement de l'incertitude sur la longueur d'onde $\lambda = 1.384$ Å.⁶

Le Tableau III donne les coefficients moyens de dilatation $\bar{\alpha}_a$, $\bar{\alpha}_b$, $\bar{\alpha}_c$, $\bar{\alpha}_a + \bar{\alpha}_b$ et $\bar{\alpha}_v$ ⁷ ainsi que les valeurs de la grandeur $\Delta = a - b$, en fonction de *T*. Entre 295 et 240°K les valeurs reportées dans ce tableau ont été obtenues par diffraction de rayons X (5). On observe une variation sensible de Δ entre 295

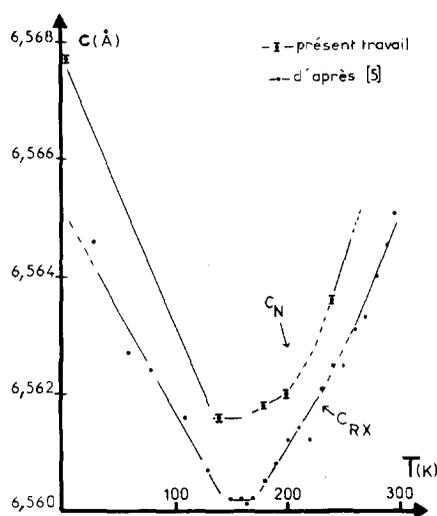


FIG. 1. Evolution du paramètre *c* de la maille en fonction de la température: *c_{RX}* d'après la diffraction de rayons X et *c_N* d'après la diffraction de neutrons.

et 240°K. En tenant compte de cette variation on constate un bon accord entre (5) et le présent travail.

L'affinement des paramètres *U* et *W* donne à 240, 200 et 180°K des valeurs sensiblement égales (avec environ *U* = 2400 et *W* = 6200): à 140°K *U* et *W* sont devenus plus faibles (*U* = 1800 *W* = 6100) et augmentent de nouveau à 5°K. Ces variations peuvent être dues à une variation du profil des raies lorsque

⁶ Une valeur $\lambda = 1.3837$ Å conduirait à un meilleur accord entre ces deux ensembles de résultats. Ce décalage peut être dû à un faible décentrage de l'échantillon que l'on peut évaluer à 1.5 mm.

⁷ $\bar{\alpha}_x = (1/\bar{X})(\Delta X/\Delta T)$ avec *X* successivement égal à *a*, *b*, *c*, *V*, et $\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$, $\Delta X = X_1 - X_2$, $\Delta T = T_1 - T_2$ où *T* est successivement égal à 240, 200, 180, 140 et 5°K.

TABLEAU III
DILATATION THERMIQUE^a

T (°K)	$\bar{\alpha}_a$	$\bar{\alpha}_b$	$\bar{\alpha}_c$	$\bar{\alpha}_a + \bar{\alpha}_b$	$\bar{\alpha}_v$	$\frac{\Delta}{\text{en } 10^{-3} \text{ \AA}}$
295 ^b	6.0 ^b (ou 2.4) ^c	6.0 ^b (ou 9.6) ^c	6.8 ^b	12.0 ^b	18.8 ^b	8.6
240	2.8	10.2	6.1	13.0	19.1	
200	-7.9	13.6	1.5	5.7	7.2	14.7
180	-366.6 ^d	392.2 ^d	0.76 ^d	25.6 ^d	26.3 ^d	18.5
140	-148.2	173.8	-6.9	25.6	18.7	285.8
5						667.6

^a Les coefficients α sont exprimés en 10^{-6} .

^b Les valeurs trouvées par diffraction de rayons X et reportées dans ce tableau ont été déterminées en supposant la maille rigoureusement quadratique.

^c Entre parenthèses figurent des valeurs obtenues à partir de la variation de Δ entre 295 et 240°K estimée d'après les largeurs de raies ($h k l$) avec $h \neq k$ mesurées sur les diagrammes de diffraction de rayons X à 295°K.

^d Valeurs sans signification physique précise étant donnée la transition à 170°K.

la structure évolue. On observe en effet à 5°K des raies de diffraction de rayons X ($h k l$) avec $h \neq k$ asymétriques: cette asymétrie est d'autant plus prononcée que a est différent de b . Le programme compenserait cet effet à travers la fonction "d'appareillage" $H(\theta)$.

