

Monoxyde quadratique PbO α (I): Description de la transition structurale ferroélastique*

P. BOHER† ET P. GARNIER

Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (U.A. au CNRS n°453) École Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Châtenay-Malabry, France

J. R. GAVARRI

Université Paris XIII, 93430 Villetaneuse, France

ET A. W. HEWAT

Institut Laüe-Langevin, Avenue des Martyrs, 156 X, 38042 Grenoble Cédex, France

Received July 24, 1984; in revised form October 29, 1984

Lead monoxide PbO α was investigated at low temperature using X-ray and neutron diffraction on powder samples. The tetragonal-orthorhombic symmetry change below 200 K is described. The thermal expansion tensor is connected with the anisotropic temperature factor variation of lead and oxygen atoms in the range 2-300 K. The thermal expansion of Pb-O and Pb-Pb bonds is interpreted and compared with force constant data calculated in previous spectroscopic studies. The layered structure of PbO α can be properly understood by taking into account lone pair interactions involved in Pb-Pb bonds. The principal structural data are:

$$\begin{aligned} &2 \text{ K, } Cmma \text{ (} Z = 4\text{)} \\ &\text{Pb: } B_{11} = 0.72 \text{ \AA}^2, \quad B_{33} = 0.24 \text{ \AA}^2; \\ &\quad \text{O: } B_{11} = 1.05 \text{ \AA}^2, \quad B_{33} = 0.89 \text{ \AA}^2 \\ &300 \text{ K, } P4/nmm \text{ (} Z = 2\text{)} \\ &\text{Pb: } B_{11} = 1.48 \text{ \AA}^2, \quad B_{33} = 1.42 \text{ \AA}^2 \\ &\quad \text{O: } B_{11} = 1.45 \text{ \AA}^2, \quad B_{33} = 2.70 \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

© 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Nous avons récemment mis en évidence une transition structurale ferroélastique pour le monoxyde de plomb PbO α à basse

* Cette étude a été réalisée avec le concours financier de l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie (A.F.M.E.) et la Compagnie Européenne des Accumulateurs (C.E.Ac).

† Author to whom correspondence is to be addressed.

température (T); la transition correspond au passage de la symétrie quadratique ($T > 200$ K), à la symétrie orthorhombique ($T < 200$ K); l'évolution des paramètres cristallins déterminés par diffraction de rayons X sur poudre a été publiée précédemment (1). Afin de préciser la mécanique de cette transition, nous avons réalisé une étude structurale par diffraction de rayons X et de neutrons.

La structure de PbO α à température am-

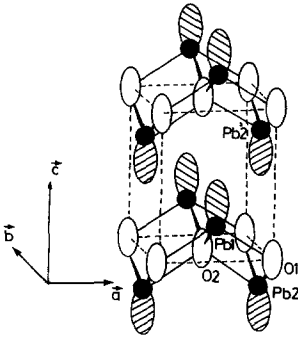


FIG. 1. Représentation de la structure quadratique de $PbO\alpha$. Les plombs et les oxygènes sont représentés par leurs ellipsoïdes d'agitation thermique; les paires non liées des plombs sont représentées par des lobes hachurés.

biante est quadratique avec pour groupe spatial $P4/nmm$ (1). Les atomes de plomb sont en position (c) de Wyckoff $(0, \frac{1}{2}, z)$ et $(\frac{1}{2}, 0, \bar{z})$ et les atomes d'oxygène en position (a) $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ avec l'origine en $\bar{4}m2$. Cette structure (cf. Fig. 1) présente un caractère en couches marqué; les oxygènes forment un empilement carré, centré dans le plan (a, b), les plombs étant situés de part et d'autre de ce plan; deux couches distinctes sont séparées par un espace occupé uniquement par les paires non liées d'électrons E des atomes de plomb. Celles-ci jouent un rôle stéréochimique comparable à celui d'un atome d'oxygène comme dans de nombreux autres composés (3). L'atome de plomb Pb^{II} est situé au sommet d'une pyramide régulière à base carrée: en raison de la symétrie de site $mm2$, l'extension des paires non liées E se fait parallèlement à l'axe \bar{c} . Le passage de la maille quadratique à la maille orthorhombique à face centrée s'effectue par la matrice (1):

