

## Soufflette à Haute Température Pour l'Étude de Monocristaux aux Rayons X et aux Neutrons jusqu'à 1400 K

PAR R. ARGOUD ET J. J. CAPPONI

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 15 novembre 1983, accepté le 26 juin 1984)

### Abstract

A high-temperature (298 to 1400 K) attachment, is described, which can be used on single-crystal X-ray four-circle diffractometers. The high temperature is attained by blowing a stream of hot gas on the crystal. The temperature and the flow are regulated within  $\pm 3$  K. The same attachment can be used to heat single crystals mounted on precession cameras. A larger version has been developed for neutron diffraction. The results of some experiments performed with this attachment together with future developments are discussed.

### Introduction

Plusieurs dispositifs destinés à chauffer les monocristaux pour des études de diffraction aux rayons X à haute température ont déjà été réalisés, publiés et/ou commercialisés (Miyatu, Ishizawa, Minato & Iwai, 1979; Hong & Åsbrink, 1981). Ils utilisent un des trois procédés suivants: une flamme à haute température, un four placé à proximité du cristal, ou un gaz chaud. Chacune de ces techniques a ses avantages et introduit des limitations, et les appareillages réalisés sont adaptés à des conditions particulières d'études.

La technique qui consiste à chauffer des cristaux dans la flamme d'un chalumeau à hydrogène ou oxyacétylénique permet d'obtenir des températures très élevées de l'ordre de 2600 K (Miyatu *et al.*, 1979). Cependant, les cristaux étudiés ne doivent pas réagir avec les gaz de combustion ni avec les produits de la combustion, et en particulier H<sub>2</sub>O. La température est difficile, voire impossible, à mesurer et à garder constante pendant la durée de plusieurs heures ou même plusieurs jours nécessités par la collecte d'un grand nombre d'intensités de diffraction.

Le procédé utilisant un four en forme de fer à cheval (Brown, Sueno & Prewitt, 1973) ou d'anneau (Rice & Robinson, 1977) à proximité du cristal est moins agressif pour celui-ci. Il est possible d'atteindre 1270 K mais là aussi la mesure de la température est compliquée lorsqu'on ne peut pas coller le cristal sur un thermocouple (Czank & Kleber, 1971; Hanic, Kucera,

Mudved & Pluhard, 1970) pour ne pas perturber les mesures d'intensités. Le four, quelle que soit sa forme, introduit des zones d'ombre importantes et pour garder la température constante dans le temps il est nécessaire de mettre des écrans (Rice & Robinson, 1977) qui absorbent les rayons X.

Récemment, plusieurs auteurs ont décrit des dispositifs qui utilisent un gaz chaud et dans lesquels le four est solidaire de la tête goniométrique (Tuinstra & Fraase Storn, 1978; Lissalde, Abrahams & Bernstein, 1978). Cette disposition permet de définir avec une grande précision la température du cristal mais la température maximale ne dépasse pas 1070 K, et le montage du cristal est compliqué. De plus, la tête goniométrique doit entraîner dans sa rotation les amenées de gaz et de courant électrique.

Nous avons développé un nouvel appareil sur le principe d'une soufflette de gaz chaud. L'objectif était un dispositif simple et facile d'emploi, utilisable sur un diffractomètre quatre-cercles comme sur une chambre de précession, et facilement transportable d'un appareil à un autre. La température devait être connue à quelques degrés près, pouvoir être maintenue constante plusieurs semaines de suite et atteindre au moins 1300 K.

Une première version de cet appareillage a été étudiée et réalisée pour la diffraction des rayons X. Nous la décrivons et discutons son fonctionnement. Une deuxième version a ultérieurement été fabriquée, destinée à la diffraction neutronique, qui sera décrite ensuite.

### I. Principe et réalisation technique

La technique adoptée consiste à chauffer un gaz qui est soufflé sur le cristal et le porte à haute température.

Le gaz est issu d'une bouteille de gaz comprimé (argon, azote) ou d'une canalisation de distribution d'air comprimé. Il est très soigneusement détendu et son débit ajusté à une valeur constante avant d'être envoyé dans la tête de chauffage puis soufflé sur le cristal. La température du gaz est mesurée à l'aide d'un thermocouple et régulée à l'aide d'un régulateur. Une circulation d'eau est nécessaire pour éviter un

échauffement excessif de la tête de chauffage.

