

Effet Jahn-Teller Coopératif dans le Système Mn_3O_4 - Mn_2SnO_4

MARC NOGUÉS ET PAUL POIX

Laboratoire de Chimie Minérale, Université de Paris XI,
Bâtiment 420, Centre Scientifique d'Orsay, 91405, France

Received June 25, 1973

Mn^{3+} ion ($3d^4, t_{2g}^3 e_g^1$) is liable to induce, by a cooperative Jahn-Teller effect, a macroscopic distortion of the cubic spinel structure; it is so in haussmanite Mn_3O_4 , a tetragonal structure. The effect of chemical composition on "tetragonal-cubic" spinel transformations in the system Mn_3O_4 - Mn_2SnO_4 has been studied by X-ray diffraction; the c and a' unit-cell dimensions show an abrupt change at a critical composition beyond which the system has the cubic spinel structure. The cation distribution has been worked out from an analysis of the X-ray diffraction intensities, and a correlation between the number of Mn^{3+} ions in octahedral sites and the degree of distortion has been obtained; the values of "cation-anion" bond distances, in six coordination, show that, in this system, the oxygen octahedral distortion and the macroscopic cell distortion are in a direct relationship. The paramagnetic study always attributes the "high-spin" configuration $t_{2g}^3 e_g^1$ to manganese.

Introduction

Lors de la synthèse de l'orthostannate de manganèse Mn_2SnO_4 (1), à partir du mélange $SnO_2 + 2MnO$, l'oxydation du protoxyde de manganèse ne pouvait être évitée au cours du broyage à l'air. Les phases obtenues sont légèrement oxydées: il y a formation d'une solution solide Mn_2SnO_4 - Mn_3O_4 avec rejet de l'oxyde stannique SnO_2 . Ce fait, ainsi que la possibilité pour l'ion Mn^{3+} ($3d^4$) d'induire, à partir d'une certaine concentration, une déformation de la maille cubique type spinelle par effet Jahn-Teller (2, 3), nous ont amenés à entreprendre l'étude du système Mn_3O_4 - Mn_2SnO_4 .

Liaison Cristallographique Entre les Deux Systèmes

Il existe une corrélation entre la structure spinelle de groupe d'espace $Fd3m$ et la structure haussmanite de groupe d'espace $I4_1/amd$: $Fd3m$ et $I4_1/amd$ admettent tous deux $I4_122$ comme sous-groupe d'espace; le passage de $I4_122$ à $I4_1/amd$ (4) peut se faire en ajoutant une centre de symétrie (1/8, 1/8, 1/8), le passage de $I4_122$ à $Fd3m$ (4) demande l'adjonction des opérateurs commutables: centre de symétrie et axe d'ordre 3;

comme $Fd3m$ et $I4_1/amd$ ont même centre de symétrie, ceci implique que $I4_1/amd$ est sous-groupe de $Fd3m$: $I4_1/amd. (3) = Fd3m$.

Nous pouvons faire correspondre une à une les positions équivalentes des atomes dans le groupe d'espace $Fd3m$ à celles de $I4_1/amd$ sans prendre en considération les positions de $Fd3m$ qui résultent de l'axe 3. Le changement d'axes de repère, de la maille cubique (X, Y, Z) à la maille quadratique (x, y, z), doit transformer les translations

$$(0, 0, 0) \text{ et } (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \text{ de } Fd3m \text{ en}$$

$$(0, 0, 0) \text{ et } (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \text{ de } I4_1/amd;$$

un tel changement est obtenu par application de la matrice

$$M = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

aux axes de la maille cubique (Fig. 1):

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}_{\text{quadratique}} = M \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix}_{\text{cubique}}$$

ce formalisme matriciel conduit, entre les deux groupes d'espaces $Fd3m$ et $I4_1/amd$:

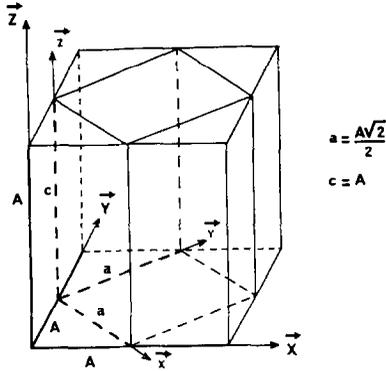


FIG. 1. Changement d'axes de repère: cubique (X, Y, Z) → quadratique (x, y, z).

