

## Evolution structurale de monoxydes non-stoechiométriques du type wüstite: Simulations et relations entre paramètres structuraux

JEAN-RAYMOND GAVARRI

*Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Laboratoire de Chimie Physique du Solide, ERA au CNRS n°456, 92290 Châtenay-Malabry, France*

ET CLAUDE CAREL

*Laboratoire de Cristalochimie, UER "Structure et Propriétés de la Matière," L.A. au CNRS n°254, Avenue du Maréchal Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France*

Received November 20, 1980

For nonstoichiometric monoxides  $M_{1-z}O$  (or  $MO_x$ ) of the wüstite type, it is possible to forecast the trend of experimental graphs representing the parameters  $a$  of the cubic cell or the temperature factor  $B$  vs temperature  $\Theta$  or composition  $z$  (or  $x$ ). A criterion for the experimental accuracy allows to justify the existence or not of a curvature on the graphs. The parameter  $a$  is calculated *a priori* for wüstite ( $M = Fe$ ) vs  $z$ . A model gives the law of variation of  $a$  vs some ionic species and the ratio  $\rho = (z + t)/t$ ;  $t$  is the rate of interstitials. The law is  $a = a_0[1 - \frac{1}{3}\beta^*z]$ . The calculated value obtained for  $\beta^*$  agrees well with the experimental mean value  $\langle\beta\rangle = 0.28$ . This model applies to the monoxide  $Mn_{1-z}O$  for which the calculated value of  $\beta^*$  is close to  $\langle\beta\rangle = 0.29$ . In a second model, the cell volume is defined as being the weighted mean of the volumes of distorted and undistorted cells. With knowledge of  $\beta^*$  and  $\rho$ , it is possible to evaluate the mean radius of a vacancy for each oxide. The factor  $B$  is the sum of two contributions  $B_{Th}(\Theta)$  and  $B_{Si}(z)$ . This latter varies linearly with  $z$ . The coefficient  $p = (\partial B/\partial z)_\Theta$  can be calculated *a priori* from simulations of the shifts resulting from clusters of point defects. Knowing  $\beta^*$ ,  $p$  may be located between 3 and 10 Å<sup>2</sup> according to the assumptions. The experimental value for the wüstite under equilibrium conditions is  $p = 4.2$  Å<sup>2</sup>. An empirical relation between  $B_{Th}(\Theta)$  and  $a(\Theta)$  is discussed from the point of view of Grüneisen's law. When the molar heat  $C_p$  is known, it is possible to evaluate the mean force constant  $D = 0.78$  mdyne/Å for the bonds in  $Fe_{1-z}O$ . The compressibility coefficient  $\chi_0$  is then obtained. It can be compared with the measured value from the literature, at 25°C under zero pressure.

Pours des monoxydes non-stoechiométriques du type wüstite  $M_{1-z}O$  (ou  $MO_x$ ), il est possible de prévoir l'allure des graphes expérimentaux représentant le paramètre  $a$  de la maille cubique ou le facteur d'atténuation  $B$  en fonction de la température  $\Theta$  ou de la composition  $z$  (ou  $x$ ). Un critère de précision expérimentale permet de justifier l'existence d'une courbure éventuelle des graphes. Le paramètre  $a$  est calculé *a priori* pour la wüstite ( $M = Fe$ ) en fonction de  $z$ . Un premier modèle exprime  $a$  en fonction des diverses entités ioniques et du rapport  $\rho = (z + t)/t$ , où  $t$  est le taux d'interstitiels, selon une loi  $a = a_0[1 - \frac{1}{3}\beta^*z]$ . L'ordre de grandeur obtenu pour  $\beta^*$  est en bon accord avec la valeur expérimentale moyenne  $\langle\beta\rangle = 0,28$ . Le modèle s'applique au monoxyde  $Mn_{1-z}O$  pour lequel  $\beta^*$  calculé est proche de  $\langle\beta\rangle = 0,29$ . Un second modèle définit le volume de la maille comme étant la moyenne pondérée entre des volumes de mailles déformées et de mailles non-déformées. Connaissant  $\beta^*$  et  $\rho$ , il est possible d'évaluer le rayon moyen d'une lacune pour chacun des oxydes.

Le facteur d'atténuation  $B$  est la somme de deux contributions  $B_{\text{Th}}(\Theta)$  et  $B_{\text{Si}}(z)$ . Cette dernière varie linéairement avec  $z$ . Le coefficient  $p = (\partial B / \partial z)_\Theta$  peut être calculé *a priori* à partir de simulations des déplacements induits par des amas de défauts ponctuels. Connaissant  $\beta^*$ ,  $p$  est localisable entre 3 et 10 Å<sup>2</sup> suivant les hypothèses. La valeur expérimentale pour la wüstite à l'équilibre est  $p = 4,2$  Å<sup>2</sup>. Une relation empirique entre  $B_{\text{Th}}(\Theta)$  et  $a(\Theta)$  est discutée du point de vue de la loi de Grüneisen. Connaissant la capacité calorifique  $C_v(\Theta)$ , on peut évaluer la constante de force moyenne  $D = 0,78$  mdyne/Å pour les liaisons dans  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$ . Le coefficient de compressibilité  $\chi_0$  est alors connu et comparable à la valeur mesurée à 25°C et sous pression nulle, telle qu'on la trouve dans la bibliographie.