A partir de ce principe nous avons réalisé un appareillage compact, complètement indépendant du dispositif d'analyse aux rayons X sur lequel est monté le cristal (Fig. 1).

Il comprend un bloc d'alimentation (2) qui sert également de support pour la tête de chauffage (1) et un régulateur de température (4).

La tête de chauffage est embrochée à l'extrémité du bras support par un connecteur multiple qui assure le positionnement mécanique, le passage du gaz, de l'eau de refroidissement, et les connections électriques. Cette disposition est intéressante pour permettre un remplacement rapide de la tête de chauffage par d'autres de formes différentes destinées à être utilisées dans d'autres géométries.

L'appareil est installé à proximité du cristal de telle manière que l'extrémité de la buse de la tête de chauffage se trouve à quelques mm au-dessus de celui-ci. Un réglage fin de la position de la tête, aussi bien en translation qu'en hauteur, est prévu à l'aide de la noix de réglage (3).

La tête de chauffage est l'élément essentiel du système. Elle reçoit le gaz à la température ambiante, l'élève à la température désirée par contact avec une résistance chauffée par effet joule et dirige le jet chaud

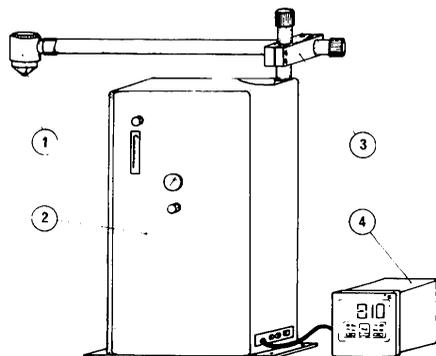


Fig. 1. Soufflette à haute température. Vue d'ensemble: (1) tête de chauffage; (2) bloc d'alimentation; (3) noix de réglage; (4) régulateur de température.

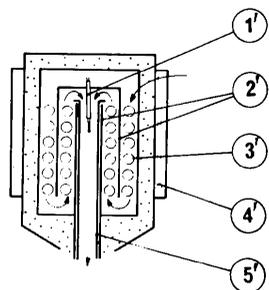


Fig. 2. Schéma de la tête de chauffage. Les flèches figurent la circulation du gaz. La position du thermocouple est représentée.

Tableau 1. Paramètres standard de fonctionnement

Débit de gaz	6 l min <sup>-1</sup>
Puissance électrique à 1070 K	200 W
Puissance thermique du jet de gaz à 1070 K	80 W
Débit d'eau de refroidissement	< 1 l min <sup>-1</sup>
Echauffement de l'eau de refroidissement	Négligeable
Température maximale en fonctionnement permanent (crystal)	1400 K

sur le cristal. Cette disposition d'un four situé à proximité immédiate de l'échantillon à chauffer a été adoptée devant la difficulté de transporter à distance un petit jet de gaz chaud sans perte thermique importante.

Un schéma de la tête utilisée en diffractométrie X est donné Fig. 2. Le gaz est admis à la partie supérieure et circule entre des éléments tubulaires en alumine (2') qui supportent un fil résistant enroulé en boudin (3'). La circulation du gaz, qui est figurée par des flèches dans la Fig. 2, est organisée de manière à rendre maximale la surface d'échange gaz-résistor.

L'élément central sert également de tuyère d'éjection du gaz. Son dessin a été étudié pour rapprocher le plus possible le four du cristal et permettre un écoulement laminaire sans turbulence, ce qui est important pour obtenir une bonne homogénéité de température dans le plus grand volume possible. Ceci est réalisé en introduisant un 'brise-jet' en platine (5') à l'intérieur de cette buse et en plaçant le thermocouple de régulation (1') le plus loin possible de la sortie. Ce brise-jet est constitué d'un tube mince de platine présentant une section circulaire cannelée.

L'ensemble du four est placé dans une gaine en métal et isolé avec une laine d'alumine. La gaine est refroidie par une circulation d'eau (4') pour éviter un échauffement excessif de l'environnement.