TABLEAU I

EXEMPLES DE CORRESPONDANCES DE POSITION DES ATOMES ENTRE FAMILLES DE WYCKOFF DES GROUPES D'ESPACE $Fd3m$ ET $I4_1/amd$

$Fd3m$		$I4_1/amd$	
Famille	Position	Famille	Position
8 a	(0, 0, 0)	4 a	(0, 0, 0)
16 d	(5/8, 5/8, 5/8)	8 d	(0, 1/4, 5/8)
32 e	(x_c, x_c, x_c) Avec: $x_c \sim 3/8$	16 h	($\bar{x}_q, 0, z_q$) Avec: $x_q \sim 1/4$ $z_q \sim 3/8$

— aux correspondances d'indexation des plans de diffraction:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{quadratique}} = M \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{cubique}}$$

soit

$$h_q = \frac{h_c - k_c}{2}, \quad k_q = \frac{h_c + k_c}{2}, \quad \text{et } l_q = l_c;$$

— aux correspondances de position des familles de Wyckoff: Tableau I, par l'intermédiaire de la matrice M' , inverse transposée de M :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{quadratique}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{cubique}};$$

Les relations suivantes, entre les paramètres de position de l'oxygène, apparaissent: $2x_c = \bar{x}_q$ et $x_c = z_q$; elles permettent de retrouver toutes les positions de la famille "16 h" du groupe d'espace $I4_1/amd$ à partir des valeurs obtenues par application de la matrice (M') à la famille "32 e" de $Fd3m$:

— aux correspondances d'intensité:

le plan 220 dans $Fd3m$ et les plans 200 et 112 dans $I4_1/amd$ sont indépendants de la contribution des cations en sites octaédriques.

Preparation

Synthèse de Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , et Mn_2SnO_4

Les oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 ont été préparés par décomposition de l'oxalate de manganèse respectivement à 700 et à 1000°C; cette décomposition a été suivie à la thermobalance.

La synthèse directe de Mn_2SnO_4 à partir de

SnO_2 et MnO conduisant à une phase non stoechiométrique, nous avons envisagé une nouvelle méthode qui consiste à faire réagir SnO sur Mn_2O_3 (1). La réaction d'oxydo-réduction: $Sn^{2+} + 2Mn^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Mn^{2+}$ s'effectue sous vide, à 800°C, et conduit à une phase Mn_2SnO_4 exempte de SnO_2 , et de paramètre $a = (8.879 \pm 0.002)$ Å, valeur attendue par plusieurs auteurs (5, 6).

Synthèse des composés $tMn_3O_4 + (1-t)Mn_2SnO_4$

Différentes compositions du système Mn_3O_4 - Mn_2SnO_4 ont été préparées par mélange direct des oxydes SnO , Mn_2O_3 , et Mn_3O_4 pris en proportions calculées. Chaque mélange d'oxydes est soigneusement broyé, puis mis en tube de platine lequel est ensuite placé dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire. Tous les échantillons subissent deux ou trois recuits de trois jours à 1100°C; les ampoules, sorties du four, sont ramenées à la température ambiante par trempe à l'eau; les recuits sont suivis de broyages d'homogénéisation et de contrôles aux rayons X.

Le diagramme de phases s'établit ainsi (Fig. 2):

- un domaine où toutes les phases présentent une structure cubique pour $0 \leq t \leq 0.30$;
- un domaine où coexistent, pour chaque composition, deux phases de structure différente, spinelle et haussmanite, pour $0.30 < t < 0.40$;
- un domaine où toutes les phases présentent une structure quadratique pour $0.40 \leq t \leq 1$.