L'affinement des paramètres Z révèle un décalage très régulier d'une expérience à l'autre du zéro du goniomètre: les valeurs de Z varient dans un domaine de 5 millièmes de degré 2θ seulement, l'écart type sur Z étant de 1.4 millième de degré 2θ . On observe une valeur moyenne de Z de 8.4×10^{-2} degré 2θ .

VI.3. Paramètres d'agitation thermique anisotrope

Une première série de calculs a conduit aux paramètres isotropes individuels d'agitation thermique. Puis, en imposant les conditions $\beta_{11} = \beta_{22}$ et $\beta_{12} = 0$ pour chaque atome, les calculs ont fourni des paramètres B_{ii} définissant une agitation quasi isotrope dans le plan (\mathbf{a} , \mathbf{b}) avec B_{33} très différent de B_{11} et B_{22} . Dans une étape ultérieure à $T = 140$ et 5°K les autres

paramètres B_{ij} (β_{ij}) ont été affinés. En particulier, pour l'atome O_1 (seul en position générale à être affecté de 6 paramètres B_{ij}) l'affinement des B_{ij} conduit à des valeurs dont la signification physique n'est pas établie. Par contre on constate toujours une forte corrélation entre B_{33} et la cote z de O_1 : en effet, à $T = 240, 200$, et 180°K, le programme stabilise O_1 dans deux positions symétriques équivalentes $z = 0.24$ et $z = 0.26$ avec une valeur B_{33} de l'ordre de 0.4 \AA^2 . Si l'on fixe O_1 dans le plan de cote $z = 0.25$, B_{33} devient égal à 0.75 \AA^2 , les facteurs R_1, R_2, R_3 restant pratiquement inchangés. Les calculs et les interprétations ultérieures seront donc élaborés en fixant O_1 à la cote $\frac{1}{4}$ ce qui revient en fait à imposer à O_1 les conditions de la symétrie quadratique du groupe $P4_2/m bc$.

Le Tableau IV représente l'évolution d'un facteur d'agitation thermique moyen défini à partir de la moyenne pondérée des facteurs B_{ii} seuls:

$$\langle B_{ii} \rangle = [B_{ii}(\text{Pb}^{IV}) + 2B_{ii}(\text{Pb}^{IV}) + 2B_{ii}(\text{O}_1) + 2B_{ii}(\text{O}_2)]/7.$$

TABLEAU IV

FACTEUR D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE MOYEN

T (°K)	$\langle B_{11} \rangle$	$\langle B_{22} \rangle$	$\langle B_{ab} \rangle$	$\langle B_{33} \rangle$
240	1.26	1.10	1.18	0.59
200	1.21	0.99	1.10	0.55
180	1.13	0.97	1.05	0.52
140	1.13	1.39	1.26	0.18
5	0.63	0.69	0.66	(-0.007) ^a

^a Valeur sans signification physique: $\langle B_{33} \rangle$ est alors nul ou très petit.

On observe ainsi que $B_{ab} = (\langle B_{11} \rangle + \langle B_{22} \rangle)/2$ est très supérieur à $\langle B_{33} \rangle$. Entre 240 et 5°K, $\langle B_{33} \rangle$ varie d'environ 0.6 Å², tandis que B_{ab} varie de 0.52 Å².

La Fig. 2 montre l'évolution des facteurs B_{ab} et $\langle B_{33} \rangle$: on remarque une "anomalie" pour les valeurs à 140°K de B_{ab} et $\langle B_{33} \rangle$. A 5°K une valeur résiduelle B_{ab} de 0.66 Å² est observée alors que $\langle B_{33} \rangle$ est nul. Ce résultat peut avoir plusieurs explications: ou bien il s'agit d'une agitation résiduelle fortement anisotrope dans le plan (a, b), ou bien les paramètres calculés mesurent en fait les déplacements statiques importants dans le plan (a, b) (si $B_{ab} = 0.66$ Å² ces déplacements sont de l'ordre de 0.13 Å à 5°K). Cette dernière hypothèse serait très vraisemblable compte-tenu du fait que les variations de $\langle B_{33} \rangle$ et B_{ab} entre 240 et 5°K sont comparables (0.6 et 0.52 Å²).