## 1. Introduction

Les études d'évolution structurale en fonction soit de la température soit de l'écart à la stoechiométrie, que l'on peut trouver dans la bibliographie, permettent de définir des lois de variation empiriques pour les paramètres cristallographiques. Dans le cas de composés cubiques non-stoechiométriques, le paramètre de la maille  $a$  ou le facteur d'atténuation isotrope moyen  $B$  est le plus souvent représenté par des lois de variation linéaires en fonction de la température  $\Theta$  ou de la composition. Des lois du second degré peuvent être envisagées lorsqu'une courbure existe sur le graphe expérimental.

A partir de l'exemple classique du monoxyde de fer de formule chimique  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$ , noté aussi  $\text{FeO}_x$  ou  $\text{FeO}_{1+u}$  (1-5), nous essayons dans cette étude de prévoir ces diverses lois de variation, leur caractère linéaire ou non et donc de justifier les observations expérimentales. Nous nous plaçons dans l'optique où ces lois sont généralisables.

## 2. Modèles d'évolution du paramètre de la maille cubique $a$

Lorsqu'un graphe expérimental décrivant une grandeur  $G$  en fonction d'un paramètre  $y$  présente une courbure, il est possible dans certains cas de lui associer le polynôme du second degré:

$$G(y) = A_0 + A_1 y + A_2 y^2,$$

où  $A_0$ ,  $A_1$ , et  $A_2$  sont des coefficients calcu-

lables par affinement (1). La courbure de la parabole ainsi définie peut être caractérisée par sa flèche verticale  $\Delta$  entre les abscisses  $y_1$  et  $y_2$ , soit

$$\Delta = \frac{1}{4} A_2 (y_2 - y_1)^2.$$

Cette courbure a un sens physique si,  $|\delta G|$  étant l'incertitude absolue sur la mesure de  $G$ ,  $|\delta G| < \Delta/2$ . Inversement, si  $G$  est une fonction connue *a priori*,  $\Delta$  est une donnée. On peut donc connaître par avance la précision  $|\delta G|$  nécessaire pour détecter une courbure, c'est-à-dire pour évaluer  $A_2$ .

### 2.1. Variation de $a$ en fonction de la température

Une approche semi-empirique de la loi de variation du paramètre  $a$  de la maille cubique du composé  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  en fonction de la température  $\Theta$  (°C) peut être réalisée en postulant pour le coefficient volumique de dilatation thermique une loi du type:

$$\alpha_v(\Theta) = \alpha_v^0 + \alpha_v^1 \cdot \Theta.$$

Cette loi de variation peut être obtenue par exemple à partir de mesures dilatométriques trouvées dans la bibliographie. Une justification théorique peut en être donnée à partir de la forme des potentiels élastiques anharmoniques qui permettent de calculer *a priori* le coefficient de dilatation thermique linéaire associée à une liaison (6). Ce coefficient n'est constant que pour un domaine restreint de température: il est en fait une fonction monotone croissant faiblement avec la température  $\Theta$ , en l'absence de toute transition de phase.

Rappelons ici la relation classique de Grüneisen (7):

$$\alpha_V = \gamma_G C_V \cdot \chi / V.$$

$\gamma_G$  est la constante de Grüneisen caractéristique du composé;  $\chi$  est le coefficient de compressibilité à  $\Theta^\circ\text{C}$ ,  $V$  le volume considéré,  $C_V$  la capacité calorifique correspondante à volume constant. Cette relation permet de définir  $\alpha_V$  en fonction de grandeurs thermodynamiques.

En notant  $V'_0 = a'_0{}^3$  le volume à  $0^\circ\text{C}$ , il vient:

$$a = a'_0 \left[ 1 + \frac{\alpha_V^0}{3} \cdot \Theta + \left( \frac{\alpha_V^1}{6} + \frac{\alpha_V^{02}}{18} \cdot \Theta^2 + \dots \right) \right].$$

Pour  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  on peut établir, à partir de résultats obtenus lors d'expériences *in situ* (8) entre 700 et 1075°C, une loi de variation approchée:

$$\alpha_V(\Theta) = 19,8 \times 10^{-6} + 31,5 \times 10^{-9} \cdot \Theta.$$

Selon le critère de courbure ci-dessus, pour le graphe  $a(\Theta)$ , on doit avoir:

$$|\delta a| < a'_0 \cdot (\alpha_V^1/48) \cdot (\Theta_2 - \Theta_1)^2,$$

où  $(\alpha_V^0)^2/18$  a été supposé petit par rapport à  $\alpha_V^1/6$ . Numériquement pour un écart  $|\Theta_2 - \Theta_1| = 200^\circ\text{C}$ , avec  $\alpha_V^1 = 31,5 \times 10^{-9}\text{K}^{-2}$  et  $a'_0$

$= 4,25 \text{ \AA}$ , il vient:

$$|\delta a| < 1,1 \times 10^{-4} \text{ \AA}.$$

Cette précision est rarement atteinte lors d'expériences *in situ*. Les résultats les plus précis de la bibliographie (9) indiquent une incertitude sur chaque valeur de  $a$  de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ . La valeur de  $\alpha_V$  (1000°C) obtenue à partir des mesures des mêmes auteurs (9) est en bon accord avec celle qui est issue des mesures des auteurs (8), soit  $\alpha_V(1000^\circ\text{C}) \approx 51 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

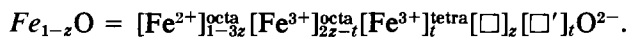
Remarquons que sur un domaine de température de 400°C, la valeur de  $\Delta$  est quatre fois plus grande: la précision expérimentale  $|\delta a|$  est en général suffisante pour justifier l'existence d'une courbure globale du graphe  $a(\Theta)$ .