Les principaux paramètres de fonctionnement sont donnés ci-dessus (Tableau 1). Le débit de gaz indiqué est mesuré dans les conditions normales de pression et température.

## II. Implantation sur un diffractomètre automatique quatre-cercles à rayons X

Le dispositif que nous venons de décrire est essentiellement mobile et peut être utilisé sur différents types de diffractomètres à monocristal aussi bien que sur les chambres de précession de Buerger. Il a été primitivement implanté sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 et nous décrivons ici les solutions adoptées pour son implantation sur ce diffractomètre.

Celui-ci est posé à côté du diffractomètre et la tête de chauffage vient se placer à l'intérieur du cercle  $\chi$ , au-dessus du cristal. L'extrémité de la buse de la tête chauffante est disposée à 3 mm du cristal avec une tolérance de l'ordre du millimètre. Le cristal reste visible dans la lunette de centrage du diffractomètre.

La position de la tête de chauffage au-dessus du cristal impose des limites angulaires qui sont les mêmes que celles des dispositifs classiques de refroidissement par azote froid. L'angle  $\chi$  doit être limité à  $\pm 90^\circ$  et l'angle  $\omega$  à  $43^\circ$ . A l'intérieur de cette limite, des valeurs positives et négatives de  $\omega$  sont autorisées ce qui est une condition essentielle pour faire des mesures précises de l'angle  $\theta$  de Bragg et donc une bonne détermination des paramètres de maille.

La puissance transportée par le gaz ne dépasse pas une centaine de watts à 1300 K; c'est celle d'un petit fer à souder. Une protection sommaire de l'appareillage est donc suffisante et réalisable à l'aide d'écrans métalliques légers qui devient le jet gazeux. Dans l'exemple du diffractomètre PW 1100, un écran de clinquant d'acier inoxydable placé à l'intérieur du cercle  $\omega$  suffit à éviter tout échauffement local.

Il est très important d'empêcher tout échauffement de la tête goniométrique support du cristal, pour la raison suivante: le jet gazeux est fixe et souffle de haut en bas. Il échauffe la tête goniométrique qui se dilate, lorsque  $\chi$  est voisin de 0. Mais lorsque  $\chi$  s'éloigne de 0, celle-ci n'est plus touchée par le gaz chaud, se refroidit et se contracte.

Pour éviter les conséquences des variations de température de la tête qui s'accompagnent d'un décentrement du cristal, nous avons adopté un montage qui évite l'élévation de température lorsque  $\chi$  est au voisinage de 0 (Fig. 3).

La tête goniométrique que nous utilisons est une tête à trois mouvements livrée par les établissements Philips (4"). Le montage que nous décrivons peut être adapté à toute autre tête. Le cristal est collé\* avec un ciment-colle sur un tube de quartz (1")† de 0,10 à 0,15 mm de diamètre. Celle-ci est collée dans un support également en quartz (2") munie d'une colerette dont le rôle, très important, est de dévier le flux chaud avant qu'il ne touche une partie métallique susceptible de se dilater. Le gaz chaud est ensuite dévié une nouvelle fois par un disque métallique (3") très mince fixé sur la tête, qui est protégée enfin dans sa partie basse par une coquille en acier inoxydable (5").

Nous avons vérifié que cette disposition évite tout décentrage du cristal; elle présente en outre les avantages suivants:

- elle utilise une tête goniométrique standard;
- elle autorise une retouche du recentrage du cristal à toute température, les translations de la tête restant accessibles;
- enfin, puisqu'il n'y a aucun écran, le cristal et son

centrage peuvent être observés constamment avec la lunette du goniomètre.

### III. Essais et performances

Nous avons déjà donné (Tableau 1) les paramètres de fonctionnement 'standard'. Les essais et mesures décrits ci-dessous ont été faits dans ces conditions.

#### III. 1. Mesure de température et étalonnage

La température du gaz chaud sortant de la tête est réglée par un thermocouple situé à l'intérieur du four. C'est cette température que l'on connaît et que l'on affiche sur le régulateur.