Une autre explication doit être envisagée; le

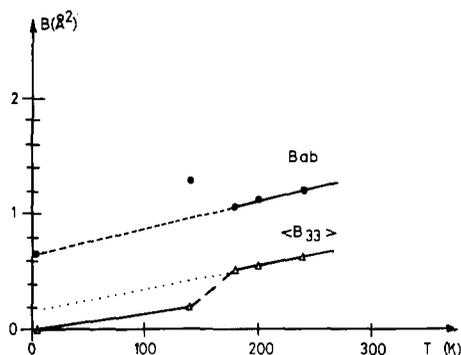


FIG. 2. Evolution des facteurs moyens d'agitation thermique anisotrope B_{ab} et $\langle B_{33} \rangle$.

programme ne peut rendre compte de certains élargissements des raies de diffraction: l'écart résiduel observé entre profil observé et profil calculé serait dû à cette impossibilité d'adapter au profil expérimental un profil construit à partir de "gaussiennes" uniformes. Dès lors, le calcul adapterait les intensités en jouant sur les paramètres B_{ij} . L'écart observé entre les facteurs R_2 et R_0 du Tableau I résulterait ainsi des élargissements expérimentaux n'ayant pas été pris en compte par le calcul.

IV.4. Distances interatomiques

Le Tableau V rassemble les distances interatomiques caractéristiques de cette structure. On remarque les faits suivants:

—les distances Pb^{IV}-O restent pratiquement constantes en fonction de la température; elles sont de deux types: 2.14 et 2.19 Å en moyenne.

—les distances Pb^{II}-O se répartissent en trois catégories qui évoluent très peu en fonction de T : des distances de 2.21 Å caractéristiques de liaisons rigides, des distances intermédiaires de 2.32 Å environ et des distances de 2.75 Å à 240°K se dédoublant en deux distances voisines 2.66 et 2.84 Å à 5°K.

—les distances Pb^{II}(1)-Pb^{II}(1) (ou Pb^{II}(2)-Pb^{II}(2)) entre atomes Pb^{II} en "contact" direct sont sensiblement constantes; par contre deux types de distances Pb^{II}(1)-Pb^{II}(2) nettement distinctes sont observées à 140 et 5°K (4.07 et 4.43 Å à $T = 5$ °K).

A 240°K, certaines distances peuvent être considérées comme égales: en effet, si la symétrie était celle du groupe $P4_2/m\ bc$, les distances Pb^{II}(1)-Pb^{II}(1) et Pb^{II}(2)-Pb^{II}(2) seraient strictement égales et il en serait de même pour Pb^{II}-O_{2A} et Pb^{II}-O_{2C}. Seule l'introduction dans le calcul d'un groupe de symétrie inférieure ($Pbam$) conduit à deux valeurs légèrement distinctes de ces distances.

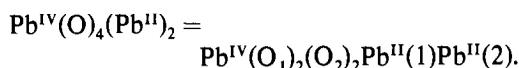
On peut donc caractériser la structure à partir d'un "motif quasi-rigide" constituant une colonne infinie dans la direction de l'axe c , dont les éléments de base sont un atome

