

Étude de la Solution Solide Entre Tungstate et Tellurate de Magnésium: $\text{Pb}_2\text{MgW}_x\text{Te}_{(1-x)}\text{O}_6$

N. Rivezzi et Ph. Sciau¹

Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, URA CNRS 453, École Centrale Paris, 92295 Chatenay-Malabry Cedex, France

Received December 2, 1997; in revised form April 1, 1998; accepted April 10, 1998

The solid solutions $\text{Pb}_2\text{MgW}_x\text{Te}_{(1-x)}\text{O}_6$ was prepared and investigated by dielectric measurements, DSC, X-ray, and neutron powder diffraction. A phase diagram is proposed. Above 312 K the structure is cubic (space group $Fm\bar{3}m$) for all x values ($0 \leq x \leq 1$). Around 190 K and for $x \leq 0.4$, the incommensurate phase transition of $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ is observed. It is little affected in this range by the W rate. The compositions $x \geq 0.8$ undergo the orthorhombic/commensurate phase transition of Pb_2MgWO_6 . This transition is very sensitive to the amount of Te present. The transition temperature and the orthorhombic distortion decrease quickly with increasing Te content. For $0.6 < x < 0.8$ the transition is partial. In the range $0.4 < x < 0.6$ the situation is more complex, both commensurate and incommensurate phases being observed at low temperature. The structure corresponding to $x = 0.4$ has been determined by neutron powder diffraction at 12 K. It is isostructural to the incommensurate phase of $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$. The orthorhombic/commensurate structures (space group $Pmcn$) of $x = 0.5, 0.7$, and 0.9 were determined by X-ray powder diffraction at 80 K. The atomic displacements from the cubic positions decrease with increasing Te content. © 1998 Academic Press

INTRODUCTION

Les composés de structure perovskite $\text{PbB}_{1/2}\text{B}'_{1/2}\text{O}_3$ possèdent d'intéressantes propriétés physiques (1). Ils font l'objet depuis une quinzaine d'années d'un regain d'intérêt en raison de leurs applications industrielles (condensateurs, transducteurs piézo-électriques, actuateurs électrostrictifs ...). Selon la différence de charge et de taille des cations B et B' , ces matériaux peuvent être ordonnés ou désordonnés. Les propriétés physiques dépendent fortement du degré d'ordre. Les composés partiellement ou complètement désordonnés possèdent des transitions diffuses s'accompagnant pour la plupart d'une relaxation diélectrique. Ce sont ces composés qui sont les plus intéressants du point de vue

technologique. Les composés ordonnés présentent des séquences de transitions de phases assez riches qui varient selon la nature des cations B et B' et donc selon la nature des liaisons chimiques mises en jeu. Ils constituent une famille idéale pour étudier les différents types de corrélations ferroélectriques et donc d'ordre polaire susceptibles de se former dans ce type de composés, qu'ils soient ordonnés ou non. Ceci pourrait permettre de mieux comprendre les mécanismes microscopiques conduisant à une phase relaxeur.

Le tungstate Pb_2MgWO_6 et le tellurate $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ de plomb et magnésium appartiennent à la classe des perovskites ordonnées et sont isotypes à haute température (structure de type elpasolite, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) (2, 3). Pb_2MgWO_6 présente, à 312 K, une transition de phase nettement du premier ordre vers une phase antiferroélectrique de symétrie orthorhombique (4, 5). La structure de cette phase a été déterminée par Baldinozzi *et al.* (6). Le groupe d'espace est $Pmcn$. Les paramètres de maille, par rapport à la phase cubique, sont $\mathbf{a}_o = \mathbf{a}_c$, $\mathbf{b}_o = (\mathbf{b}_c + \mathbf{c}_c)/2$, $\mathbf{c}_o = -\mathbf{b}_c + \mathbf{c}_c$. Il existe un désordre de position des atomes de plomb et d'oxygène dans la phase cubique mais la transition ne peut être décrite par un simple mécanisme ordre-désordre et semble plutôt être due à la condensation simultanée des modes X_{10} et Σ_3 (5). $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ donne à 193 K une phase antiferroélectrique incommensurable de symétrie moyenne rhomboédrique (7–9). La transition est faiblement du premier ordre et il n'a pas été observé d'ancrage (lock-in) du vecteur de modulation (8). D'après une étude par diffusion Raman il existerait une seconde transition de phase vers 142 K avec séparation de la phase incommensurable en deux nouvelles phases (9). La structure incommensurable, à 6 K, a été récemment déterminée par diffraction de neutrons sur poudre (10, 11). La modulation est principalement due aux atomes d'oxygène et dans une moindre mesure aux atomes de plomb qui restent en partie désordonnés. La nature différente des phases à basse température de ces deux composés, nous a amené à étudier la solution solide $\text{Pb}_2\text{MgW}_x\text{Te}_{(1-x)}\text{O}_6$. Nous proposons, dans cet article, un diagramme de phase pour cette solution

¹ Auteur à qui la correspondance doit être envoyée. Adresse actuelle CEMES-CNRS, 29 rue J. Marvig, BP 4347, 31055 Toulouse Cedex, France. E-mail: sciau@cemes.fr.

solide. Les structures, à basse température, ont été déterminées pour les compositions $x = 0.4, 0.5, 0.7$, et 0.9 et sont comparées à celles des composés de base.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dix compositions de la solution solide ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.7, 0.8$, et 0.9) ont été préparées par réaction, à l'état solide, des oxydes PbO , MgO , WO_3 , et TeO_2 . Les poudres en quantité stoechiométrique ont été mélangées en présence d'acétone puis placées dans un creuset en alumine. Un premier traitement thermique a été effectué à 920 K pendant 12 heures suivi d'un recuit à la même température pendant 3 heures afin d'oxyder complètement le Te(IV) en Te(VI) . La réaction a été complétée par un troisième traitement en deux étapes, un premier palier à 1050 K pendant 12 heures suivi d'un deuxième à 1140 K pendant 12 heures. Les poudres ont été finement broyées entre chaque traitement thermique. L'analyse par diffraction X n'a pas révélé de présence significative de phases parasites. La stoechiométrie des échantillons préparés a été vérifiée par analyse chimique.

Une première caractérisation a été effectuée par analyse calorimétrique différentielle (Seiko DSC 220C) et par mesures diélectriques (analyseur d'impédance Hewlett-Packard 4192A).