## 2.2. Variation du paramètre de la maille en fonction de la composition

Deux modèles complémentaires permettent de justifier et de déterminer *a priori* la loi de variation du volume en fonction du taux de défauts structuraux.

### 2.2.1. Mélange de lacunes et d'interstitiels

La formule chimique de la wüstite peut s'écrire (2, 10, 25):



A chaque entité  $[X]$  nous associerons un certain volume  $V(X)$  ou un rayon d'action  $R(X)$ . Les notations  $\square$  et  $\square'$  désignent deux types de lacunes qui seront distinguées.

Pour  $\Theta$  fixée et  $z = 0$ , la maille c.f.c. idéale a un paramètre  $a'_0$  tel que:

$$a'_0 = 2 [R(\text{O}^{2-}) + R(\text{Fe}^{2+})^{\text{octa}}].$$

La variation  $[a(z,t) - a'_0]$  résulte donc de 4 contributions:

- l'absence d'ion  $(\text{Fe}^{2+})^{\text{octa}}$ , soit  $2 [R(\square) - R(\text{Fe}^{2+})^{\text{octa}}] \cdot z$  pour la maille,
- le passage d'un ion  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{octa}}$  dans un site tétraédrique, soit  $2 [R(\square') - R(\text{Fe}^{3+})^{\text{octa}}] \cdot t$ ,
- le remplacement d'un ion  $\text{Fe}^{2+}$  par un ion  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{octa}}$ , soit  $2 [R(\text{Fe}^{3+})^{\text{octa}} - R(\text{Fe}^{2+})^{\text{octa}}]$ ,
- la variation éventuelle de l'espace correspondant au site tétraédrique lorsqu'il est occupé par un ion  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tetra}}$ ; si  $(2r_T)^3$  est le volume de ce site et  $(-\delta r_T)$  la diminution du

rayon  $r_T$ , on a:  $\delta(a^3) = -4t \cdot \delta[(2r_T)^3]$  d'où,  $r_T$  étant très petit:

$$\delta a = -2 K^2 \cdot \delta r_T, \quad \text{avec } K = 4r_T/a'_0 \approx 0,56.$$

On admet que  $r_T = R(\text{Fe}^{3+})^{\text{tetra}} = 0,53 \text{ \AA}$  et que la valeur moyenne de  $a'_0$  est  $4,35 \text{ \AA}$  aux températures de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$ .

Il reste à définir les extensions spatiales des entités ainsi mises en jeu.

*Données expérimentales.* Les rayons ioniques  $R(\text{Fe}^{2+})$ ,  $R(\text{Fe}^{3+})^{\text{octa}}$  et  $R(\text{Fe}^{3+})^{\text{tetra}}$  sont connus à partir des données classiques extraites de la bibliographie. Ils seront supposés égaux respectivement à  $0,76$ ,  $0,64$  et  $0,53 \text{ \AA}$  dans le domaine de température considéré (6, 7).

Le paramètre  $\rho = (z + t)/t$  est connu avec une précision peu élevée. Il sera pris égal à  $2,4$ , valeur expérimentale obtenue précédemment entre les limites extrêmes  $2,0$  et  $2,8$  (2).

*Extension spatiale des lacunes.* Les deux types de lacunes  $\square$  et  $\square'$  ayant des origines structurales différentes, le rayon d'une lacune moyenne peut être défini par:

$$R(\bar{\square}) = [1/(z + t)] [z \cdot R(\square) + t \cdot R(\square')].$$

Soit l'hypothèse simplificatrice suivante: le rayon de chaque lacune  $\square$  ou  $\square'$  est très peu différent du rayon de l'espèce ionique "absente". Autrement dit:

$$R(\bar{\square}) = [1/(z + t)] [z \cdot R(\text{Fe}^{2+})^{\text{octa}} + t \cdot R(\text{Fe}^{3+})^{\text{octa}}].$$

Pour une valeur  $\rho = 2,4 \pm 0,4$ , on obtient comme première approximation:  $R(\bar{\square}) = 0,71 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

De manière générale,  $a(z, \Theta)$  sera exprimé en posant:  $R(\bar{\square}) = R(\text{Fe}^{2+})^{\text{octa}} + \delta R$ , où la grandeur  $\delta R$  sera soit calculée selon l'hypothèse précédente, soit ajustable par affinement.