TABLEAU V
DISTANCES INTERATOMIQUES CARACTÉRISTIQUES^a

Nature	T (°K)				
	240	200	180	140	5
$\text{Pb}^{\text{IV}}-\text{O}_1$	2.144 (10)	2.143 (10)	2.143 (10)	2.143 (10)	2.142 (10)
$\text{Pb}^{\text{IV}}-\text{O}_{2A}$	2.205 (5)	2.214 (5)	2.207 (5)	2.197 (5)	2.195 (5)
$\text{Pb}^{\text{IV}}-\text{O}_{2C}$	2.178 (5)	2.178 (5)	2.185 (5)	2.176 (5)	2.191 (5)
$\text{Pb}^{\text{II}}(1)-\text{O}_1$	2.23 (1)	2.23 (1)	2.23 (1)	2.22 (1)	2.21 (1)
$\text{Pb}^{\text{II}}(2)-\text{O}_1$	2.20 (1)	2.20 (1)	2.20 (1)	2.20 (1)	2.22 (1)
$\text{Pb}^{\text{II}}(1)-\text{O}_{2C}$	2.36 (2)	2.34 (2)	2.33 (2)	2.35 (2)	2.32 (2)
$\text{Pb}^{\text{II}}(2)-\text{O}_{2A}$	2.29 (2)	2.30 (2)	2.30 (2)	2.31 (2)	2.32 (2)
$\text{Pb}^{\text{II}}(1)-\text{O}_{2D}$	2.72 (2)	2.73 (2)	2.75 (2)	2.77 (2)	2.84 (2)
$\text{Pb}^{\text{II}}(2)-\text{O}_{2B}$	2.78 (2)	2.77 (2)	2.76 (2)	2.72 (2)	2.66 (2)
$\text{Pb}^{\text{II}}(1)-\text{Pb}^{\text{II}}(1)$	3.77 (1)	3.78 (1)	3.78 (1)	3.81 (1)	3.83 (1)
$\text{Pb}^{\text{II}}(2)-\text{Pb}^{\text{II}}(2)$	3.84 (1)	3.84 (1)	3.84 (1)	3.83 (1)	3.81 (1)
$\text{Pb}^{\text{II}}(1)-\text{Pb}^{\text{II}}(2)$	4.244 (6)	4.245 (6)	4.252 (6)	4.327 (6)	4.426 (6)
$\text{Pb}^{\text{II}}(1')-\text{Pb}^{\text{II}}(2')$	4.248 (6)	4.246 (6)	4.239 (6)	4.172 (6)	4.069 (6)

^a Entre parenthèses, les écarts-types portant sur les derniers chiffres.

$\text{Pb}^{\text{II}}(1)$, un atome $\text{Pb}^{\text{II}}(2)$, un atome Pb^{IV} , deux atomes O_1 , deux atomes O_2 (O_{2A} et O_{2C}) soit:

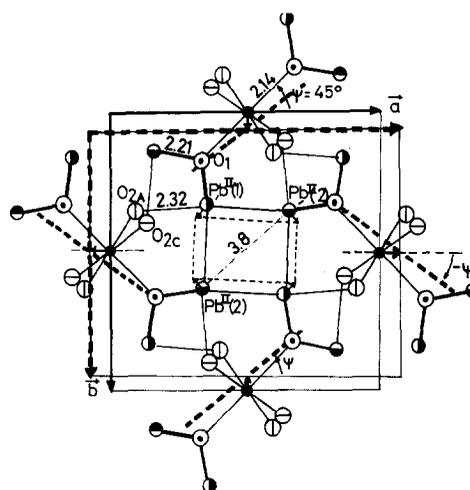


Chacune de ces colonnes est liée aux quatre colonnes voisines par des liaisons "moyennes" de type $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}$ (2.3 Å). La Fig. 3 représente la projection dans le plan (a, b) de ces colonnes ainsi liées entre elles.

Lorsque la maille devient orthorhombique, ces colonnes restent sensiblement "rigides", par contre les colonnes de tétraèdres constitués par des atomes Pb^{II} directement "en contact" se déforment: la base sensiblement carrée au-dessus de la transition devient rectangulaire au-dessous d'environ 170°K.

V. Interprétation des résultats

On peut exprimer le changement de structure du minium à l'aide de l'orientation relative des motifs $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{O}_2)_2$ (O_1)₂ (Pb^{II})₂. Soit ψ l'angle que fait la direction $\text{Pb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{O}_1$ avec le vecteur a du réseau: cet angle est tel que $\text{tg } \psi \simeq b/a$. Le changement de structure est donc caractérisé par les valeurs de $\Delta\psi = 45 - \psi$



Motifs $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{Pb}^{\text{II}})_2$ en projection sur le plan (a, b)

- $\text{Pb}^{\text{IV}}(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
- $\text{O}_1(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
- ⊙ $\text{Pb}^{\text{II}}(1)(0)$
- ⊖ $\text{O}_{2A}(0)$
- ⊙ $\text{Pb}^{\text{II}}(2)(\frac{1}{2})$
- ⊖ $\text{O}_{2C}(\frac{1}{2})$

----- Déformation à $T < 170\text{K}$

FIG. 3. Agencement des motifs $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{Pb}^{\text{II}})_2$ et relation entre la phase quadratique et la phase orthorhombique. En traits pointillés: la maille orthorhombique (dont les paramètres a et b ont été "dilatés" et "contractés" pour plus de clarté); les nouvelles directions $\text{Pb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{O}_1$; la configuration rectangulaire $P_1P_2P'_1P'_2$.

représentées dans le Tableau VI en fonction de $\Delta = a - b$. Si on repère chaque colonne de motifs par son angle ψ , on constate que $\Delta\psi$ augmente quand $\Delta = a - b$ augmente. En d'autres termes, lorsque T diminue, les colonnes tendent à aligner leur grande dimension vers la direction du vecteur \mathbf{a} , ce qui correspond à l'augmentation de a et à la diminution de b .