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction X sur un goniomètre prototype Microcontrolé conçu au laboratoire (12) et par diffraction de neutrons sur le diffractomètre D1A de l'ILL à Grenoble. Les conditions de mesure des enregistrements utilisés dans les affinements structuraux sont données dans le Tableau 1. Les affinements ont été menés à l'aide du programme XND écrit par J.-F. Bérar (13). Ce programme basé sur la méthode Rietveld permet de traiter les phases incommensurables (11) en utilisant le formalisme quadridimensionnel développé par P. M. de Wolff (14,15). Les fonctions de modulation sont développées en série de Fourier; la position de l'atome μ suivant la coordonnée i est donnée par:

$$u_i^\mu(\bar{x}_4^\mu) = B_{0i}^\mu + \sum_{n=1}^{\infty} [A_{ni}^\mu \sin(2\pi n \bar{x}_4^\mu) + B_{ni}^\mu \cos(2\pi n \bar{x}_4^\mu)]$$

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des tables internationnales de cristallographie (16).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. Diagramme de phases

1.1. Mesures diélectriques et analyse calorimétrique différentielle (DSC). Nous avons mesuré la permittivité diélectrique, en fonction de la température et de la fréquence (100 Hz à 1 MHz) des compositions $x = 0.3, 0.5, 0.7$, et 0.9 .

TABLEAU 1
Conditions de mesure et d'affinement

	Collecte des données	
	Rayons X	Neutrons
Diffractomètre	Microcontrol	D1A (ILL)
Monochromateur	Graphite	Ge(115)
Géométrie instrumentale	Bragg-Bretano	Transmission
Température (K)	80 (1)	220 (1) et 12 (1)
Radiation utilisée	$\text{CuK}\beta$	
longueur d'onde (\AA)	1.39217	1.909
pas en 2θ ($^{\circ}$)/temps de comptage (RX)	0.02/10s; 10–50 (2θ) 0.03/40s; 50–90 (2θ) 0.07/160s; 90–140 (2θ)	0.05; 7.5–160 (2θ)
$(\sin \theta)/\lambda_{\text{max}}$	0.67	0.52
nombre de points	4030	3040
Affinements		
Quantité minimisée	R_{wp}	
Pondération	$w = 1/\sigma^2(I)$	
Fonction de profil	Pseudo-Voigt	
$R_{\text{wp}} = \left\{ \sum \frac{w_i(Y_{\text{O}i} - Y_{\text{C}i})^2}{w_i(Y_{\text{O}i})^2} \right\}^{1/2}$ $R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{(\text{No} - \text{P})}{\sum (w_i Y_{\text{O}i})^2}}$		
Facteurs d'accord		
	$R_{\text{I}} = \sum \frac{ I_{\text{O}} - I_{\text{C}} }{(I_{\text{O}})}$	$R_{\text{F}} = \sum \frac{ F_{\text{O}} - F_{\text{C}} }{(F_{\text{O}})}$
Programme d'affinement	XND (11, 13)	

Les résultats sont présentés Fig. 1. Aucune des compositions étudiées ne présente de dispersion en fréquence. Quelle que soit la fréquence et la température, ϵ'' reste proche de zéro. Il n'y a pas de relaxation ferroélectrique. Pour $x = 0.3$ la forme, la température du maximum et l'hystéresis thermique sont du même type que ceux du composé pur $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ (9). L'accident vers 142 K attribué à une transition de phase entre deux phases incommensurables n'est toutefois pas observé. Coté Pb_2MgWO_6 on constate une rapide diminution de la température du maximum de la permittivité et un étalement du pic en fonction de la concentration en Te. Pour $x = 0.7$ on observe à coté du pic principal un épaulement à 240 K . Nous reviendrons sur ce point.

Les compositions ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.8$, et 0.9) ont été analysées par DSC. Les résultats sont en accord avec les mesures diélectriques. Pour $x = 0.3$ et 0.4 la température, la forme du pic, la valeur de ΔH (de l'ordre de 0.3 J/g) sont du même type que pour le composé pur $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ (9). Coté Pb_2MgWO_6 , le signal s'accompagne d'un ΔH plus important qui diminue rapidement au delà de 0.8 . Pour $x = 0.5$ nous n'avons pas observé de pic significatif. La composition $x = 0.7$ présente en plus du pic principal ($\Delta H = 0.6\text{ J/g}$) un pic étalé vers 240 K ($\Delta H = 0.5\text{ J/g}$). Le Tableau 2 donne les principales caractéristiques des pics de DSC observés en montée en température.

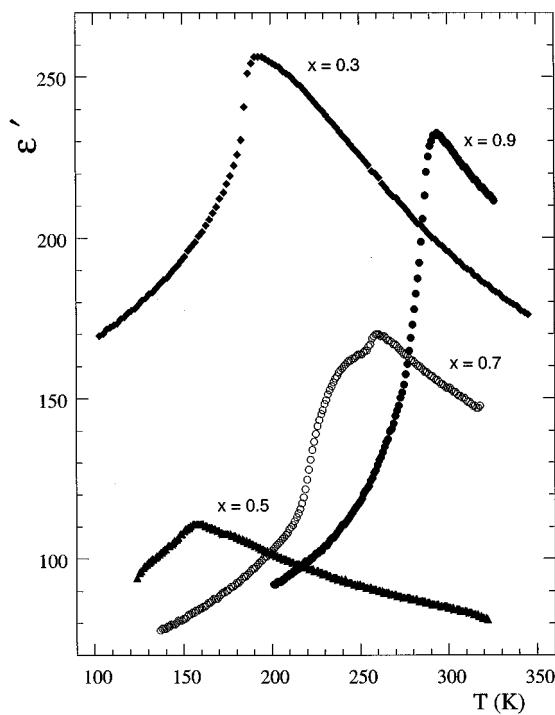


FIG. 1. Partie réelle de la permittivité (ϵ') en fonction de température.

1.2. *Diffraction des rayons X.* Nous avons enregistré un diagramme de diffraction X de chaque échantillon à 350 K et 80 K. Tous les diagrammes à 350 K sont indexables dans la maille cubique de groupe $Fm\bar{3}m$ caractéristique

TABLEAU 2
Pics observés en DSC (montée en température) en fonction de la concentration en W (x)

x	0.0	0.3	0.4	0.5	0.7	0.8	0.9	1.0
T_{\max} (K)	194 (2)	190 (2)	188 (2)		258–240 (3)	265 (3)	293 (2)	311 (2)
ΔH (J/g)	0.3 (1)	0.4 (1)	0.3 (1)		0.6–0.5 (2)	3.5 (1)	3.6 (1)	4.0 (1)

des structures ordonnées. A 80 K on distingue 4 régions. Les diagrammes de diffraction des compositions $x \leq 0.4$ sont en tout point identiques à celui de la phase incommensurable de Pb_2MgTeO_6 . Ils présentent à la fois les pics satellites et le faible dédoublement de la raie cubique (444)_c, qui caractérisent la faible distorsion rhomboédrique de cette phase (8). Au delà de cette valeur, on observe une phase orthorhombique similaire à celle du composé pur Pb_2MgWO_6 (Fig. 2). Ces deux phases coexistent pour $0.4 < x < 0.6$. Nous n'avons pas observé les pics satellites au delà de $x = 0.6$. Par contre les diagrammes montrent à partir de cette composition une deuxième phase de symétrie cubique qui ne disparaît qu'au delà de $x = 0.8$. Les raies de la phase cubique sont trop proches des réflexions principales de la phase incommensurable pour que nous puissions mettre en évidence un résidu de phase cubique en présence de la phase incommensurable. Il n'est pas exclu que la phase cubique soit également présente pour $x \leq 0.6$.