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix}_{\text{orth.}} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{vmatrix}_{\text{quad.}}$$

Nous avons étudié un échantillon pulvérulent obtenu par décomposition à 793

K d'un bioxyde commercial $PbO_2\beta$ Merck. Il présente une bonne cristallisation et un faible pourcentage de $PbO\beta$ résiduel, comme en témoigne l'analyse radiocristallographique.

I. Résultats de diffraction de rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été réalisés à l'aide d'un goniomètre Microcontrôle permettant une précision angulaire de $10^{-3} \text{ }^\circ\theta$ et caractérisé par une résolution importante (environ $2 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\theta$) (4). Le domaine angulaire exploré s'étend jusqu'à $2\theta = 70^\circ$ avec la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre. Un cryostat à hélium liquide Méric (stabilité thermique 0, 1 K), et un four Rigaku (stabilité thermique 0, 5 K) utilisable jusqu'à 900°C , permettent l'étude en fonction de la température. L'échantillon compacté dans un porte-échantillon circulaire présente un faible effet d'orientation préférentielle. Six diagrammes de diffraction ont été enregistrés entre 77 et 723 K.

L'intensité intégrale des pics de diffraction a été évaluée en planimétrant la surface sous-tendue par le profil au-dessus du bruit de fond avoisinant; la précision d'une telle mesure est de l'ordre de 3%. Les paramètres structuraux sont obtenus grâce à un programme d'affinement qui, en plus des paramètres classiques (coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique) introduit une fonction d'orientation préférentielle (5); celle-ci est représentée par les six coefficients d'une forme quadratique normalisée des cosinus directeurs de la direction de diffraction.

Dans la phase quadratique ($T > 200^\circ\text{C}$; $P4/nmm$) les atomes d'oxygène étant en position particulière (a), l'affinement des coordonnées atomiques se limite à celui de la seule cote z de l'atome de plomb. Ainsi malgré la faible valeur du facteur de diffusion atomique de l'oxygène, un affinement significatif de la structure, par diffraction de rayons X, peut être réalisé. Les résultats

TABLEAU I
AFFINEMENTS STRUCTURAUX DE PbO α À PARTIR DES INTENSITÉS DIFFRACTÉES
(DIFFRACTION DES RAYONS X), DANS LE GROUPE $P4/nmm$

T (K)	Paramètres (Å)	Nombre de données indépendantes	z (Pb)	B (Å) ²		R _x ^a
				B _{O_x}	B _{Pb}	
77,6 ^b	a = 3,9645 (8) c = 4,9956 (8)	22	0,2368 (6)	0,6 0,4		4,4%
182 ^b	a = 3,9634 (8) c = 5,0088 (8)	20	0,2364 (6)	0,9 0,6		4,3%
295 cryostat	a = 3,9744 (5) c = 5,0220 (5)	21	0,2351 (6)	1,2 0,8		3,3%
295 four	a = 3,9744 (5) c = 5,0219 (5)	23	0,2356 (8)	1,2 0,8		2,9%
473	a = 3,9854 (5) c = 5,0435 (5)	23	0,2355 (8)	1,4 1,0		3,6%
673	a = 3,9998 (5) c = 5,0654 (5)	22	0,2342 (8)	1,6 1,2		4,1%
723	a = 4,0039 (5) c = 5,0712 (5)	21	0,2336 (8)	1,7 1,3		3,2%

^a $R_x = \Sigma(I^{obs} - I^{cal})/\Sigma I^{obs}$ où I^{obs} et I^{cal} sont les intensités intégrées observées et calculées de chaque pic de diffraction.