Ce mouvement d'ensemble était prévisible: en effet les colonnes sont reliées entre elles dans le plan (\mathbf{a} , \mathbf{b}) par des liaisons $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}_2$ de 2.3 Å qui sont seules à assurer la cohésion entre chaînes. Une orientation $\Delta\psi$ d'un motif induit nécessairement une désorientation analogue des motifs voisins du fait de ces liaisons "souples" que l'on appellera désormais "ressorts" $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}_2$ (2.3 Å). Si l'on fixe ψ à une valeur différente de 45°, l'occupation spatiale des atomes est donc modifiée: la Fig. 3 illustre la déformation qui en résulte "pour rétablir l'équilibre".

Il reste à expliquer la cause de la transition à 170°K. Pour cela il faut considérer simultanément le cortège atomique constitué de motifs "quasi rigides" liés par des "ressorts" et les interactions répulsives dues aux atomes Pb^{II} directement en contact. La Fig. 4 donne une image des diverses interactions entrant en jeu: les liaisons $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}_2$ sont représentées par des "ressorts", les interactions $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{Pb}^{\text{II}}$ par des systèmes de "ressorts répulsifs" limitant les distances $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{Pb}^{\text{II}}$ à une valeur inférieure limite.

TABLEAU VI

MAILLE ORTHORHOMBIQUE ET ORIENTATION DES MOTIFS STRUCTURAUX

T (°K)	Δ (10^{-3} Å)	$45 - \psi$ (degrés)
295	8.6 ^a	0.028 ^a
240	12.1	0.040
200	14.7	0.049
180	18.5	0.060
140	285.8	0.928
5	667.6	2.176

^a Valeur estimée d'après la diffraction des rayons X.

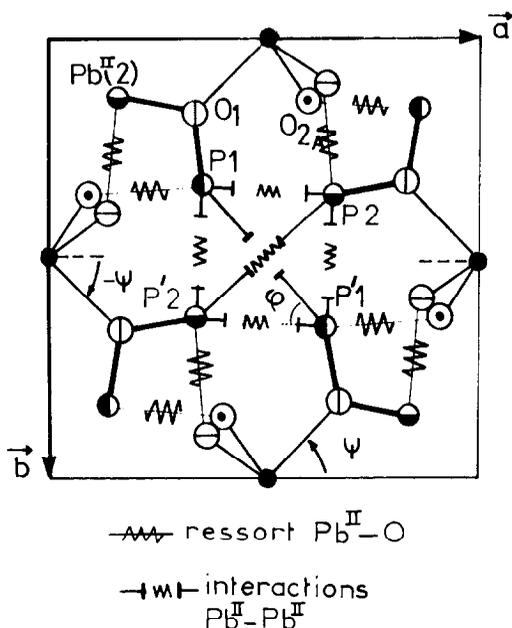
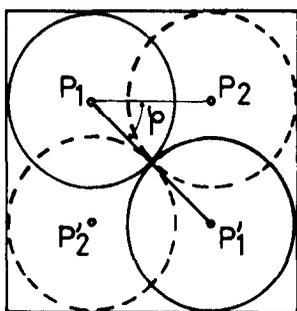


FIG. 4. Représentation mécanique de la structure en projection sur le plan (\mathbf{a} , \mathbf{b}).