Dans un deuxième temps nous avons complété ces données en suivant l'évolution en température d'une sélection

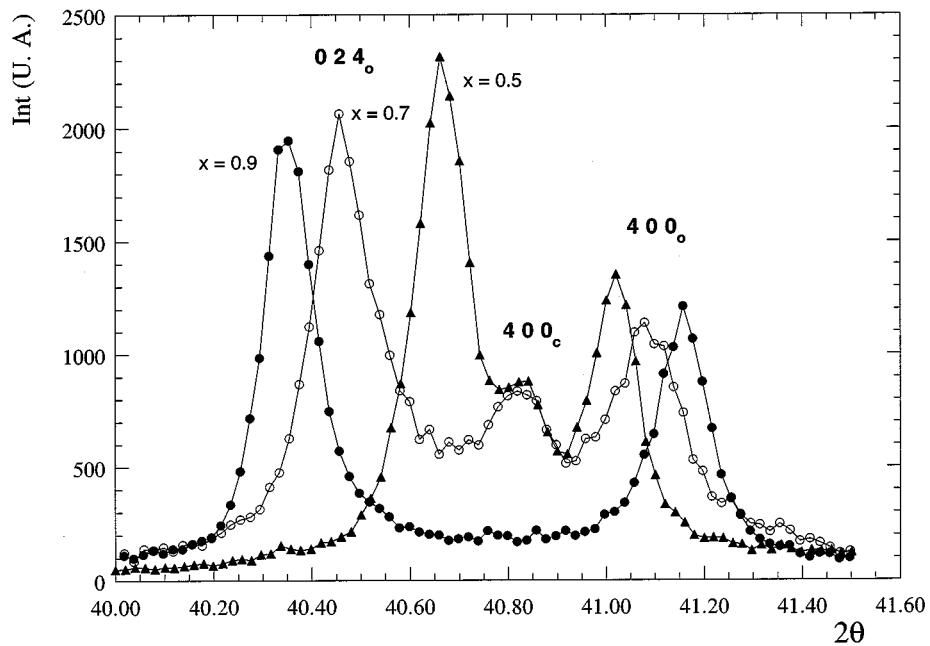


FIG. 2. Intensité diffractée autour de la position du pic cubique 400 pour différentes compositions ($T = 80$ K).

de raies pour les compositions $x = 0.4, 0.5, 0.7$, et 0.8 . Pour la composition $x = 0.4$, les pics satellites (Fig. 3) ainsi que le dédoublement de la raie (444)_c diaparaissent vers 190 K. Les raies satellites observées pour $x = 0.5$ sont très faibles. Leur profil est également plus large. Nous n'avons pas pu suivre leur évolution en fonction de la température. Par contre nous avons pu suivre l'évolution des raies de surstructure correspondant à la phase orthorhombique. Elles disparaissent vers 150 K. Au dessus de cette température la symétrie est cubique. Comme nous l'avons signalé au paragraphe précédent, à la composition $x = 0.7$ correspondent deux anomalies en mesures diélectriques et en DSC. Nous avons cherché à éclaircir ce point en suivant l'évolution de certaines raies de surstructure et des raies cubiques (400)_c et (220)_c. La distorsion orthorhombique et les raies de surstructure apparaissent vers 260 K. L'intensité des raies de la phase orthorhombique augmente progressivement avec l'abaissement de la température pour se stabiliser aux environs de 220 K. On n'observe pas de changement net vers 240 K. Les ΔH des pics mesurés en DSC sont faibles et du même ordre de grandeur que celui associé à transition quasi continue de $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$. Il est tout à fait normal qu'ils ne soient pas associés à une évolution brutale des raies. D'un autre côté, le

fait qu'il ne soit pas nécessaire d'introduire une nouvelle phase entre 260 et 240 K—nous avons vérifié ce point sur un diagramme complet—laisse supposer que les deux pics sont associés à la transition cubique/orthorhombique qui s'effectuerait dans un domaine de température assez large. La composition $x = 0.8$ présente une transition complète et peu étalée vers 265 K. Le domaine de coexistence cubique/orthorhombique n'est que de quelques degrés. On peut remarquer que la valeur du ΔH mesurée en DSC est du même ordre de grandeur que celle de Pb_2MgWO_6 .

Nous avons essayé de résumer l'ensemble de ces résultats en proposant le diagramme de phase de la Fig. 4.

2. Étude structurale

2.1. Phase orthorhombique des compositions $x = 0.5, 0.7$, et 0.9 . Nous avons affiné les diagrammes de diffraction X à 80 K des compositions $x = 0.5, 0.7$, et 0.9 (Fig. 5). Nous avons utilisé les positions de la phase orthorhombique de Pb_2MgWO_6 comme point de départ. Les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène n'ont pas été affinés. Les compositions $x = 0.7$ et 0.5 ont nécessité l'introduction d'une deuxième phase de symétrie cubique. Pour la com-