L'expression générale donnant le paramètre de la maille est alors:

$$a(z, \Theta) = a'_0 [1 - \frac{1}{3} \beta^* z].$$

Notons  $a_1$  le paramètre représenté par cette loi, avec:

$$\beta^* = \frac{12 \cdot \Delta R \rho - 2}{a'_0 \rho - 1} - \frac{6 \rho \cdot \delta R - K^2 \cdot \delta r_T}{a'_0 \rho - 1}$$

et

$$\Delta R = R(\text{Fe}^{2+})^{\text{octa}} - R(\text{Fe}^{3+})^{\text{octa}}.$$

A ce stade, le calcul numérique n'est réalisable qu'en supposant négligeable la variation ( $-\delta r_T$ ) associée à un site tétraédrique. Cette hypothèse supplémentaire se justifie si l'on admet l'égalité des tailles des sites tétraédriques vacants dans la wüstite et des ions  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tetra}}$  dans la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A partir de l'ensemble des données structurales ainsi définies, on trouve pour  $\rho = 2,4$ :

$$\beta^* = 0,0946 - 2,364 \delta R.$$

Si l'on suppose  $R(\bar{\square}) \approx 0,71 \text{ \AA}$ , il vient:

$$\delta R = -0,05 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta^* = 0,213.$$

Pour  $\rho = 2,0$ , on trouve  $\beta^* = 0,165$ ; pour  $\rho = 2,8$ , on trouve  $\beta^* = 0,239$ .

Ces valeurs numériques dépendent fortement de l'hypothèse faite sur  $\delta R$ . Il est toutefois logique de supposer que le volume d'une lacune admet une valeur limite inférieure imposée par l'espace laissé disponible par 6 ions  $\text{O}^{2-}$  en contact. Si  $R(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $R(\bar{\square}) > 0,58 \text{ \AA}$ . Dès lors, en supposant  $\delta R = -(0,76 - 0,58) = -0,18 \text{ \AA}$  comme estimation limite, il vient pour  $\rho = 2,4$ :  $\beta^* < 0,520$ .

Ainsi,  $\beta^*$  étant évalué, il est possible d'accéder à une mesure de l'extension spatiale d'une lacune moyenne  $\bar{\square}$ . Le graphe  $V(z) = a'_0^3 [1 - \beta^* z]$ , où les termes en  $z^2$  ont été négligés, n'est une droite que si  $\rho$  est constant. Le calcul de la dérivée  $d\beta^*/d\rho$  permet de constater qu'une faible variation de  $\rho$  peut induire une forte variation de  $\beta^*$ . Il en sera fait état plus loin.

### 2.2.2. Deuxième modèle: Amas désordonnés

Le volume  $V$  observé résulte d'une juxtaposition de mailles déformées de volume moyen  $\bar{V}_1$  et de mailles non-déformées de volume  $V'_0$  ( $l, l_0$ ). Les défauts structuraux sont des amas ( $m/n$ ) de lacunes et d'interstitiels, désordonnés à grande distance, la température  $\Theta$  étant fixée.

Soit un amas ( $m/n$ ) constitué de  $m$  lacunes et de  $n$  interstitiels en sites tétraédriques. Soit  $N$  le nombre total de mailles dans le cristal. Sachant que  $n$  interstitiels ont produit  $n$  lacunes supplémentaires, le nombre d'amas dans le cristal vaut:  $N \times 4z/N_l$  avec  $N_l = m-n$ . On suppose ici l'existence d'un amas moyen ( $m/n$ ) perturbant une zone moyenne de  $N_d$  mailles dans son entourage immédiat. Le volume total  $V_T$  occupé par les mailles déformées et non-déformées vaut donc:

$$V_T = N \cdot (4z/N_l) \cdot N_d \bar{V}_1 + N \cdot (1 - 4z(N_d/N_l)) \cdot V'_0.$$

$$\text{D'où: } V = V_T/N = V'_0 \{1 - \beta z\}$$

$$\text{avec } \beta = \frac{V'_0 - \bar{V}_1}{V'_0} \times 4 \frac{N_d}{N_l}.$$

Le coefficient  $\beta$  (analogue de  $\beta^*$ ) dépend ainsi de la nature du défaut moyen ( $m/n$ ) et de l'extension des déplacements induits. Dans le cas présent, ces déplacements sont supposés limités aux zones dites déformées. Dans le cas de structures modulées, il est possible de les définir sous forme de fonctions continues périodiques dans tout le réseau, ce qui ne modifie pas la discussion.

### 2.2.3. Application à la wüstite $FeO_x$ ou $Fe_{1-z}O$ : Courbure de $a(x)$

Le paramètre de la maille  $a$  donc été exprimé en fonction de  $z$  de deux manières. Le premier modèle implique la linéarité de  $a_1(z)$  et le second modèle implique une fonction non linéaire:

$$a(z) = a'_0 \cdot [1 - \beta z]^{1/3}$$

notée  $a_{II}$ .

Si le paramètre  $a$  est exprimé en fonction de  $x$  tel que  $z = (x - 1)/x$ ,  $a(x)$  est dans les deux cas une fonction parabolique:

$$a(x) = A_0 - A_1 x + A_2 x^2,$$

les termes en  $(x - 1)^3$  étant négligés. L'expression analytique des coefficients est donnée dans le Tableau I pour les deux modèles.

La courbure du graphe  $a_1(x)$  peut être détectée si:

$$|\delta a| < a'_0 \cdot (\beta^*/24) (x_2 - x_1)^2.$$

Numériquement, avec la valeur expérimentale couramment obtenue (cf. Tableau II)  $\beta^* = 0,28$ , avec  $a'_0 = 4,35 \text{ \AA}$  et  $x_2 - x_1 = 0,100$ , il vient:

$$a_1(z) = 4,35 - 0,406 z,$$

ou

$$a_1(x) = 5,162 - 1,218x + 0,406x^2 \quad (C_0)$$

avec la condition de précision:  $|\delta a| < 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ .

Le polynôme-type ( $C_0$ ) défini ci-dessus peut être comparé aux polynômes empiriques obtenus antérieurement par affinement par moindres carrés des

TABLEAU I

	$A_0$	$A_1$	$A_2$
$a_I$	$a'_0 \left(1 + \frac{2}{3} \beta^*\right)$	$a'_0 \cdot \beta^*$	$a'_0 \cdot \frac{\beta^*}{3}$
$a_{II}$	$a'_0 \left(1 + \frac{2}{3} \beta - \frac{\beta^2}{9}\right)$	$a'_0 \cdot \frac{\beta}{3} \left(3 - \frac{2\beta}{3}\right)$	$a'_0 \cdot \frac{\beta}{3} \left(1 - \frac{\beta}{3}\right)$

coefficients  $A_0$ ,  $A_1$  et  $A_2$  supposés indépendants (4). En général l'accord numérique n'est pas satisfaisant, mais la courbure est bien la même dans le plan  $(x, a)$ . D'une part, l'affinement réalisé suppose indépendants ces trois coefficients. D'autre part, la loi de variation  $a(z)$  ou  $V(z)$  n'est linéaire qu'en première approximation,  $\beta^*$  pouvant par exemple varier légèrement en fonction de  $\rho = (z + t)/t$ .

Les diverses valeurs expérimentales de  $\beta^*$  (ou de  $\beta$ ) obtenues à partir de résultats antérieurs (4, 8, 9, 11) sont reportées dans le Tableau II. Une valeur moyenne de  $\bar{\beta}$  égale à 0,284 est observée à  $\pm 0,02$  près selon les auteurs, mise à part la valeur à 1340°C (4). Il a été montré (1) que les représentations linéaires dans le plan  $(z, a)$  ou  $(z, V)$  sont meilleures d'un point de vue statistique que celles qui sont faites dans le plan  $(x, a)$ . Cela traduit le fait que les variations de  $a$  sont linéaires en fonction de  $z$  mais pas de  $x$ , ce que prévoient nos modèles I et II. Dans certains cas, il a été possible de définir des sous-ensembles  $W_i$  statistiquement distincts (à 1000 et 1050°C, cf. Tableau 2) pour lesquels des corrélations linéaires  $a_i(z)$  donnent des intervalles de confiance plus satisfaisants que ceux qui ont été obtenus dans le plan  $(x, a)$  (1).

L'exploitation des résultats des auteurs (8) donne pour 4 températures la valeur moyenne:  $\beta^* = 0,277$ . Les résultats expérimentaux sont donc en assez bon accord avec la valeur évaluée en 2.2.1.  $\beta^* = 0,21$ . Inversement, à partir des valeurs expérimentales  $\bar{\beta} = 0,28$  et  $\rho = 2,4$ , on peut évaluer le rayon d'une lacune moyenne dans la wüstite:

$$R(\bar{\square}) = 0,687 \text{ \AA}.$$

#### 2.2.4. Cas de MnO: Calcul de $a(z)$

L'oxyde  $\text{MnO}_x$  ( $\text{Mn}_{1-z}\text{O}$ ) a fait l'objet d'études cristallographiques *in situ* dont celle des auteurs (8). Le paramètre de la maille cubique  $y$  est étudié en fonction de la

température et de la composition  $x$ . Après avoir représenté les mesures de  $a$  en fonction de  $z$  (et non de  $x$ ) des auteurs (8), nous avons calculé les valeurs expérimentales correspondantes de  $\beta^*$ . Pour chaque température envisagée  $\Theta = 1000, 1050, 1100, 1150^\circ\text{C}$ , on trouve les valeurs respectivement  $\beta^* = 0,288, 0,278, 0,290, 0,293$ , soit une valeur moyenne voisine de  $\beta^* = 0,29$ . Comme pour  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$ , considérons les rayons ioniques approchés, extraits de la bibliographie:  $R(\text{Mn}^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Mn}^{3+})_{\text{octa}} = 0,66 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Mn}^{3+})_{\text{tetra}} = 0,55 \text{ \AA}$ . Considérons la valeur  $a'_0 = 4,51 \text{ \AA}$  obtenue à partir des résultats (8). Postulons pour  $\rho$  une valeur de 2,4 égale à celle qui a été observée pour la wüstite. Prenons enfin pour l'écart  $\delta R$ , la valeur  $-0,074 \text{ \AA}$  conformément à l'hypothèse initiale. Il vient:  $\beta^*_{\text{cal}} = 0,275$ . L'accord avec la valeur expérimentale de 0,29 est acceptable. Ce résultat suppose en fait la similitude structurale entre ces deux oxydes  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  et  $\text{Mn}_{1-z}\text{O}$ , qui par ailleurs semblent avoir des comportements thermodynamiques comparables (12) au moins à partir d'un écart appréciable à la non-stoechiométrie par défaut de métal ( $z > 0,01$  pour  $\text{Mn}_{1-z}\text{O}$ ). Pour l'oxyde  $\text{Mn}_{1-z}\text{O}$ , le rayon d'une lacune moyenne serait alors:  $R(\bar{\square}) = 0,800 - 0,083 = 0,717 \text{ \AA}$ , la valeur  $\delta R = -0,083 \text{ \AA}$  utilisée étant obtenue à partir de la valeur expérimentale  $\beta^* = 0,29$ .