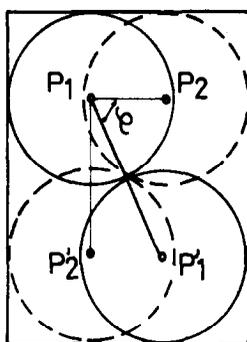
Lorsque la température diminue, la contraction globale de la structure (et essentiellement des liaisons $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}_2$) rapproche les atomes Pb^{II} en vis-à-vis. A partir d'une certaine température, la diminution des distances $\text{Pb}^{\text{II}}(1)-\text{Pb}^{\text{II}}(1)$ n'est plus possible: tout se passe comme si deux sphères rigides entraient en contact. Dès lors, la contraction des distances entre les motifs ainsi liés entre eux, va imposer une déformation des colonnes "creuses"⁸ matérialisées par leur base carrée ($P_1P_2P'_1P'_2$) en projection sur le plan (\mathbf{a} , \mathbf{b}), tendant à diminuer le volume de ces colonnes. Soit $V_+ = \frac{1}{2}c \cdot u^2 \sin 2\phi$ avec $u = P_1P'_1$, le volume qu'occupe une colonne dans une maille (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}). Les notations sont définies dans les Figs. 4 et 5.

Le nouvel équilibre qui s'établit est défini par une configuration permettant le mouvement "libre" des motifs structuraux liés entre eux. Puisque le volume V_+ doit diminuer et que $u = P_1P'_1$ doit rester constant, l'angle ϕ varie

⁸ A l'intérieur de ces colonnes "creuses" se trouvent en fait les paires d'électrons non liés des atomes Pb^{II} (13).

Symétrie quadratique $T > 170\text{ K}$

$$\varphi = 45^\circ$$



Symétrie orthorhombique

$$T < 170\text{ K}$$

$$\varphi \neq 45^\circ$$

FIG. 5. Changement de symétrie par déplacement relatif de sphères rigides en contact direct $P_1 = Pb^{II}(1)$, $P'_1 = Pb^{II}(1')$ (cote 0 par exemple); $P_2 = Pb^{II}(2)$, $P'_2 = Pb^{II}(2')$ (cote $\frac{1}{2}$); $P_1P'_1 = P_2P'_2 = u$ et $V_+ = \frac{1}{2}cu^2\sin 2\phi$; où ϕ est la projection sur le plan (a, b) de l'angle $(P_1P'_1, P_1P_2)$.

forcément à partir de 45° , valeur de ϕ pour laquelle $\sin 2\phi$ est maximum. Cette variation est "sans contrainte" tant que les forces de répulsion entre P_1 et P_2 ne s'opposent pas à la contraction. A $T > 170^\circ\text{K}$ la symétrie peut être considérée comme quadratique et $\psi = \phi = 45^\circ$; à $T < 170^\circ\text{K}$ par contre, la symétrie devient nécessairement orthorhombique avec ψ et ϕ différents de 45° (voir Figs. 4 et 5).

Il est donc possible d'interpréter qualitativement à partir de ces considérations l'évolution

des paramètres a , b , V , α_a , α_b , et α_V en fonction de T . La Fig. 6 donne un schéma de l'évolution de α_V obtenu en utilisant (5) notamment: quatre domaines (I), (II), (III), (IV) sont définis en fonction de la température. Au dessous de 200°K environ, il y a augmentation importante du potentiel d'interaction entre les ions Pb^{II} en vis-à-vis et distants d'environ 3.8 \AA ; l'expérience montre qu'entre 200 et 170°K (I) le coefficient α_V est plus faible: la contraction volumique est "génée" et c'est d'ailleurs dans ce domaine de température qu'un courant pyroélectrique a été mesuré (8): cet effet est nécessairement associé à la perte de centre de symétrie que les calculs n'ont pu mettre en évidence. A 170°K (II), le "blocage" des distances $Pb^{II}(1)-Pb^{II}(1)$ est total et le cortège atomique n'a pas d'autre possibilité d'évoluer que par une déformation des colonnes "creuses" de Pb^{II} en contact direct, diminuant le volume V_+ par le passage de la symétrie quadratique à la symétrie orthorhombique.