Il n'est pas possible de mesurer la température au niveau du cristal en cours de travail. On pourrait envisager de coller le monocristal sur un thermocouple mais cela n'est pas acceptable pour des mesures d'intensité aux rayons X. Il n'est pas souhaitable d'autre part de disposer un thermocouple au voisinage immédiat du cristal, pour ne pas perturber l'écoulement du gaz. Enfin, il n'est pas évident qu'un thermocouple même de très petites dimensions indique la température réelle du cristal à cause des pertes thermiques par le fil métallique du couple lui-même.

Nous avons cependant utilisé un petit thermocouple, composé de deux fils de Chromel-Alumel de 0,05 mm de diamètre pour faire un étalonnage sommaire de l'appareil, et surtout tracer des 'cartes' de température dans la zone où se place le cristal. Un étalonnage en température plus précis a été fait ensuite, en repérant, directement sur le diffractomètre automatique des transitions de phase dont la température est bien connue. L'étalonnage sommaire est fait en disposant le thermocouple parallèlement au flux

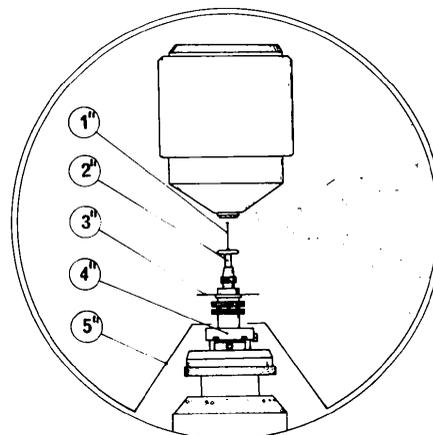


Fig. 3. Position de la tête de chauffage à l'intérieur du cercle  $\omega$ . Deux positions de la tête goniométrique sont représentées:  $\chi=0$  en traits pleins,  $\chi=90$  en pointillés. Les protections thermiques de la tête goniométrique sont représentées. Le support de l'échantillon est en quartz (2"). La protection de la tête et du cercle sont en acier inoxydable (5").

\*La colle minérale que nous utilisons est du type GA 100 des Etablissements Vishay-Micromesure. Il existe d'autres types de colle et d'autres fournisseurs.

†Le coefficient de dilatation du quartz est très faible.

gazeux. Il montre que la température du gaz à la sortie ne s'éloigne pas de plus de 10 K de celle qu'indique le thermocouple de régulation.

Des isothermes ont été tracées au voisinage de la buse de sortie, en fonction des distances radiales et axiales (Fig. 4). Le thermocouple de mesure est constitué de deux fils nus le Chromel-Alumel de 0,05 mm de diamètre, placés dans l'axe du jet. La soudure a la forme d'une sphère de 0,1 mm. Les isothermes sont pratiquement des cylindres centrés sur l'axe de la tuyère. Au voisinage de 970 K, on dispose d'un cylindre de 1 mm de diamètre, à une distance comprise entre 1 et 3 mm de l'extrémité de la buse de sortie, dans lequel la température ne varie pas de plus de 3 K. Il est possible d'augmenter la longueur de ce cylindre 'isotherme' en augmentant le débit. Le dessin de la tuyère en platine est déterminant pour obtenir cette performance.

Un étalonnage plus précis est effectué en détectant avec précision les températures de transitions cristallographiques de composés déterminées à l'aide d'autres méthodes physiques telles que l'analyse thermique différentielle.

Nous avons utilisé le composé  $\text{SmAlO}_3$  qui présente une transition cristalline du premier ordre à 1063 K (Taïbi, 1982). Un autre point d'étalonnage a été fait à 858 K, à l'aide de la transition de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , qui s'accompagne de variations importantes des paramètres de maille.

La stabilité de la température dans le temps est un paramètre essentiel lorsqu'on veut effectuer des collectes d'intensités de longue durée. Elle ne dépend que de la qualité du régulateur de température et du soin mis à adapter au four les actions de régulation.