#### 2.2.5. Variation du paramètre en fonction de la température de trempe

On observe systématiquement une diminution du paramètre de la maille mesurée à 25°C lorsque la température de trempe  $\Theta^t$  augmente (4). Une explication simple peut en être donnée en supposant l'existence d'une légère variation de  $\rho$  lorsque  $z$  ou  $\Theta$  varient. En d'autres termes, la distribution des amas  $(m/n)$  évolue: lorsque  $\Theta^t$  augmente,  $z$  étant fixé,  $\rho$  augmente et lorsque l'on se rapproche de la magnétite

TABLEAU II  
VALEURS EXPÉRIMENTALES DE  $\beta^*$  OBTENUES À PARTIR DE  $a^3(z) = a_0^3[1 - \beta^*z]$

Références	(4)	(4)	(9)	(11)	(8)
$\Theta(^{\circ}\text{C})$	1340	1200	1050	1000	1000
Conditions de mesure de $a$	Trempe	Trempe	<i>in situ</i>	Trempe	<i>in situ</i>
Valeurs particulières de $\beta^*$			0,262 <sup>a</sup>	0,306 <sup>a</sup>	0,282
Valeur moyenne de $\beta^{*b}$	0,217	0,279	0,293	0,290	0,277
				0,301 <sup>a</sup>	0,275
				Trempe	<i>in situ</i>
				1000	1000
				Trempe	<i>in situ</i>
				1050	1075
				<i>in situ</i>	<i>in situ</i>

<sup>a</sup> Résultats obtenus en postulant la séparation en sous-ensembles correspondant à  $W_1$  et  $W_2$  (4), lorsqu'elle est prévue et statistiquement justifiable (1, 4).

<sup>b</sup> Les plus récents résultats obtenus à partir d'échantillons trempés sont mentionnés à la Ref. (24).

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à Θ constante, ρ diminue. Soient deux températures de trempe Θ<sub>1</sub><sup>i</sup> et Θ<sub>2</sub><sup>i</sup> et soient les valeurs ρ<sub>1</sub> et ρ<sub>2</sub> correspondantes. D'après le calcul effectué précédemment, β\* est une fonction croissante de ρ.

$$a_1(z, \Theta_1) = a'_0(\Theta_1) [1 - \frac{1}{3}\beta_1^* z],$$

$$a_2(z, \Theta_2) = a'_0(\Theta_2) [1 - \frac{1}{3}\beta_2^* z].$$

Après trempe, il vient: a<sub>2</sub>(z, 25) - a<sub>1</sub>(z, 25) = a'\_0(25)[(β<sub>1</sub><sup>\*</sup> - β<sub>2</sub><sup>\*</sup>)/3]z. Si Θ<sub>1</sub><sup>i</sup> > Θ<sub>2</sub><sup>i</sup>, on a ρ<sub>1</sub> > ρ<sub>2</sub> et β<sub>1</sub><sup>\*</sup> > β<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Par conséquent a<sub>2</sub>(z, 25) > a<sub>1</sub>(z, 25).

Ainsi pour un écart a = a<sub>2</sub> - a<sub>1</sub> de 1.10<sup>-3</sup> Å observé à 25°C pour deux températures de trempe Θ<sub>2</sub><sup>i</sup> et Θ<sub>1</sub><sup>i</sup>, avec Θ<sub>1</sub><sup>i</sup> > Θ<sub>2</sub><sup>i</sup>, β<sub>1</sub><sup>\*</sup> - β<sub>2</sub><sup>\*</sup> vaut 0,010 pour ρ = 2,4, mais l'écart Δρ = ρ<sub>1</sub> - ρ<sub>2</sub> vaut 0,10. Cet écart Δρ ne semble pas pouvoir être observé expérimentalement (2), alors que l'écart Δa correspondant est détectable par diffraction des rayons X. C'est bien ce que suggère l'ensemble des observations expérimentales sur les paramètres de maille mesurés après trempe. Cette constatation a été faite à nouveau récemment (24, 26).

### 3. Facteur d'atténuation

#### 3.1. Composantes thermique et statique du facteur isotrope moyen d'atténuation B

Diverses valeurs expérimentales du facteur d'atténuation B ont été déjà interprétées (13, 1, 2) en séparant la contribution des déplacements thermiques u<sup>Th</sup> et la contribution due aux déplacements induits par la présence de défauts structuraux u<sup>St</sup>, les vecteurs u<sup>Th</sup> et u<sup>St</sup> étant supposés petits et non-corrélés à grande distance:

$$B(z, \Theta) = B_{Th}(\Theta) + B_{St}(z),$$

avec B<sub>St</sub>(z) = p · z où p est alors un coefficient expérimental constant (2).

La loi de variation de B<sub>Th</sub>(Θ) est explicitée dans la bibliographie. Selon le modèle de Debye, elle est linéaire pour des températures supérieures à la température de De-

bye, du second degré en T au voisinage de 0 K avec B<sub>Th</sub> (T = 0) ≠ 0.

Les mesures de B<sub>Th</sub> et B<sub>St</sub> dépendent essentiellement de l'évaluation expérimentale du profil de diffusion sous les pics de Bragg. Nous avons supposé dans l'étude expérimentale (1) que le tracé de ce profil inclut la diffusion thermique (TDS) et la diffusion due aux amas (m/n) (cf. Annexe 1).