A partir de cette température, trois

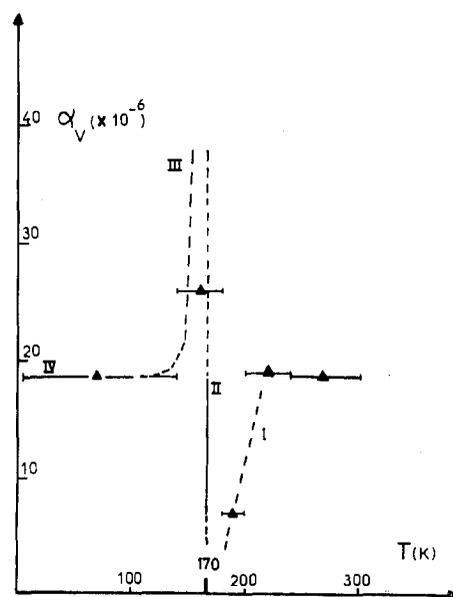


FIG. 6. Evolution du coefficient de dilatation volumique α_V et domaines (I), (II), (III), (IV): (I): "freinage", (II): "saut", (III): "relaxation", (IV): contraction "normale".

mécanismes peuvent entrer simultanément en jeu:

(i) la "relaxation des contraintes" dues au blocage de la contraction qui s'étaient accumulées entre 200 et 170°K.

(ii) l'allongement des distances $u = P_1P'_1 = P_2P'_2$ correspondant à la diminution des interactions répulsives, et qui peut s'effectuer sans modifier la dilatation globale de la structure.

(iii) le déplacement des motifs structuraux laissant constantes les distances u et diminuant le volume V_+ .

Ainsi la transformation structurale est d'abord "brutale": on observe entre 170 et 165°K environ une très grande variation du coefficient α_v qui pourrait être liée à la valeur anormalement élevée de B_{ab} à 140°K. Entre 165 et 140°K (domaine (III)) le coefficient α'_v diminue de manière progressive pour rester sensiblement constant au-dessous de 140°K avec une valeur voisine de celle observée au dessus de 200°K (IV): $\alpha'_v = 19 \times 10^{-6}$ d'après le tableau III. Tout se passe donc comme si la dilatation avait retrouvé son évolution "normale" observée au-dessus de 200°K.

De plus, l'évolution des coefficients α_a, α_b et de $\Delta = a - b$ au dessus de 200°K (Tableau III) peut être expliquée. L'existence à 300°K de zones orthorhombiques "variables" est nécessairement liée à la déformation continue des "colonnes" ($P_1P_2P'_1P'_2$) dont la base déformée est définie par un angle ϕ très voisin de 45°. Une diminution de température ne peut qu'augmenter l'écart $\Delta\phi$ pour des raisons préfigurant celles qui provoquent la transition. L'écart $\Delta = a - b$ doit donc nécessairement augmenter quand T diminue et ceci dès 300°K ainsi que le montre l'expérience. Inversement, l'écart à la symétrie quadratique (mesuré par $\Delta = a - b$ ou $\Delta\psi$ ou $\Delta\phi$) ne peut que diminuer quand T augmente.

Enfin, la nature élastique de la transition et l'existence de deux possibilités équivalentes pour les motifs de se réarranger (rotation $+\Delta\psi$ ou $-\Delta\psi$) impliquent nécessairement la présence de zones orthorhombiques caractérisées

par des directions d'axes a orthogonales (en "quadrature"): le passage d'une zone à l'autre se fait de manière continue, les zones transitoires étant conditionnées par les seules contraintes élastiques. La coexistence de zones orthorhombiques et de zones quadratiques en faible proportion observée à 5°K par diffraction des rayons X peut ainsi s'expliquer en considérant les zones quadratiques comme des zones transitoires particulières n'ayant pu se transformer du fait de contraintes imposées par des zones orthorhombiques voisines "en quadrature".

Il est donc vraisemblable que la majeure partie de la valeur du paramètre "d'agitation thermique" B_{ab} (de l'ordre de 0.66 Å²) calculé à 5°K traduit le désordre de position atomique dû à la déformation élastique induite par les zones d'orientation (a) différentes. L'analyse des profils de raies de diffraction de rayons X à 5°K devrait permettre ultérieurement de préciser la configuration de ces zones "en quadrature" et des zones, ou parois de transition, qui les séparent.