### III.2. Stabilité de la température en fonction de l'angle $\chi$

Une des objections majeures qui est faite aux dispositifs du type de celui que nous décrivons ici est la suivante: la température du cristal changerait lorsque l'angle entre l'axe de la baguette support du cristal et le

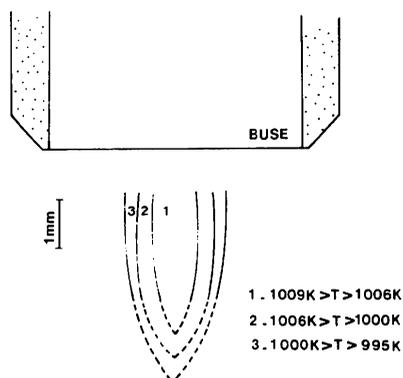


Fig. 4. Isothermes de température au voisinage de la buse de sortie de la tête de chauffage.

flux de gaz – c'est à dire  $\chi$  – change (Tuinstra & Fraase Storn, 1978). Cela est effectivement vrai lorsqu'on mesure la température avec un thermocouple même très fin. Avec un thermocouple comme celui utilisé précédemment, on constate une différence de température de l'ordre de 20 K à 970 K suivant qu'il est disposé parallèlement ou perpendiculairement au flux gazeux. Ceci est dû à la conduction thermique du fil du thermocouple.

A 970 K, les pertes par conduction thermique d'une baguette de quartz creuse de 0,2 mm de diamètre extérieur sont 75 fois plus faibles que celles du thermocouple utilisé, et ceci est suffisant pour qu'il n'y ait pas de différence de température en fonction de  $\chi$  cours d'une mesure d'intensité.

Pour le vérifier expérimentalement, nous avons monté sur le diffractomètre un cristal de  $\text{SmAlO}_3$ , et deux raies équivalentes d'indice  $\bar{1}12$  et  $1\bar{1}2$  qui se centrent respectivement à  $\chi=14$  et  $\chi=75^\circ$  ont été suivies en fonction de la température. L'intensité de ces raies augmente de 1/3 de leur valeur à la transition orthorhombique  $\rightarrow$  trigonale à 1063 K. En augmentant la température par valeurs discrètes de 1 K, on repère avec une précision de cet ordre la température de transition. Celle-ci a l'avantage d'être très rapide et réversible sans hystérésis. Les températures de transitions ainsi observées pour des raies de  $\chi$  très différents sont identiques.

En conclusion, la température est relativement homogène ( $\pm 1,5$  K) dans un volume relativement grand par rapport à celui du cristal et sa stabilité dans le temps et en fonction de l'angle  $\chi$  reste meilleure que  $\pm 1$  K. De plus, si on fait auparavant un étalonnage soigneux, on peut connaître la température à quelques degrés près. Ces caractéristiques sont très suffisantes dans la plupart des cas pour la diffraction des rayons X et des neutrons.

### III.3. Utilisation d'un gaz neutre pour protéger le cristal contre l'oxydation

Le gaz caloporteur utilisé peut être choisi pour protéger de l'oxydation par l'oxygène de l'air le cristal porté à haute température. Plusieurs essais ont été faits dans ce sens avec des cristaux de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et d'un fluorure  $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+x}$ .

Dans le cas de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (Capponi, Marezio, Dumas & Schlenker, 1976), un monocristal a pu être maintenu à 970 K pendant plusieurs heures dans un flux d'argon U.\* Les paramètres de maille sont restés parfaitement constants ce qui est un bon test d'absence d'oxydation du titane trivalent dans  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Par contre, nous n'avons pu conserver intact plus de quelques minutes à 1100 K un cristal de

\*Argon U = la teneur en  $\text{O}_2$  est garantie par le fournisseur en-dessous de 10 p.p.m.

$\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+x}$ . Des essais dans de l'argon N55\* et dans de l'argon hydrogéné n'ont pas donné de meilleurs résultats.

#### IV. Implantation sur chambre de précession de Buerger

La taille réduite de la tête de chauffage autorise une utilisation de la soufflette à gaz chaud sur une chambre de précession du commerce. Nous avons utilisé cette possibilité à plusieurs reprises jusqu'à 1400 K.

Quelques précautions doivent être prises pour éviter que le flux de gaz chaud ne frappe des pièces en matière plastique. Le Mylar utilisé pour la fabrication des écrans doit être remplacé par du clinquant d'aluminium d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  et un déflecteur de même matière collé sur le porte écran. La tête de chauffage est inclinée à 20° d'angle et l'angle de précession  $\mu$  est limité à 20°.