Etude Cristallographique

Les mesures de paramètres et d'intensités ont été faites avec un diffractomètre enregistreur Philips PW 1310/00; la méthode par "reflexion"

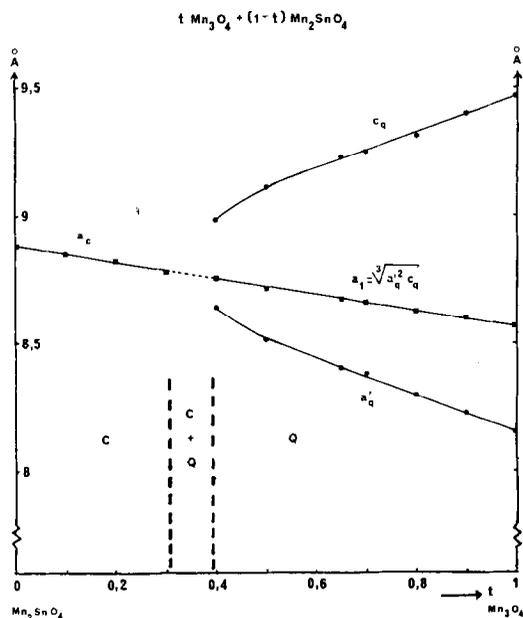


FIG. 2. Variation des paramètres cristallins en fonction de la composition: a_c des phases à structure cubique; $a'_q = a_q(2)^{1/2}$, c_q et $a_1 = (a_q'^2 c_q)^{1/3}$ des phases à structure quadratique.

sur un échantillon plan a été adoptée en utilisant la radiation $\lambda K\alpha$ du cuivre et NaCl, $a = 5.639 \text{ \AA}$, comme étalon interne.

Variation paramétrique

La Fig. 2 représente, en fonction de la composition t des termes n'appartenant pas au domaine biphasé, la variation des paramètres cristallins mesurés avec une précision de 0.005 \AA ; nous avons tracé, dans le domaine quadratique, la variation du paramètre d'une maille cubique de

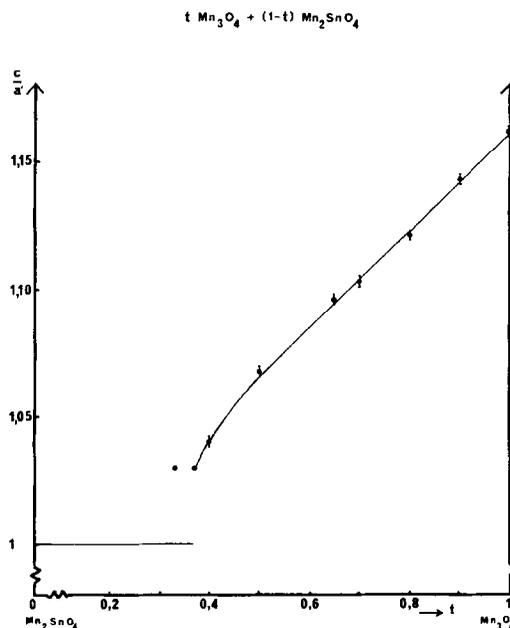


FIG. 3. Variation de la distorsion cristalline c/a' en fonction de la composition.

volume double de celui de la maille quadratique: $a_1 = (a_q'^2 c_q)^{1/3}$; la Fig. 2 met en évidence une évolution continue et linéaire entre ce paramètre équivalent a_1 et celui des phases cubiques a_c . Dans le domaine biphasé, Tableau II, les paramètres des phases à structure cubique sont constants, à la précision des mesures près, de même que ceux des phases à structure quadratique où le rapport c/a' vaut 1.030.

La Fig. 3 présente l'évolution de la distorsion cristalline en fonction de la composition t . Le rapport c/a' diminue avec la concentration en oxyde salin de manganèse jusqu'à la valeur 1.030,

TABLEAU II

SYMÉTRIE ET PARAMÈTRES DE MAILLE DES PHASES OBSERVÉES DANS LE DOMAINE MIXTE
"SPINELLE-HAUSSMANITE": $0.30 < t < 0.40$

t	Systeme	a_c (\AA)	$a'_q = a_q(2)^{1/2}$ (\AA)	c_q (\AA)	c_q/a'_q (± 0.002)	$a_1 = (a_q'^2 c_q)^{1/3}$ (\AA)
0.37	Quadratique		8.673	8.937	1.030	8.760
	Cubique	8.77				
0.35	Cubique	8.770				
	Quadratique		8.677	8.935	1.029	8.761
0.33	Cubique	8.771				
	Quadratique		8.676	8.926	1.029	8.758