^b Affinement réalisé sans tenir compte de la distorsion orthorhombique de la maille quadratique.

sont rassemblés dans le tableau I, avec les facteurs d'agitation thermique isotropes utilisés; ceux-ci ont été fixés au cours de l'affinement, le nombre de données indépendantes étant limité. A basse température ($T < 200$ K), nous avons conservé la symétrie de la phase haute température, ce qui est acceptable car la distorsion associée à la transition est particulièrement faible (*I*). Les facteurs résiduels obtenus pour $T < 200$ K montrent qu'ils n'y a pas de déplacements significatifs des atomes de plomb dans le plan (**a**, **b**), les intensités étant très sensibles à ces atomes; par contre seul un affinement du profil par diffraction des neutrons peut permettre d'affiner la structure, y compris les positions des oxygènes, dans la maille déformée orthorhombique.

II. Résultats de diffraction de neutrons

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées à l'Institut Laüe-

Langevin (ILL) sur le diffractomètre à haute résolution angulaire DIA (6). L'échantillon polycristallin est placé dans un cylindre en vanadium de 16 mm de diamètre. Quatre diagrammes (300, 77, 30, et 2 K) ont été enregistrés entre 6 et 158° 2 θ avec une longueur d'onde $\lambda = 1.909$ Å; plus de 3000 points expérimentaux définissent le profil de diffraction et permettent de définir sans ambiguïté la distorsion du réseau quadratique, déjà caractérisée par diffraction des rayons X (*I*).

L'affinement de chaque structure est ensuite réalisé en utilisant la procédure Rietveld modifiée par Hewat (7,8). Pour mieux suivre l'évolution entre 2 et 300 K, la maille orthorhombique de la structure basse température ($Z = 4$, Fig. 2) est utilisée pour représenter à 300 K la structure quadratique de PbO α en ajoutant les conditions de symétrie nécessaires.

La transition basse température correspondant, en fait à une distorsion très faible

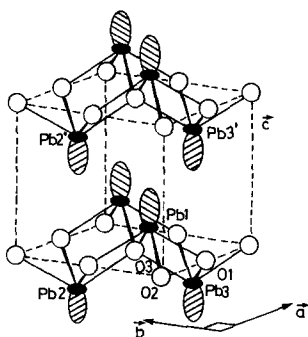


FIG. 2. Représentation de la structure orthorhombique basse température de $\text{PbO}\alpha$. Les plombs et les oxygènes sont représentés par leurs ellipsoïdes d'agitation thermique; les paires non liées des plombs sont représentées par des lobes hachurés.

du réseau ($(a - b)/(a + b) = 4,37 \times 10^{-4}$ à 5 K d'après (1)), il était raisonnable de penser que les positions atomiques de la phase basse température étaient très voisines de celles de la phase haute température. Dans une première étape nous avons donc choisi le groupe d'espace qui correspondait à la

plus grande symétrie possible après suppression de l'axe d'ordre 4, soit $Cmma$ ou D_{2h}^{21} ; les plombs et les oxygènes ont été placés respectivement dans les positions de Wyckoff $4g$ et $4a$, ce qui correspond à un changement d'origine par rapport à la maille haute température (cf. Figs. 1 et 2). Un fait important est à signaler: la définition du fond continu assez régulier à 2 et 30 K, nécessite à 77 K et surtout à 300 K, la prise en compte d'ondulations d'un caractère vraisemblablement dynamique.

Dans ces conditions les facteurs de reliabilité obtenus au cours des affinements sont significatifs compte-tenu du grand domaine angulaire concerné (6,01% pour l'affinement effectué à 2 K). Le facteur de reliabilité obtenu pour la phase ferroélastique est supérieur à celui obtenu pour la phase paraélastique (300 K; cf. tableau II). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que lors d'une transition paraélastique \rightarrow ferroélastique, l'apparition de domaines élastiques d'orientations différentes engendre le

TABLEAU II

AFFINEMENTS STRUCTURAUX DE $\text{PbO}\alpha$ (GROUPE SPATIAL $Cmma$, DIFFRACTION DE NEUTRONS) PARAMÈTRES CRISTALLINS (a, b, c, V), POSITIONS ATOMIQUES (z_{Pb}), FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE (B_{11}, B_{33}), PARAMÈTRES DE PROFIL (U, V, W), TAUX DE RELIABILITÉ (R)