#### V. Version modifiée pour la diffraction neutronique

Deux aspects essentiels différencient la diffraction neutronique de la diffraction des rayons X: la dimension plus importante du monocristal ( $\varnothing$  3 à 5 mm) et du faisceau de neutrons ( $\varnothing$  = 10 mm) et le fait que des écrans métalliques minces sont très facilement traversés par le flux de neutrons.

Nous avons conçu et réalisé une variante de la soufflette haute température pour installer sur les diffractomètres quatre cercles à monocristal de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. La tête de chauffage (Fig. 5) a été reconstruite en plus grande dimension pour augmenter le diamètre du jet de gaz de 4 à 10 mm. Une autre différence essentielle est que la tête est utilisée comme collimateur du faisceau de neutrons (1<sup>re</sup>), qui la traverse par son axe. Celui-ci est collimaté par un anneau de nitrure de bore (3<sup>re</sup>) et passe à l'intérieur de la tuyère d'éjection du gaz. Dans cette géométrie, la tête goniométrique support du cristal n'est jamais dans le flux gazeux ce qui permet de se passer de protection thermique contre sa dilatation.

La tête de chauffage est portée mécaniquement par le diffractomètre et est reliée au bloc d'alimentation

\*Argon N55 = teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  garantie en dessous de quelques p.p.m.

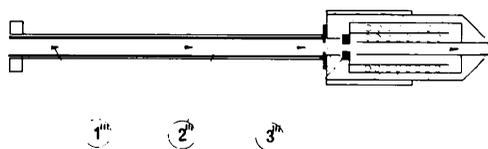


Fig. 5. Schéma de la soufflette haute température pour la diffraction des neutrons. Le flux de neutrons est figuré par les flèches. En noir, l'écran en cadmium (2<sup>e</sup>) et le collimateur en BN (3<sup>e</sup>).

(en gaz, courant et eau de refroidissement) par un câble souple.

#### VI. Quelques exemples d'utilisation

L'appareillage décrit ici est utilisé au laboratoire depuis 1976, et la version 'neutrons' est opérationnelle à l'ILL depuis 1979. Enfin, depuis 1981, quelques exemplaires ont été construits par les établissements AET à Meylan, et fonctionnent dans divers laboratoires français. De nombreux travaux ont été réalisés avec ces différentes versions.

##### VI.1. Variations de paramètres de maille avec la température (Taïbi, 1982; Capponi et al., 1976)

Les paramètres de maille peuvent être mesurés sur un diffractomètre automatique avec la même précision qu'à l'ambiante, et ceci jusqu'à 1400 K. On utilise la procédure propre au diffractomètre employé. Une des améliorations envisageable et qui est en cours de mise au point est de rendre automatique la mesure et le calcul des paramètres à différentes températures en commandant le régulateur de température à l'aide de l'ordinateur qui pilote le diffractomètre.

##### VI.2. Collectes de données d'intensité à haute température

C'est l'aspect le plus intéressant des études cristallographiques à haute température. L'endurance et la stabilité dans le temps permettent de faire des collectes de plus de 15 jours qui autorisent un très bon affinement de la structure nécessaire lorsqu'on veut mettre en évidence de petits déplacements d'atomes. Ces études ont principalement concernés des conducteurs ioniques, dans le but de mettre en évidence l'évolution de la charpente rigide avec la température, qui est responsable de l'accroissement de conductivité (Tran Qui, Capponi, Joubert, Shannon & Johnson, 1979; Tran Qui, Capponi, Gondrand, Saib & Joubert, 1981; Tran Qui, Capponi, Joubert & Shannon, 1981; Deschizeaux, Aubert, Joubert, Capponi & Vincent, 1982). Ont également été étudiées des phases haute température non trempables, afin de déterminer leur structure (Pontonnier, Vicat, Hamou & Filhol, 1978; Meyer & Capponi, 1982; Taïbi, 1982; Wright & Lehmann, 1981).

Pour ce dernier type d'étude, il est nécessaire que le monocristal 'traverse' la transition sans se casser. Il n'a pas été possible par exemple d'étudier la phase haute température de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , au-dessus de 770 K parce que le cristal se casse en de nombreux petits monocristaux lorsqu'on le chauffe. Par contre un cristal de  $\text{AgNO}_3$  reste monocristallin lorsqu'on le chauffe au-delà de la température de transition, à condition que la montée en température ne soit pas trop rapide.