TABLEAU III

ETUDE DES INTENSITÉS DE RAIES DE QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES $/Mn_3O_4 + (1 - t)Mn_2SnO_4$: FACTEUR D'ACCORD R , VALEURS DES DISTANCES "CATION-ANION" EN COORDINENCE 4 ET 6 ET DISTORSION OCTAÉDRIQUE β_2/β_1 ^a

t	$R \times 100$	xFd_{3m} ou		Z_{141}/amd	$(Mn-O)_4$ (Å) (± 0.02)	[Me-O] ₆ ou		β_2/β_1 (± 0.01)
		x_{141}/amd	(± 0.003)			$\beta_2 = [Me-O_2]_6$ (Å)	$\beta_1 = [Me-O_1]_6$ (± 0.02)	
1	7	0.228		0.384	2.02	2.28	1.95	1.17
0.90	4	0.228		0.382	2.01	2.28	1.97	1.16
0.70	5	0.230		0.385	2.03	2.22	2.01	1.10
0.65	6	0.230		0.384	2.02	2.23	2.02	1.10
0.50	6	0.233		0.382	2.01	2.21	2.06	1.07
0.40	5.5	0.232		0.386	2.04	2.15	2.08	1.03
0.20	7		0.384		2.05		2.13	1
0.10	5		0.385		2.07		2.12	1
0	5		0.384		2.06		2.14	1

^a Radiation: $CuK\alpha$.

puis passe brusquement de cette valeur à la valeur 1.

La coexistence des deux phases de structure différente et la variation du rapport c/a' montrent que la transition est discontinue entre les structures spinelle et haussmanite.

Intensités de raies

Nous avons déterminé la distribution des cations et les valeurs des paramètres de position de l'oxygène par étude des intensités de raies de diffraction aux rayons X de quelques composés n'appartenant pas au domaine biphasé. Nos mesures ont été traitées sur ordinateur à l'aide d'un programme de calcul dans lequel le facteur d'accord entre intensités observées et calculées, a été défini ainsi: $R = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$.

Le Tableau III présente la composition des termes étudiés et nos résultats. Les meilleures valeurs du facteur d'accord R sont toujours obtenues lorsque tout l'étain mis en jeu se situe en position octaédrique; il n'est pas possible de distinguer entre les ions Mn^{2+} et Mn^{3+} du fait de leurs facteurs de diffusion très voisins.

Les valeurs des paramètres de position de l'oxygène obtenues pour Mn_3O_4 sont en bon accord avec celles déterminées par diffraction neutronique par Boucher, Buhl, et Perrin (7). Les valeurs obtenues pour les solutions solides varient peu; en effet, dans le domaine quadratique, d'après les relations $x_c = (1 - x_q)/2$ et $x_c = z_q$, la valeur du paramètre pseudocubique x_c est, aux erreurs expérimentales près, toujours voisine de 0.384 qui est celle observée dans le domaine cubique.

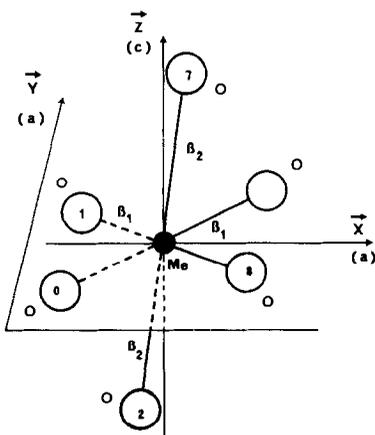


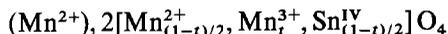
FIG. 4. Schéma de l'octaèdre d'oxygène autour du cation Me^{n+} .

Nous avons calculé les distances "cation-anion" (Tableau III):

- en coordinence 4: la distance "manganèse-oxygène" est, à ± 0.03 Å près, toujours voisine de la valeur expérimentale généralement observée, 2.04 Å, pour le manganèse à l'état d'oxydation 2+ en site tétraédrique;
- en coordinence 6: dans le domaine quadratique, nous observons deux distances différentes β_2 et β_1 (Fig. 4), en nombre respectif de deux longues et quatre courtes; l'octaèdre moyen d'oxygène devient de moins en moins déformé lorsque la concentration en Mn_3O_4 diminue. Le rapport β_2/β_1 de ces deux distances est, aux erreurs expérimentales près, égal au rapport des paramètres c/a' (Tableau II), pour toute composition.