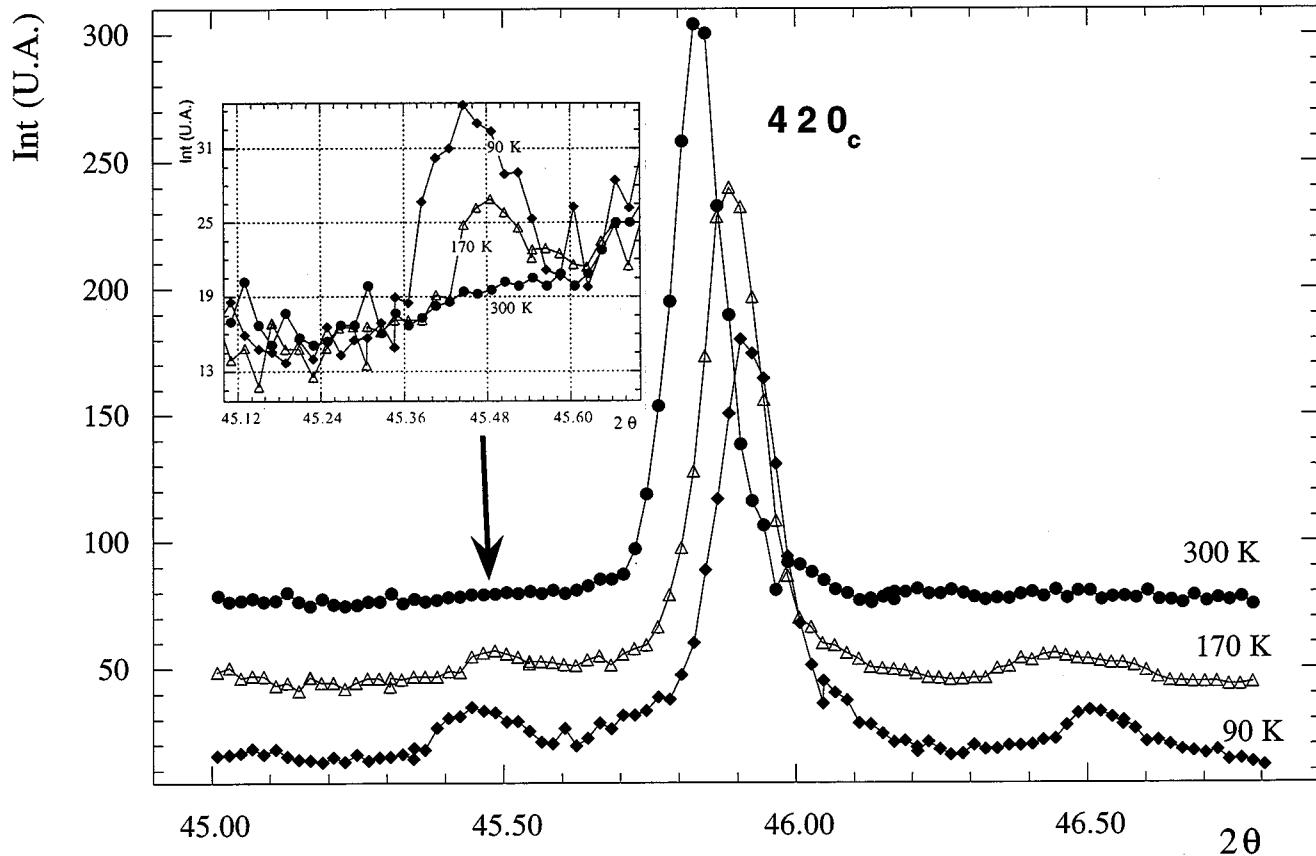


FIG. 3. Évolution des pics satellites en fonction de la température ($x = 0.4$).

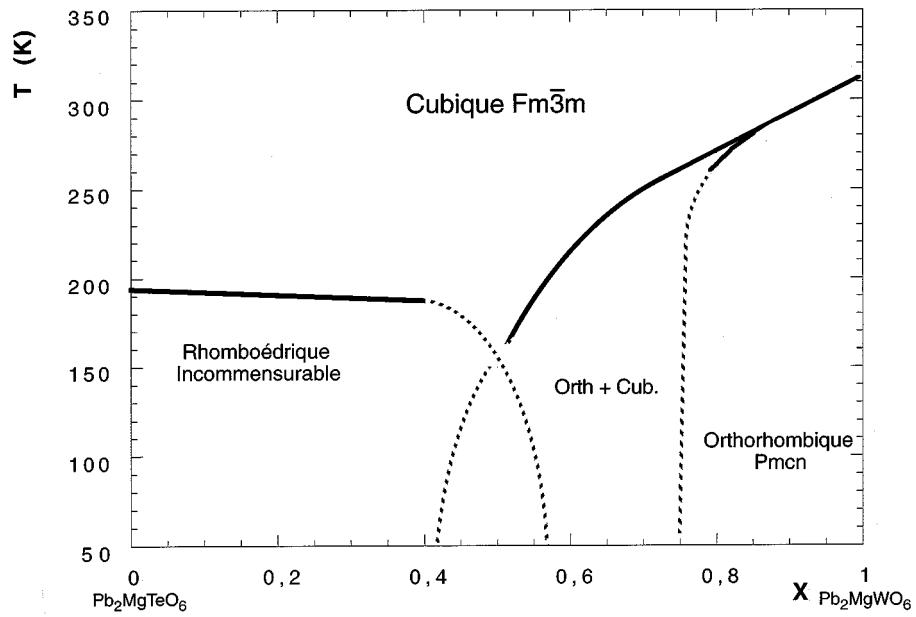


FIG. 4. Diagramme de phase de la solution solide $\text{Pb}_2\text{MgW}_x\text{Te}_{(1-x)}\text{O}_6$.

position $x = 0.5$ nous n'avons pas pris en compte les très faibles pics satellites. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3. Comme le montre le tableau la distorsion orthorhombique diminue avec l'augmentation du taux de Te. Le

déplacement principal des atomes de plomb Pb, par rapport à la structure cubique, s'effectue suivant une direction proche de $[012]_0$ (qui correspond à une direction $\langle 100 \rangle_c$). Le plomb se rapproche de 4 atomes d'oxygène et forme avec

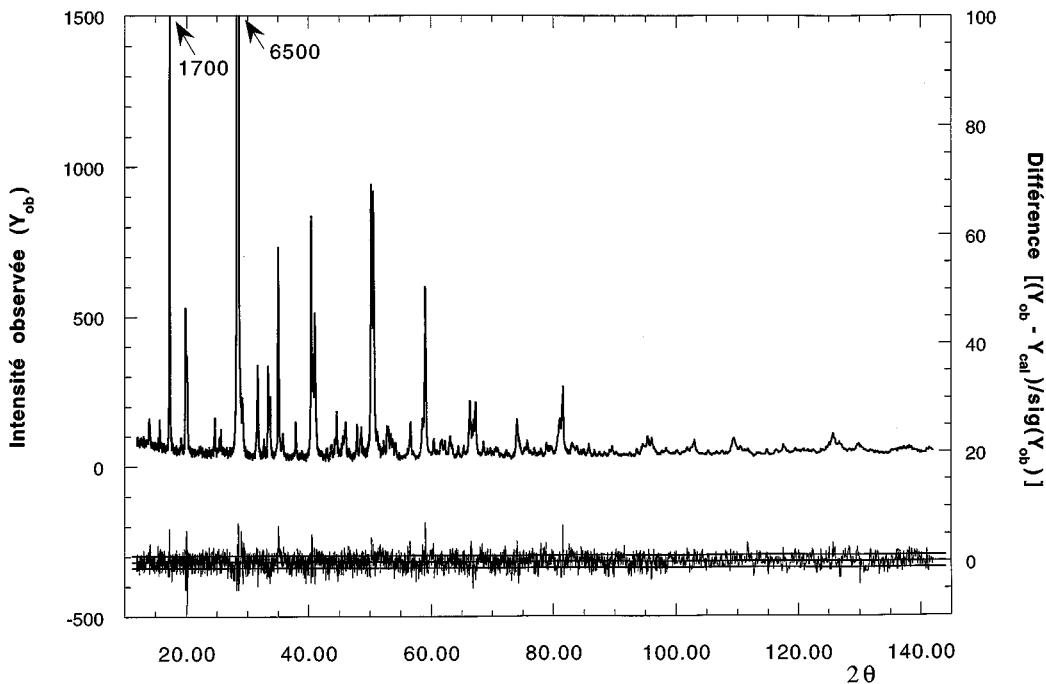


FIG. 5. Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction de la composition $x = 0.7$ ($T = 80$ K). Seules l'intensité observée (échelle de gauche) et la différence normalisée (droite) sont représentées.