Dans le cas de  $\text{Na}_{0,5+x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$  (Pontonnier et al., 1978), il n'a pas été possible d'étudier le monocristal aux rayons X au-dessus de 1070 K, à cause de

l'oxydation du composé. Nous avons dû utiliser la diffraction neutronique: un monocristal sphérique de 4 mm a été encapsulé dans un container cylindrique en tôle de platine de 0,1 mm d'épaisseur, hermétiquement soudé. Ainsi protégé, le cristal a pu être maintenu plusieurs semaines à 1120 K. On a pu vérifier que l'intensité des neutrons diffusés par le container de platine ne gênait pas les mesures (Pontonnier *et al.*, 1978).

### Conclusion

Nous avons réalisé un appareillage polyvalent, très facile d'emploi et adapté à plusieurs techniques d'études de monocristaux par diffraction.

La version 'rayons X' peut être implantée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ou sur une chambre de précession. L'exemple donné du diffractomètre Philips PW 1100 n'est pas restrictif et tous les diffractomètres ayant un cercle  $\omega$  de diamètre intérieur au moins égal à 150 mm ainsi que ceux de géométrie  $\kappa$  peuvent être utilisés, à condition de bien étudier les protections thermiques de la tête goniométrique.

La version 'neutrons' permet les mêmes études qu'aux rayons X avec l'avantage des neutrons qui autorisent par exemple l'encapsulage des cristaux sensibles à l'air pour les protéger à haute température.

Les nombreux résultats déjà obtenus avec ces appareils montrent que la précision des mesures de maille et d'intensités réalisables jusqu'à 1400 K est comparable avec celles que l'on peut faire à l'ambiante.

Nous remercions M. S. Lehmann de l'ILL dont

l'aide nous a été précieuse pour la réalisation de la version destinée à la diffraction neutronique.

### Références

- BROWN, G. E., SUENO, S. & PREWITT, C. T. (1973). *Am. Mineral.* **58**, 698-704.
- CAPPONI, J. J., MAREZIO, M., DUMAS, J. & SCHLENKER, C. (1976). *Solid State Commun.* **20**, 839-896.
- CZANK, M. & KLEBER, E. (1971). *Z. Kristallogr.* **133**, 168-178.
- DESCHIZEAUX, M. N., AUBERT, J. J., JOUBERT, J. C., CAPPONI, J. J. & VINCENT, H. (1982). *Solid State Ion.* **7**, 171-176.
- HANIC, F., KUCERA, Z., MUDVED, F. & PLUHARD, E. (1970). *J. Appl. Cryst.* **3**, 97.
- HONG, S. H. & ÅSBRINK, S. (1981). *J. Appl. Cryst.* **14**, 43-50.
- LISSALDE, F., ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 31-34.
- MEYER, P. & CAPPONI, J. J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2543-2546.
- MIYATU, T., ISHIZAWA, N., MINATO, I. & IWAI, S. I. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 303-305.
- PONTONNIER, L., VICAT, J., HAMOU, H. & FILHOL, A. (1978). Second International Meeting on Solid Electrolytes, St Andrews, Scotland.
- RICE, C. E. & ROBINSON, W. R. (1977). *J. Appl. Cryst.* **10**, 208.
- TAÏBI, K. (1982). Thèse de 3e cycle, Univ. Scientifique et Médicale de Grenoble.
- TRAN QUI, D., CAPPONI, J. J., GONDRAND, M., SAIB, M. & JOUBERT, J. C. (1981). *Solid State Ion.* **3/4**, 219-222.
- TRAN QUI, D., CAPPONI, J. J., JOUBERT, J. C. & SHANNON, R. D. (1981). *J. Solid State Chem.* **39**, 219-229.
- TRAN QUI, D., CAPPONI, J. J., JOUBERT, J. C., SHANNON, R. D. & JOHNSON, C. K. (1979). International Conference on Fast Ion Transport in Solids, Lake Geneva.
- TUINSTRÄ, F. & FRAASE STORN, G. M. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 257-259.
- WRIGHT, A. F. & LEHMANN, M. S. (1981). *J. Solid State Chem.* **36**, 371-380.