Dans le paragraphe 2.2.2., nous avons supposé l'existence d'une juxtaposition de zones non-déformées et de zones déformées par des amas (m/n) désordonnés. Il eût été possible de choisir un modèle plus complexe, notamment en supposant une modulation du réseau due aux défauts, ayant un caractère continu et périodique. Un tel calcul est classique (14) mais accroît la complexité du formalisme sans grand bénéfice pour la discussion.

Afin de simplifier au maximum les écritures, nous représenterons le facteur de structure sous la forme<sup>1</sup>:

$$F = \sum_m \bar{b}_m \exp(i \cdot \Delta \vec{k} \cdot \vec{x}_m^0) \cdot \exp[-\frac{1}{2} \langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}_m)^2 \rangle],$$

où  $\bar{b}_m$  est l'amplitude de diffusion moyenne en diffraction de neutrons (correspondant à un certain taux d'atomes sur le site de l'atome m de la maille).

$$\vec{u}_m = \vec{u}_m^{Th} + \vec{u}_m^{St}$$

est le vecteur déplacement pour cet atome par rapport à sa position moyenne x<sub>m</sub><sup>0</sup>; le terme ⟨ . . . ⟩ est une valeur moyenne temporelle et spatiale. Nous noterons

$$W^{St} = \frac{1}{2} \langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}^{St})^2 \rangle.$$

En adoptant les définitions du paragraphe 2.2.2., il est possible de considérer le fac-

<sup>1</sup> Définitions classiques: |Δk| = 4π (sin θ)/λ avec θ l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde. On note Δk · u<sub>m</sub> = |Δk| · |u<sub>m</sub>|.



teur de structure comme la moyenne pondérée entre celui qui résulte d'une zone moyenne déformée ( $W^{st} \neq 0$ ) et celui qui résulte d'une zone moyenne non-déformée ( $W^{st} = 0$ ), sans aucune corrélation entre amas voisins ( $m/n$ ).

En posant  $K = 4N_d/N_l$ , il vient:

$$\langle F \rangle = K \cdot z \cdot F(W^{st} \neq 0) + (1 - K \cdot z)F(W^{st} = 0).$$

En utilisant l'approximation:  $\exp(-W^{st}) = 1 - W^{st} + \dots$  et en négligeant le terme en  $(W^{st})^2$ , puisque  $W^{st} < 0,2$  dans nos expériences, il vient:

$$\langle F \rangle = \sum_m \bar{b}_m \cdot \exp(-W_m^{th}) \cdot \exp(-K \cdot z \cdot W_m^{st}) \cdot \exp(i \cdot \Delta \vec{k} \cdot \vec{x}_m^0),$$

avec

$$W_m^{st} = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \langle \Delta R_m^2 \rangle_{st} \cdot \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

où  $\Delta R_m^2 = 3 \langle u_m^2 \rangle_{||}$ .

On peut alors définir un facteur d'atténuation statique isotrope moyen:

$$B_{st}(z) = p \cdot z,$$

où

$$p = \frac{8\pi^2}{3} \langle \Delta R^2 \rangle 4 \frac{N_d}{N_l}.$$

Ainsi, la variation linéaire observée expérimentalement (2, 13) est-elle justifiée.

La valeur numérique du coefficient  $p$  dépend de la nature des amas ( $N_d/N_l$ ) et de l'extension ( $\langle \Delta R_{st}^2 \rangle$ ) des déformations induites par ces défauts structuraux. La différence d'amplitude d'agitation thermique entre ions  $Fe^{2+}$  et ions  $(Fe^{3+})^{tetra}$  n'a que très peu d'influence sur cette valeur de  $p$  (1).

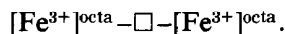
Le rapport  $N_d/N_l$  figure déjà dans l'expression de  $\beta$  (cf. 2ème modèle, 2.2.2.) En supposant  $\beta$  égal à 0,28 (cf. 2.2.1.), il

reste à évaluer  $\bar{V}_1$  qui caractérise en fait un amas moyen pour  $z$  et  $\theta$  fixés. Si l'on suppose que  $\bar{V}_1$  est peu modifié lorsque  $z$  varie entre 0,05 et 0,25, il est possible d'obtenir un ordre de grandeur de  $\bar{V}_1$  en supposant que pour  $z = 0,25$  le volume  $\bar{V}_1$  est celui de la structure ordonnée de  $Fe_3O_4$ :

$$V(z = \frac{1}{4}) = \bar{V}_1 = V'_0 \left[ 1 - 4 \frac{N_d}{N_l} \cdot \frac{V'_0 - \bar{V}_1}{V'_0} \cdot \frac{1}{4} \right]$$

Il vient:  $N_d/N_l = 1$ .