TABLEAU 3
Coordonnées atomiques en fonction de la concentration en W
(T = 80 K)

	x	1.0 (Réf. 6)	0.9	0.7	0.5
Phase orthorhombique					
Pb	x	0.0062 (2)	0.0063 (3)	0.0055 (5)	0.0021 (4)
	Δx (Å)	0.049 (2)	0.049 (2)	0.045 (2)	0.011 (3)
	y	-0.2113 (2)	-0.2138 (2)	-0.2161 (3)	-0.2240 (2)
	Δy (Å)	0.212 (2)	0.208 (2)	0.191 (2)	0.142 (2)
	z	0.1464 (1)	0.1446 (1)	0.1418 (2)	0.1328 (1)
	Δz (Å)	0.245 (2)	0.222 (2)	0.189 (2)	0.082 (3)
	B (Å ²)	0.34 (2)	0.32 (2)	0.45 (4)	0.73 (3)
W/Te	x	0.25	0.25	0.25	0.25
	y	0.2569 (5)	0.2560 (8)	0.2562 (14)	0.2561 (9)
	z	0.1136 (2)	0.1140 (2)	0.1164 (4)	0.1204 (4)
	B (Å ²)	0.34 (3)	0.22 (3)	0.23 (4)	0.11 (3)
Mg	x	0.25	0.25	0.25	0.25
	y	0.7537 (6)	0.762 (6)	0.760 (9)	0.735 (5)
	z	0.3780 (3)	0.380 (2)	0.374 (3)	0.374 (3)
	B (Å ²)	0.21 (4)	0.22 (3)	0.23 (4)	0.11 (3)
O(1)	x	0.4910 (3)	0.491 (2)	0.485 (3)	0.489 (3)
	y	0.2298 (3)	0.242 (3)	0.241 (4)	0.251 (3)
	z	0.1340 (2)	0.132 (2)	0.134 (2)	0.127 (2)
	B (Å ²)	0.5	0.5	0.5	0.5
O(2)	x	0.25	0.25	0.25	0.25
	y	0.0135 (8)	0.001 (10)	0.015 (15)	0.023 (10)
	z	0.0032 (5)	0.011 (6)	0.010 (9)	0.005 (8)
	B (Å ²)	0.5	0.5	0.5	0.5
O(3)	x	0.25	0.25	0.25	0.25
	y	0.4974 (11)	0.483 (9)	0.492 (17)	0.498 (14)
	z	0.0097 (3)	0.010 (6)	0.003 (12)	0.005 (9)
	B (Å ²)	0.5	0.5	0.5	0.5
O(4)	x	0.25	0.25	0.25	0.25
	y	-0.0253 (9)	-0.018 (6)	-0.014 (9)	-0.006 (9)
	z	0.2359 (3)	0.239 (4)	0.239 (5)	0.240 (5)
	B (Å ²)	0.5	0.5	0.5	0.5
O(5)	x	0.25	0.25	0.25	0.25
	y	0.4629 (9)	0.468 (7)	0.453 (10)	0.474 (10)
	z	0.2514 (3)	0.253 (4)	0.244 (5)	0.248 (5)
	B (Å ²)	0.5	0.5	0.5	0.5
	a_o (Å)	7.9041 (3)	7.9166 (3)	7.9334 (12)	7.9447 (6)
	b_o (Å)	5.7035 (2)	5.6953 (2)	5.6843 (9)	5.6539 (4)
	c_o (Å)	11.4442 (4)	11.4242 (4)	11.3981 (18)	11.3491 (8)
Phase cubique					
pourcentage en masse (%)		21 (1)	15 (1)		
a_c (Å)		7.9854 (14)	7.9797 (6)		
R_{wp} (%)		8.1	8.9	7.7	
R_{Bragg} (%) Phase cubique		4.5	4.6	4.7	
R_{Bragg} (%) Phase orthorhombique		4.5	4.5	4.1	
$R_{Exp.}$ (%)		5.1	6.7	5.2	

ces derniers une pyramide à base carrée peu déformée dont il occupe le sommet (6). Le déplacement du Pb diminue avec la concentration en Te, entraînant une augmentation des 4 distances courtes Pb–O (Tableau 4). La structure orthorhombique se rapproche de la structure cubique. C'est

notamment le cas de la composition $x = 0.5$ où il y a peu de différence entre les 4 distances courtes et les distances Pb–O suivantes. Les déplacements atomiques de tous les atomes peuvent être décrits à partir des coordonnées symétriques des modes de vibration Σ_3 (de vecteur d'onde $q_\Sigma(0,1/2,1/2)$) et X_{10} ($q_x(1,0,0)$) (9). L'amplitude des déplacements associés à chaque mode peut-être facilement déduit du déplacement du plomb en comparant ses projections suivant [010]_o et [001]_o; la première correspond au mode X_{10} et la seconde au mode Σ_3 . Pour la composition $x = 0.9$ la composante [001]_o est, comme pour $x = 1.0$, légèrement supérieure à la composante suivant [010]_o. La situation s'inverse pour $x = 0.7$. Pour $x = 0.5$ l'amplitude du mode X_{10} est presque le double de celle du mode Σ_3 .

On peut remarquer que le pourcentage de la deuxième phase est plus faible pour $x = 0.5$ que pour $x = 0.7$. Dans ce dernier cas cette phase englobe tout ce qui n'appartient pas à la phase orthorhombique et correspond, au moins en grande partie, à la phase incommensurable. Le faible pourcentage explique pourquoi les satellites incommensurables sont si faibles et qu'il n'a pas été possible de les suivre en température.