VII. Conclusion

La transition cristallographique du minium Pb_3O_4 peut ainsi s'expliquer à partir du blocage de la contraction du cortège atomique par certaines interactions répulsives $Pb^{II}-Pb^{II}$: c'est donc l'occupation spatiale des atomes Pb^{II} en vis-à-vis qui impose le changement de symétrie. Cette transformation n'est pas nécessairement accompagnée d'un changement important des propriétés physiques ou thermodynamiques; la chaleur spécifique C_p évolue normalement (14) (absence de pic exprimant une transition). Par contre, l'existence d'un courant pyroélectrique entre 225 et 170°K n'est pas encore expliquée (8) ni l'évolution brutale de l'intensité de certains modes de vibration à 225°K (7). Toutefois les contraintes créées par le blocage progressif des distances $Pb^{II}(1)-Pb^{II}(1)$ pourraient être à l'origine de l'effet pyroélectrique, ainsi que du changement d'intensité de certains modes

vibratoires. Enfin, il serait intéressant de connaître le rôle des électrons non liés des atomes Pb^{II} deux à deux en contact direct (13).

Annexe I: Définition du profil d'une raie de diffraction

A chaque point du profil est associée une intensité:

$$y_i(\theta_i) = I_{hkl} \times \exp \left[- \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{\sigma^2} \right] \times \Delta\theta.$$

$\Delta\theta$ est le pas angulaire, θ_i l'angle où est effectuée la mesure, θ_{hkl} l'angle repérant le maximum du pic (angle de Bragg) et où

$$\sigma^2 = H^2(\theta_{hkl})/4 \text{ Log } 2;$$

$$I_{hkl} = m_{hkl} \times L(\theta_{hkl}) \times |F_{hkl}|^2 \times N;$$

$N = (\text{Log } 2)^{1/2}/(H(\theta_{hkl})\pi^{1/2})$ où m_{hkl} est le facteur de multiplicité, $L(\theta_{hkl})$ le facteur de Lorentz, F_{hkl} le facteur de structure.

Annexe II: Facteurs d'écart R_1 R_2 R_3 et R_0

Soient I_i^{obs} et I_i^{calc} les valeurs observées et calculées des intensités intégrées de chaque raie de diffraction i et S le paramètre d'échelle:

$$R_1 = 100 \sum_i \left| I_i^{\text{obs}} - \frac{1}{S} I_i^{\text{calc}} \right| \left/ \sum_i I_i^{\text{obs}} \right.$$

Soient y_i^{obs} et y_i^{calc} les valeurs observées et calculées des intensités définissant le profil de chaque raie de diffraction i :

$$R_2 = 100 \sum_i |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}| \left/ \sum_i |y_i^{\text{obs}}| \right.,$$

$R_3 =$

$$100 \left[\sum_i W_i \left(y_i^{\text{obs}} - \frac{1}{S} y_i^{\text{calc}} \right)^2 \left/ \sum_i W_i (y_i^{\text{obs}})^2 \right. \right]^{1/2},$$

où W_i est un facteur de pondération des mesures pris égal à $1/y_i^{\text{obs}}$.

Soit N le nombre d'observations y_i^{obs} , P le nombre de paramètres affinés, C le nombre de contraintes imposées, le facteur d'écart prévisible d'après la précision statistique de comptage vaut:

$$R_0 = 100[(N - P - C) / \sum W_i (y_i^{\text{obs}})^2]^{1/2}.$$

Remerciements

Cette étude est le résultat d'une fructueuse collaboration entre le Laboratoire de Chimie Physique du Solide de L'Ecole Centrale, et l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Nous remercions l'ensemble des services techniques et administratifs de l'Institut Laue Langevin pour avoir permis la réalisation de cette étude, et tout spécialement Monsieur Convert pour sa précieuse collaboration lors de l'exécution des expériences de diffraction.

Références

1. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **275**, 211 (1972).
2. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **280**, 17 (1975).
3. J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **13**, 252 (1975).
4. J. R. GAVARRI, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **14**, 91 (1975).
5. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **16**, 55 (1976).
6. P. GARNIER ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
7. J. P. HUVENTE ET G. FLEURY, Publication en cours; communications personnelles.
8. V. A. IZVOZCHIKOV, V. A. BORDOVSKII, ET S. A. POTACHOV, *Phys. Status Solidi A* **15**, K113 (1973).
9. A. W. HEWAT ET I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 463 (1976).
10. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969); Reactor centrum Nederland Report RCN-104 (1969).
11. A. W. HEWAT, "Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Patterns," Rapport I.L.L. 74H 625 (1974).
12. A. GUINIER, "Théorie et technique de la radiocristallographie," p. 539, Dunod, Paris (1964).
13. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, ET Å. ÅSTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
14. J. F. BERAR, communications personnelles.