	$T = 2 \text{ K}$	$T = 30 \text{ K}^a$	$T = 77 \text{ K}^a$	$T = 300 \text{ K}^b$
a (Å)	5,6124 (4)	5,6112 (8)	5,6118 (8)	5,6253 (1)
b (Å)	5,6089 (4)	5,6091 (8)	5,6114 (3)	5,6253 (1)
c (Å)	4,9924 (1)	4,9935 (1)	4,9988 (1)	5,0259 (1)
V (Å) ³	157,16 (1)	157,16 (1)	157,41 (1)	159,04 (1)
z (Pb)	0,2358 (3)	0,2360 (5)	0,2358 (2)	0,2345 (2)
Pb B_{11} (Å) ²	0,72 (5)	0,61 (6)	0,82 (4)	1,48 (4)
B_{33} (Å) ²	0,24 (6)	0,28 (9)	0,45 (5)	1,42 (5)
O _x B_{11} (Å) ²	1,05 (7)	0,88 (11)	1,07 (6)	1,45 (5)
B_{33} (Å) ²	0,89 (11)	0,78 (14)	1,10 (9)	2,70 (10)
U	1848 (60)	1877 (78)	1827 (48)	1802 (43)
V	-4479 (141)	-4587 (185)	-4472 (112)	-4541 (96)
W	3877 (74)	3983 (95)	3856 (58)	3828 (48)
$R(\text{profil})$ (%) ^c	11,34	11,80	11,97	9,64
$R(\text{nucléaire})$ (%)	6,01	5,42	5,56	3,25

^a Le temps de comptage est deux fois plus faible pour les deux diagrammes enregistrés à 30 et 77 K.

^b A 300 K, le groupe étant $P4/nmm$, des contraintes sont imposées au groupe $Cmma$.

^c Le profil est défini à partir de 47 raies de diffraction (un résidu de la phase $\text{PbO}\beta$ est repéré et éliminé du calcul du fait même de la méthode d'affinement utilisée).

TABLEAU III
VALEURS DES PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES DE LA STRUCTURE DE PbO α

T (°K): Méthode:	Phase orthorhombique				Phase quadratique						
	2 Neutrons	30 Neutrons	77 Neutrons	77 R.X.	182 R.X.	295 R.X. crystat	295 R.X. four	300 Neutrons	473 R.X.	673 R.X.	723 R.X.
Distance dans la couche	Pb1-O1	2,3067(3)	2,3072(8)	2,3077(8)	2,308(8)	2,311(1)	2,313(1)	2,3123(1)	2,325(1)	2,325(1)	2,326(1)
	O1-O2	2,8062	2,8056	2,8059	2,805	2,806	2,810	2,8127	2,818	2,828	2,831
	O1-O3	2,8044	2,8046	2,8057	2,803	2,806	2,810	2,8127	2,818	2,828	2,831
	Pb1-Pb2	3,6617	3,6634	3,6646	3,667	3,671	3,671	3,6698	3,686	3,692	3,698
	Pb1-Pb3	3,6631	3,6642	3,6648	3,669	3,671	3,671	3,6698	3,686	3,692	3,698
	Pb1-Pb4	3,9674	3,9670	3,9680	3,964	3,968	3,974	3,9777	3,986	3,999	4,004
Distance intercouches	Pb1-Pb2'	3,8502	3,8493	3,8534	3,842	3,852	3,870	3,8773	3,881	3,905	3,914
	Pb1-Pb3'	3,8515	3,8501	3,8536	3,844	3,853	3,870	3,8773	3,881	3,905	3,914

Note. Les divers atomes sont repérés en référence aux figures 1 et 2.

piégeage de zones ayant la symétrie de la phase paraélastique; ces zones peuvent occuper une partie non négligeable du cristal (plusieurs pour cent) et perturbent le profil diffracté.