2.2. Phase incommensurable de la composition $x = 0.4$. Les satellites incommensurables sont très peu intenses en

TABLEAU 4
Distances interatomiques (Å) dans la phase orthorhombique en fonction de la concentration en W (T = 80 K)

x	1.0 (Réf. 6)	0.9	0.7	0.5
Mg–O(1) i	2.056 (2)	2.06 (2)	2.11 (3)	2.07 (2)
Mg–O(4) ii	2.058 (5)	2.04 (5)	2.01 (7)	2.11 (6)
Mg–O(3) iii	2.070 (6)	2.08 (7)	2.04 (13)	2.12 (10)
Mg–O(2) iv	2.092 (6)	2.12 (7)	2.20 (11)	2.08 (8)
Mg–O(5)	2.202 (6)	2.22 (5)	2.29 (7)	2.06 (6)
W/Te–O(3)	1.815 (6)	1.76 (6)	1.86 (12)	1.89 (9)
W/Te–O(2)	1.877 (6)	1.87 (6)	1.83 (9)	1.86 (8)
W/Te–O(1)	1.925 (2)	1.92 (2)	1.88 (2)	1.90 (3)
W/Te–O(5)	1.967 (5)	2.00 (5)	1.834 (6)	1.90 (6)
W/Te–O(4)	2.133 (5)	2.12 (4)	2.07 (5)	2.01 (6)
Pb–O(4)	2.427 (3)	2.47 (3)	2.51 (4)	2.62 (4)
Pb–O(1) vi	2.520 (2)	2.57 (2)	2.57 (3)	2.69 (2)
Pb–O(1) v	2.538 (2)	2.60 (2)	2.60 (3)	2.73 (3)
Pb–O(5) v	2.541 (3)	2.56 (3)	2.59 (4)	2.66 (4)
Pb–O(2)	2.836 (4)	2.75 (5)	2.78 (7)	2.78 (6)
Pb–O(2) vii	2.882 (4)	2.96 (5)	2.90 (7)	2.82 (6)
Pb–O(5) viii	2.891 (6)	2.92 (3)	2.94 (4)	2.92 (4)
Pb–O(3) viii	2.944 (6)	3.01 (5)	3.00 (9)	2.91 (7)
Pb–O(4) ix	2.962 (6)	2.98 (3)	2.97 (4)	2.94 (4)
Pb–O(3) vii	3.098 (6)	3.10 (5)	3.05 (9)	2.98 (7)
Pb–O(1) x	3.096 (3)	3.10 (2)	3.09 (3)	2.95 (3)
Pb–O(1) vii	3.124 (3)	3.17 (2)	3.15 (3)	2.97 (2)

Codes de symétrie. (i) $x = 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; (ii) $x, y + 1, z$; (iii) $x, -y + 3/2, z + 1/2$; (iv) $x, -y + 1/2, z + 1/2$; (v) $x - 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$; (vi) $-x + 1/2, y, z$; (vii) $x - 1/2, -y, -z$; (viii) $x, y - 1, z$; (ix) $-x, y - 1/2, -z + 1/2$; (x) $-x + 1/2, y - 1, z$.

diffraction X . Par contre ils ressortent assez bien en diffraction de neutrons, aussi avons-nous utilisé cette technique pour étudier la phase incommensurable de la composition $x = 0.4$. L'analyse du diagramme de diffraction de $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ conduit aux groupes quadridimensionnels $R\bar{3}m(\delta\delta\delta)$ et $R\bar{3}(\delta\delta\delta)$ (9). Les deux solutions ont été envisagées lors de l'étude structurale, à 6 K, et seul le second groupe donne une solution acceptable (10). Dans l'hypothèse, très vraisemblable, où il existe une seconde transition de phase vers 142 K cette solution correspondrait donc à la structure de la phase à plus basse température. D'après les relations de filiation entre la phase cubique et la phase incommensurable ($R\bar{3}(\delta\delta\delta)$), il est possible que le groupe d'espace de la phase intermédiaire soit $R\bar{3}m(\delta\delta\delta)$. Nous n'avons pas observé, pour $x = 0.4$, d'anomalie de la permittivité diélectrique vers 142 K mais sans étude par diffusion Raman nous ne pouvons rien dire sur l'existence éventuelle d'une seconde transition de phase ni savoir à priori quel est le groupe d'espace de la structure enregistrée à 12 K. Nous avons donc considéré les deux groupes possibles. Seul le groupe $R\bar{3}(\delta\delta\delta)$ conduit à une solution satisfaisante (Fig. 6). Les résultats sont donnés dans le Tableau 5. La structure est isotype de celle de $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ à 6 K (Fig. 7). Le vecteur de modulation et la distorsion rhomboédrique sont comparables. La principale différence provient des facteurs d'agitation thermique, un peu plus grands, et d'une légère modification des amplitudes de modulation. Les atomes de plomb sont désordonnés dans la phase incommensurable. Il ne sont pas sur l'axe d'ordre 3 mais occupent 3 sites autour de ce dernier.

TABLEAU 5
Phase incommensurable de $\text{Pb}_2\text{MgTe}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_6$ à 12 K

	B_0	A_1	B_1	A_2	B_2	B (Å 2)
Coordonnées atomiques						
Pb	x	0.245 (4)	-0.0143 (3)	-0.0031 (3)	0.0010 (4)	0.0000 (5)
	y	0.218 (3)	0.0356 (2)	-0.0008 (2)	0.0031 (4)	0.0023 (4)
	z	0.279 (3)	-0.0140 (2)	0.0221 (2)	0.0016 (4)	-0.0019 (3)
O	x	0.250 (2)	-0.0354 (1)	-0.0149 (1)	0.0162 (1)	-0.0084 (2)
	y	-0.2678 (9)	0.0399 (1)	0.0007 (2)	-0.0133 (2)	0.0109 (2)
	z	-0.2443 (9)	-0.0180 (1)	0.0000 (2)	-0.0009 (2)	-0.0083 (2)
Te/W	x	0.5	0.0030 (1)			0.6 (2)
	y	0.5	0.0030 (1)			
	z	0.5	0.0030 (1)			
Mg	x	0.0	0.0054 (1)			0.9 (2)
	y	0.0	0.0054 (1)			
	z	0.0	0.0054 (1)			
Métrique						
	a (Å)	α (°)	δ			
	5.6507 (3)	59.99 (5)	0.109 (1)			
Facteurs d'accord (%)						
R_{wp}	8.1	R_I (Global)	4.6	R_I ($m = 0$)	2.7	R_I ($m = \pm 2$)
R_{exp}	4.6	R_F (Global)	6.0	R_F ($m = 0$)	2.6	R_F ($m = \pm 2$)
					9.4	R_F ($m = \pm 2$)
						10.4