Discussion des Résultats

L'évolution linéaire des paramètres de maille a_c et a_1 (Fig. 2) montre que la substitution de $Mn^{2+} + Sn^{IV}$ par $2Mn^{3+}$ s'effectuerait sur le même site cristallographique; l'étude des intensités place l'étain en coordinence 6, en outre les valeurs obtenues pour la distance "manganèse-oxygène" en coordinence 4, de l'ordre de 2.04 Å, conduisent au fait que les sites tétraédriques peuvent être totalement occupés par des ions Mn^{2+} ; nous pensons donc que la répartition la plus probable des cations, en fonction de la composition, est la suivante:



Il y a compatibilité entre la déformation cristalline et l'état électronique du manganèse; en effet, les valeurs des constantes de Curie observées varient, en fonction de la composition, de 8.84 pour Mn_2SnO_4 à 10.72 pour Mn_3O_4 ; ces valeurs sont compatibles avec une constante de Curie observée de 4.42 pour Mn^{2+} et de 3.15 pour Mn^{3+} à l'état de spin fort: $t_{2g}^3 e_g^1$.

Il apparaît donc qu'une occupation minimum de 40% des sites octaédriques par des ions Mn^{3+} est suffisante pour entraîner une distorsion de la maille spinelle par effet Jahn-Teller coopératif. Cette déformation macroscopique de la maille semble directement liée à la déformation microscopique de l'octaèdre du fait de l'égalité des rapports c/a' et β_2/β_1 .

Pendant nous observons, dans le domaine biphasé, des phases à structure quadratique avec un rapport $c/a' = 1.030$; ceci impliquerait qu'une concentration légèrement plus faible que $t = 0.40$

peut entraîner un effet coopératif; mais nos divers recuits ne nous ont pas permis d'isoler parfaitement, dans ce domaine, les phases observées afin de les étudier.

Conclusion

Les résultats, pour ce système $Mn_3O_4-Mn_2SnO_4$, sont analogues à ceux obtenus antérieurement pour le système $ZnMn_2O_4-Zn_2SnO_4$ (8); la transition "spinelle-haussmanite" est discontinue; la substitution des cations s'effectue en site octaédrique où se trouvent tous les ions Mn^{3+} à l'état de spin fort; la déformation octaédrique entraîne directement, par effet Jahn-Teller coopératif, la déformation de la maille spinelle, à partir d'une certaine concentration d'ions Mn^{3+} en coordinence 6; et, c'est sur ce taux que réside la différence fondamentale entre les deux systèmes.

Dans le cas du zinc, nous observons un taux d'occupation de 50% des sites octaédriques par des ions Mn^{3+} , alors que dans le système $Mn_3O_4-Mn_2SnO_4$, un taux de 40% s'avère suffisant. Pour tenter d'expliquer ce résultat, nous émettrons

l'hypothèse suivante: nous pensons que, dans le cas du manganèse, il pourrait s'établir un échange d'électrons entre les ions Mn^{2+} et Mn^{3+} le long des chaînes d'octaèdres de la maille; cet échange, qui est impossible entre Zn^{2+} et Mn^{3+} , favoriserait ici un effet Jahn-Teller coopératif à un taux relativement plus faible. Toutefois, ceci demande à être confirmé et nous n'excluons pas d'autres hypothèses.

References

1. M. NOGUES ET P. POIX, *Ann. Chim.* **3**, 335 (1968).
2. H. A. JAHN ET E. TELLER, *Proc. Roy. Soc. London A* **161**, 220 (1937).
3. H. A. JAHN ET E. TELLER, *Proc. Roy. Soc. London A* **164**, 117 (1938).
4. M. J. BUEGER, "Elementary Crystallography" pp. 282, 389, 429, John Wiley and Sons, Inc., New York (1963).
5. M. A. GILLES ET D. W. MITCHELL, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 182 (1959).
6. D. G. WICKHAM, N. MENYUK, ET K. DWIGHT, *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 316 (1961).
7. B. BOUCHER, R. BUHL, ET M. PERRIN, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 2429 (1971).
8. M. NOGUES ET P. POIX, *Ann. Chim.* **7**, 301 (1972).