Nous avons ensuite pris en compte d'autres groupes de symétrie, en particulier le sous-groupe non centrosymétrique maximum $Cm2b$ (ou $Abm2$), afin de pouvoir observer d'éventuels déplacements des atomes d'oxygène; ces essais n'ont pas permis de diminuer la valeur du facteur R . La cote de l'atome d'oxygène reste en particulier voisine de zéro à la précision près. En l'absence d'études sur monocristaux, nous pouvons admettre que le groupe d'espace de la phase basse température est $Cmma$.

Le tableau II rassemble les principaux résultats d'affinement à 2, 30, 77, et 300 K. Les facteurs d'agitation thermique ont été choisis isotropes dans le plan de base (**a**, **b**) de la phase basse température.

III. Discussion

Le tableau III donne l'évolution des principales distances interatomiques avec la température pour les phases quadratique et orthorhombique. Dans les deux phases, les atomes de plomb se situent au sommet d'une pyramide régulière, à base carrée dans la phase haute température (cf. Fig. 1), et à base rectangle dans la phase basse température (cf. Fig. 2). Les quatre distances Pb-O de la pyramide restent équivalentes dans la phase orthorhombique. Par contre certaines distances Pb-Pb dans une couche ou entre couches, équivalents dans la phase quadratique, ne le sont plus dans la phase orthorhombique; les écarts entre distances non équivalentes restent cependant très faibles en raison de la faible déformation spontanée liée à la transition et du groupe d'espace retenu.

III.1. Dilatation des paramètres cristallins et structure en couches

La dilatation thermique de PbO α est

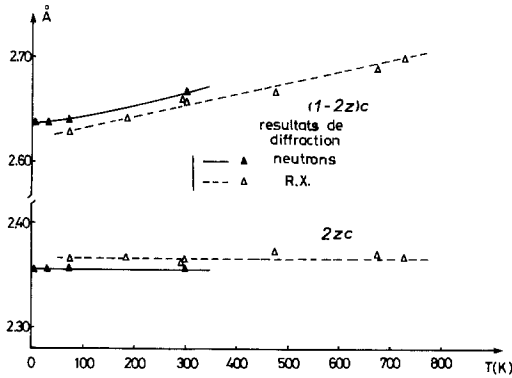


FIG. 3. Evolution de l'épaisseur de la couche ($2zc$) et de la distance intercouches $(1 - 2z)c$ dans $PbO\alpha$, en fonction de la température.

moins anisotrope que ce que l'on pourrait attendre d'une structure en couches (9, 10) ($\alpha_c = 22,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ alors que $\alpha_a = \alpha_b = 10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 200 K). Un phénomène analogue a été noté pour le monoxyde d'étain SnO dont la structure est isomorphe de celle de $PbO\alpha$. Dans ce dernier cas, l'hypothèse d'une contribution négative de l'intercouche contenant les oxygènes, à la dilatation α_c , a été formulée mais non vérifiée (11).

Dans le cas de $PbO\alpha$, nous avons évalué l'épaisseur de la couche $d_0 = 2z_{Pb} \cdot c$, et l'épaisseur de l'intercouche $d_E = (1 - 2z_{Pb})c$ à diverses températures; les résultats obtenus (Fig. 3) par diffraction de rayons X et de neutrons montrent clairement que la dilatation α_c n'est due qu'à la dilatation de l'intercouche ($\alpha_E = 43 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), l'épaisseur de la couche d_0 restant constante ($\alpha_0 \approx 0 \text{ K}^{-1}$). Ainsi le caractère en couches apparaît beaucoup plus nettement que si l'on considère la dilatation globale α_c .