TABLEAU 6
Phase cubique de $\text{Pb}_2\text{MgTe}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_6$ à 220 K

x	y	z	B (Å 2)	β_{11}	$\beta_{22} = \beta_{33}$
Coordonnées atomiques					
Pb	0.25	0.25	0.25	1.76 (3)	
Te/W	0.5	0.5	0.5	0.86 (8)	
Mg	0	0	0	0.56 (8)	
O	0.2597 (2)	0	0	1.46	0.0025 (3) 0.0073 (2)
Paramètre de maille (Å)					
Facteurs d'accord (%)					
R_{wp}		8.26		R_I	2.64
R_{exp}		5.00		R_F	2.46

Nous avons également affiné la structure de la phase cubique à 220 K. Les résultats sont donnés dans le Tableau 6. Les atomes de plomb et d'oxygène ont des facteurs d'agitation thermique relativement élevés comme dans les phases cubiques des autres composés de ce type qu'ils soient ordonnés (6, 10) ou non (17-19). Ce phénomène est du à un désordre de position de ces atomes autour de leur position théorique.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats a permis de proposer un diagramme de phases pour la solution solide (Fig. 4). Coté riche en W, la transition de phase cubique-orthorhombique est très sensible au taux de Te. La température de transition et la chaleur latente diminuent rapidement avec l'augmentation de la concentration en Te. Pour $x > 0.8$ la transition n'est plus complète. Elle s'effectue sur un intervalle d'une trentaine de degrés pour $x = 0.7$ et probablement, selon les résultats des mesures diélectriques et calorimétriques, sur un intervalle de température encore plus important pour $x = 0.5$. La transition de phase de Pb_2MgWO_6 semble liée à la présence du W sur le site B de la maille perovskite.

Le remplacement du Te par le W a beaucoup moins d'incidence sur la transition cubique rhomboédrique/incommensurable qui est très peu affectée tant que $x \leq 0.4$. La structure de la phase incommensurable de la composition $x = 0.4$ est équivalente à celle de $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$. Les déplacements modulés sont peu différents.

Le Pb reste désordonné dans la phase rhomboédrique. La structure rhomboédrique de $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (17) présente aussi un désordre de ce type et il y a tout lieu de penser que c'est également le cas des phases rhomboédriques de $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ et $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. En revanche il n'existe pas de désordre de position dans la phase orthorhombique. Cette symétrie permet au plomb d'occuper le sommet d'une pyramide à base carrée PbO_4 , analogue à celle rencontrée dans la structure

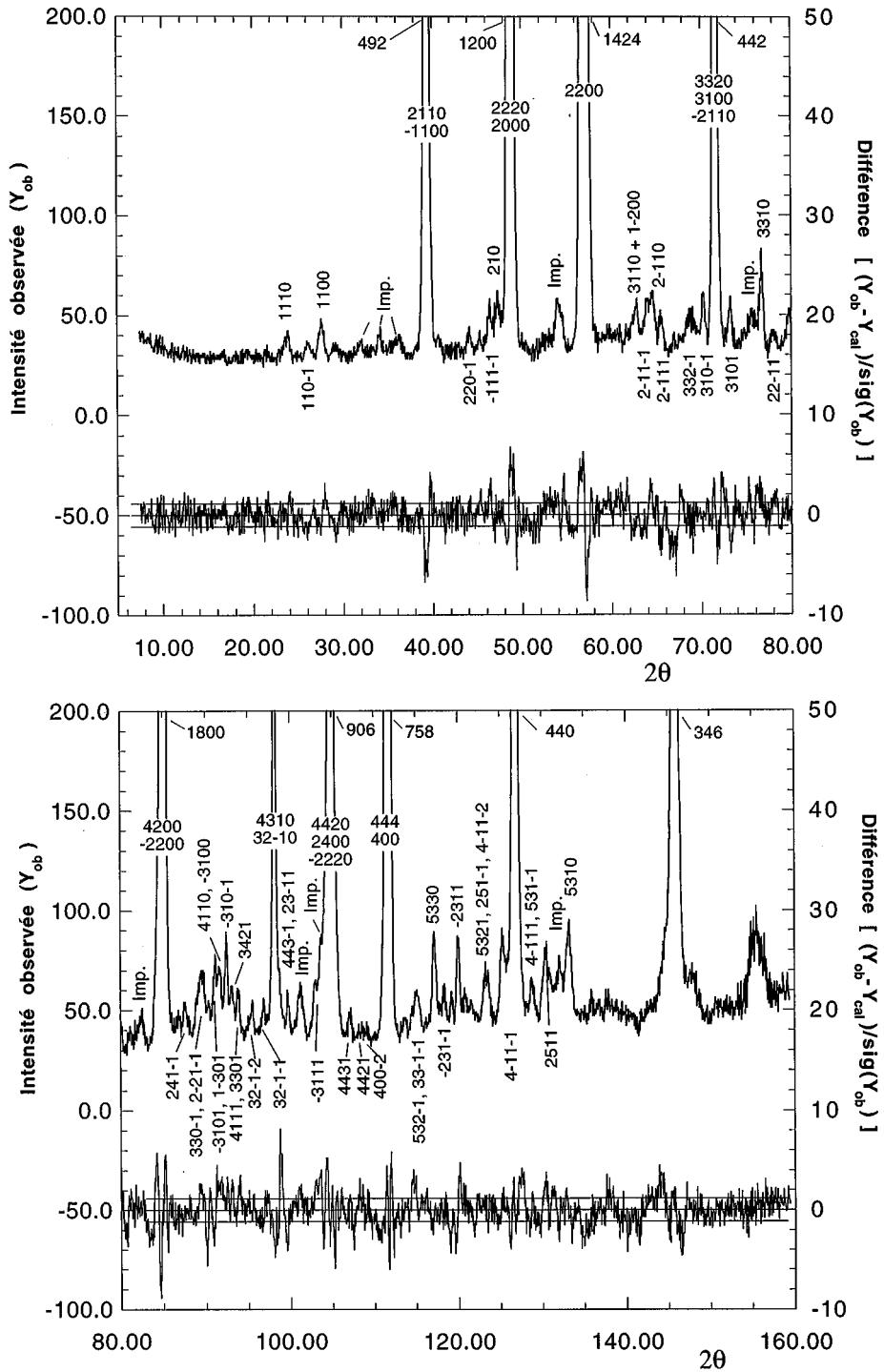


FIG. 6. Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction de la composition $x = 0.4$ ($T = 12$ K). Seules l'intensité observée (échelle de gauche) et la différence normalisée (droite) sont représentées.

de PbO_2 , révélant ainsi l'activité stéréochimique de la paire libre de Pb(II). Ce type de polyèdre de coordination, si on se réfère aux calculs *ab initio* pour PbTiO_3 , vient renforcer la stabilité de la structure. C'est vraisemblablement pour avoir

une telle configuration que les atomes de plomb sont hors de l'axe 3 dans la symétrie rhomboédrique. En restant sur l'axe d'ordre 3 le plomb ne pourrait se rapprocher que de 3 oxygènes.