III.2. Dilatation de liaisons et structure en couches

La figure 4 donne l'évolution en fonction de la température des longueurs des liaisons Pb-O dans la couche et des "liaisons" Pb-Pb entre couches. La pente des courbes obtenues donne les coefficients de dilata-

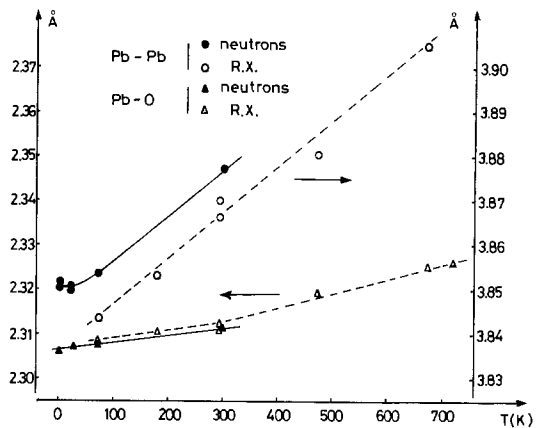


FIG. 4. Evolution des longueurs de liaisons Pb-O dans la couche et Pb-Pb intercouches, en fonction de la température.

tion de liaison moyens. Pour une température de l'ordre de 200 K: $\alpha(\text{Pb-O}) = 9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha(\text{Pb-Pb}) = 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La dilatation dans le plan de base (**a**, **b**) ou (**a'**, **b'**) est donc conditionnée par celle de la liaison Pb-O qui conserve une inclinaison de 60° , presque constante par rapport à l'axe **c**. Les "liaisons" Pb-Pb étant inclinées à 37° par rapport à l'axe **c**, la valeur de $\alpha(\text{Pb-Pb}) = 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ conditionne la dilatation α_E intercouche; cela montre d'une autre manière que la dilatation de l'axe **c** est essentiellement due à celle des "liaisons" Pb-Pb entre couches.¹

Afin de préciser la nature de ces deux types de liaisons nous utiliserons un modèle simplifié, déjà explicité lors d'études antérieures (12). L'énergie potentielle d'une liaison peut s'exprimer sous la forme classique $U(r) = A/r^m - B/r^n$; r étant la distance entre les deux atomes, la position d'équilibre est définie par $r_0^{m-n} = Am/Bn$, A et m caractérisant l'action répulsive entre atomes, B et n l'action attractive (coulombienne, dipolaire . . .). La constante de force de la liaison s'écrit alors $F = (m - n)B/r^{n+2}$, B est une constante dépendant des

¹ Deux déplacements Pb-Pb doivent être considérés pour reconstituer la dilatation α_E : variation de la distance et variation de l'angle d'inclinaison ($\sim 37^\circ$).

charges réelles des ions de la liaison ainsi que de l'environnement ionique de la paire d'ions considérée. Enfin la dilatation de la liaison s'écrit de façon approchée: $\alpha = ((m + n + 3)/2) \times (k_B/r^2F)$, pour des températures de l'ordre de la température de Debye.

Les constantes de forces des deux liaisons Pb-Pb et Pb-O ont été évaluées par spectroscopie Raman et infrarouge (13). Il est alors possible, en prenant en compte des interactions dipolaires ($n = 3$), d'évaluer la partie répulsive de la liaison Pb-Pb; avec $r = 3,85 \text{ \AA}$, $F = 40 \text{ N/m}$, et $\alpha = 25,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ on obtient $m = 16$. La valeur de m ainsi trouvée est anormalement grande (usuellement $m = 5$ à 14). Elle peut être directement la traduction des effets répulsifs de type sphère dure, entre paires d'électrons non liés, qui sont excentrées par rapport aux ions Pb^{II} d'environ 1 \AA (cf. Figs. 1 et 2). Cette valeur de m élevée traduit d'ailleurs la valeur $F = 40 \text{ N/m}$ importante pour une interaction dipolaire classique.

Inversement la dilatation de la liaison Pb-O dans la couche ne peut s'expliquer qu'en abaissant anormalement la valeur de m au-dessous des valeurs courantes.

On conclura que le potentiel répulsif d'un ion Pb^{II} est très anisotrope, avec un grand rayon d'action de type sphère dure dans la direction de la paire non liée, et un petit rayon d'action dans la direction Pb-O, l'interaction étant alors de type sphère molle.