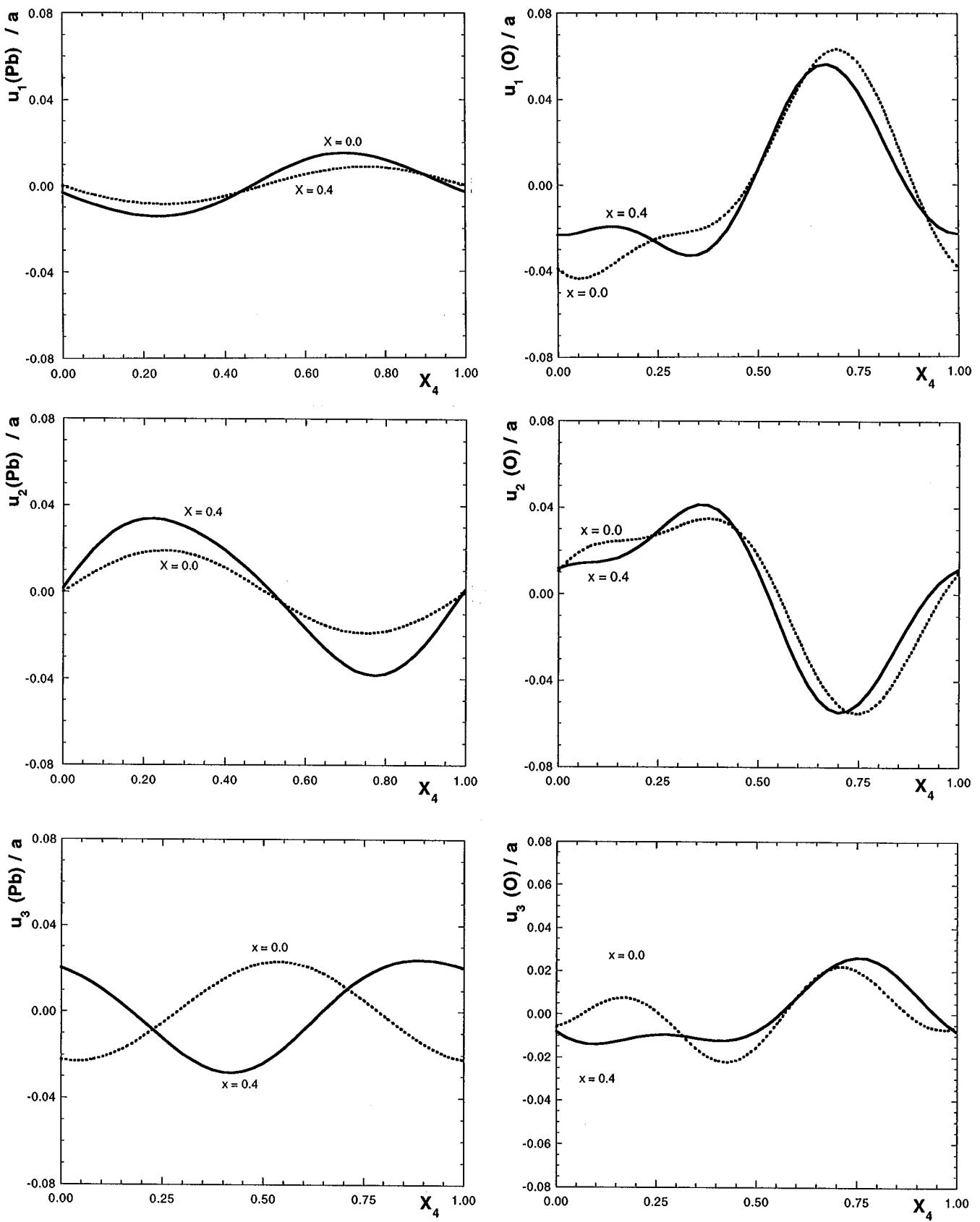


FIG. 7. Déplacements modulés des atomes de plomb et d'oxygène pour $x = 0.0$ et $x = 0.4$.

RÉFÉRENCES

1. F. S. Galasso, "Perovskites and High Tc Superconductors." Gordon and Breach, New York, 1990.
2. A. I. Zavslaskii, and M. F. Bryzhina, *Sov. Phys. Cryst.* **7**, 577 (1963).
3. G. Bayer, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 604 (1963).
4. G. A. Smolenskii, N. N. Krainik, and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys.-Sol. State* **3**, 714 (1961).
5. G. Baldinozzi, Ph. Sciau, and A. Bulou, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 8109 (1995).
6. G. Baldinozzi, Ph. Sciau, M. Pinot, and D. Grebille, *Acta Crystallogr. B* **51**, 668 (1995).
7. E. D. Politova and Yu. N. Venevtsev, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **209**, 838 (1973).
8. G. Baldinozzi, Ph. Sciau, J. Moret, and P. A. Buffat, *Solid State Commun.* **5**, 441 (1994).
9. G. Baldinozzi, Ph. Sciau, and A. Bulou, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 10531 (1997).
10. G. Baldinozzi, D. Grebille, Ph. Sciau, J.-M. Kiat, J. Moret, and J. Bérar, *J. Phys. Condens. Matter.*, in press.
11. G. Baldinozzi, J.-F. Bérar and D. Grebille, "Aperiodic' 97, Proceedings of the International Conference on Aperiodic Crystals", France, Alpes d'Huez aout 1997, in press.
12. J.-F. Bérar, G. Calvarin, and D. Weigel, *J. Appl. Cryst.* **13**, 201 (1980).
13. J.-F. Bérar and P. Garnier, "APD 2nd Conference," *N.I.S.T. Special Pub.* **846**, 212 (1992).
14. P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr. A* **33**, 493 (1977).
15. P. M. de Wolff, T. Janssen, and A. Janner, *Acta Crystallogr. A* **37**, 625 (1981).
16. "International Tables for Crystallography," Vol. C, The International Union of Crystallography. Kluwer Academic, Dordrecht, 1992.
17. C. Malibert, B. Dkhil, J.-M. Kiat, D. Durand, J.-F. Bérar, and A. Spasojevic de Biré, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 7485 (1997).
18. A. Geddo Lehmann, F. Kubel, and H. Schmid, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8201 (1997).
19. A. Verbaere, Y. Piffard, Z. G. Ye, and E. Husson, *Mat. Res. Bull.* **27**, 1227 (1992).