III.3. Facteurs d'agitation thermique et structure en couches

Les facteurs anisotropes d'agitation thermique des atomes de plomb, B_{11} dans le plan (**a**, **b**) et B_{33} selon l'axe **c**, sont pratiquement égaux dans la phase quadratique (300 K) (cf. Tableau II). Dans la phase orthorhombique par contre, B_{11} est très supérieur à B_{33} . Ce blocage à basse température des vibrations des atomes de plomb perpendiculairement au plan des couches est probablement lié à l'existence du poten-

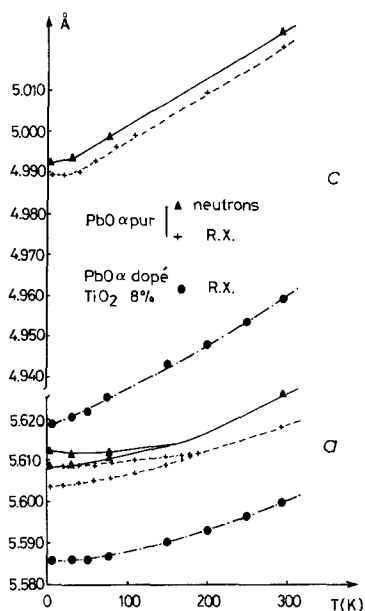


FIG. 5. Paramètres de $\text{PbO}\alpha$ pur et dopé TiO_2 8% en fonction de la température.

tiel répulsif type sphère dure dû aux paires non liées des ions Pb^{II} .

A l'inverse, les facteurs anisotropes d'agitation thermique des oxygènes B_{11} et B_{33} sont sensiblement équivalents dans la phase orthorhombique, alors que B_{33} est très supérieur à B_{11} dans la phase quadratique.

Il en résulte un même type d'évolution du rapport B_{33}/B_{11} pour les atomes de plomb et d'oxygène; ce rapport est beaucoup plus faible dans la phase orthorhombique. C'est à dire qu'il existe un blocage des vibrations perpendiculairement au plan des couches en-dessous de la température de transition. Il est significatif que la distorsion qui accompagne la transition se fasse suivant la direction de la diagonale du carré de base qui est justement la direction entre deux paires non liées les plus proches.

L'introduction de TiO_2 dans la structure de $\text{PbO}\alpha$ confirme le rôle joué par les paires non liées dans la transition de phase. En effet, l'introduction de TiO_2 produit une diminution des paramètres **a** et **c** de la struc-

ture de base (14); les atomes de titane, probablement en substitution du plomb, restent liés à des oxygènes excédentaires qui viennent occuper la place des paires non liées des atomes de plomb; il s'en suit une diminution de la distance intercouche et une inhibition de la transition de phase, qui n'est plus observée pour un échantillon dopé à 8% en TiO_2 (cf. Fig. 4). Des études par diffraction de neutrons sont en cours afin de confirmer ces hypothèses.

Références

1. P. BOHER ET P. GARNIER, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **298**, No. 6,203 (1984).
2. J. LECIEJEWICZ, *Acta Crystallogr.* **14**, 1304 (1961).
3. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON, ET A. AS-TROM, *J. Solid State chem.* **13**, 142 (1975).
4. J. F. BERAR, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Appl. Crystallogr.* **13**, 201 (1980).
5. J. F. BERAR, communication personnelle.
6. A. W. HEWAT ET I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 463 (1976).
7. J. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969); "Reactor Centrum Nederland, Report RCN-104" (1969).
8. A. W. HEWAT, "Profile Ref. of Neutron Powder Diffraction Patterns," Rapport ILL, **744**, 615 (1974).
9. C. A. SORELL, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 12 (1970).
10. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Chim. Phys.* **11**, 1711 (1972).
11. J. PANNETIER, G. DENES, *Acta Crystallogr. B* **36**, 2763 (1980).
12. J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **43**, 12 (1982).
13. J. P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET E. HUSSON, *J. Solid State Chem.* **45**, 343 (1982).
14. P. BOHER, à paraître (1985).