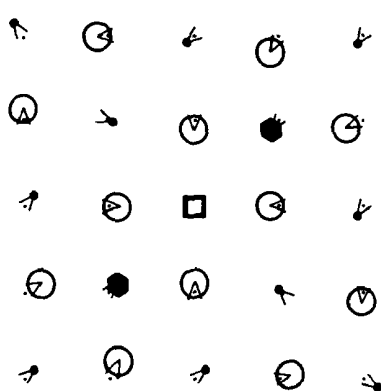
Il reste donc à évaluer  $\langle \Delta R_{st}^2 \rangle$ , ce qui n'est réalisable qu'à partir de modèles d'amas bien définis et d'hypothèses sur les déformations élastiques de la structure. Nous avons choisi de considérer les déplacements induits dans des zones centrées sur divers amas et limitées par des frontières strictes. Cela revient à considérer une répartition des distorsions sous forme de "fonctions créneaux". Dans le cas de structures modulées avec distorsions continues et périodiques, le résultat n'est pas modifié de manière fondamentale. Pour des amas de tailles différentes,<sup>2</sup> les valeurs de  $p$  ont été localisées entre les valeurs extrêmes 3 et 10 Å<sup>2</sup> compte-tenu des diverses approximations. La figure 1 explicite le schéma plan de déplacements induits par un amas réduit à son expression la plus simple:



### 3.2. Cas de la wüstite

Diverses études antérieures déjà analysées en (1, 2, 13) ont exprimé les lois de variation expérimentales du facteur

<sup>2</sup> Par méthode graphique (ou numérique), les positions des divers ions sont déterminées à partir des conditions imposées suivantes: liaisons  $Fe^{2+}-O$  et  $Fe^{3+}-O$  fixées, extension des déplacements limitée à un espace arbitraire autour du défaut considéré (8 mailles pour les plus petits amas). Les déplacements dépendent donc de  $\delta R$  et des divers rayons ioniques. Dans le cas du plus petit amas possible  $(Fe^{3+})_{octa-\square} - (Fe^{3+})_{octa}$ , on trouve  $p = 4,3 \text{ \AA}^2 (\pm 2)$ .



- Site initial
- Oxygène
- Fe<sup>2+</sup> (site octaédrique)
- Fe<sup>3+</sup> (site octaédrique)
- > Direction du déplacement

FIG. 1. Schéma de distorsion dans un plan contenant un défaut complexe  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}}-\square-[\text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}}$ .

d'atténuation  $B$  en fonction soit de  $z$ , soit de  $\Theta$ .

Ainsi pour certaines mesures *in situ* (1, 13), des fonctions linéaires  $B_{\text{St}}(z) = p \cdot z$  ont été définies avec:

—pour  $\Theta = 1075^\circ\text{C}$  (2),  $p = 4,28 (\pm \Delta p = 2,1)$ ,

—pour  $\Theta = 985^\circ\text{C}$  (2),  $p = 4,09 (\pm \Delta p = 2,2)$ .

Ces valeurs sont bien telles que  $3 < p < 10 \text{ \AA}^2$ . Remarquons que la loi de variation paraît unique. Selon notre critère de précision, pour une incertitude absolue  $|\delta B|$  de l'ordre de  $0,10 \text{ \AA}^2$ , des variations paraboliques pour être décelables devraient être telles que  $\Delta > 0,20 \text{ \AA}^2$ , ce qui n'est pas observé dans nos mesures (15).

Une étude récente (16) réalisée entre 300 et 4,2 K indique un rapport  $p$  voisin de 3 et des valeurs de  $B$  telles que  $p$  est de l'ordre de 6,4 ou 8,4, valeurs encore situées dans le domaine prévu.

A partir des résultats (2) et (17) obtenus à 1075, 985, et  $800^\circ\text{C}$ , des valeurs extrapolées à  $z = 0$  de la composante thermique  $B_{\text{Th}}$  ont

été calculées. La fonction  $B_{\text{Th}}(\Theta)$ , composante thermique de la fonction  $B(z, \Theta)$  est alors définie (1, 2) selon:

$$B_{\text{Th}}(\Theta) = B(z = 0, \Theta) = 1,98 \times 10^{-3} \cdot \Theta + 0,552 (\text{\AA}^2).$$

Ainsi,  $z$  et  $\theta$  étant donnés, il est possible de prévoir la valeur globale  $B = B_{\text{St}} + B_{\text{Th}}$ .

Remarquons que les derniers résultats en date (16) donnent par exemple, pour  $\Theta = 25^\circ\text{C}$  et  $z = 0,062$ ,  $B = 0,89 \text{ \AA}^2$ . Nos relations donnent  $B_{\text{Th}} = 0,60 \text{ \AA}^2$  et  $B_{\text{St}} = 0,26 \text{ \AA}^2$  soit  $B = 0,86 \text{ \AA}^2$ .

Les valeurs de  $B_{\text{Th}}$  et  $B_{\text{St}}$  dépendent de la façon dont la séparation entre profil de diffusion et pics de Bragg a été réalisée. Ces valeurs sont ici justifiées à la fois par le calcul et par des résultats extraits de la bibliographie. Leur validité, aux incertitudes expérimentales près, se justifie en exploitant la relation entre agitation thermique isotrope, compressibilité et expansion thermique (*vide infra*).

#### 4. Relation entre facteur d'atténuation $B$ et paramètre de maille

##### 4.1. Relation de Grüneisen

Grüneisen (7) a proposé une relation simple entre vibrations atomiques et dilatation thermique: la moyenne quadratique  $\langle u^2 \rangle$  des amplitudes de vibration thermique varie linéairement en fonction du volume de la maille cubique selon:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3}{8\pi^2} \frac{r_0^2}{\gamma_G Z^2} \frac{V(T) - V_0}{V_0},$$

où  $V(T)$  et  $V_0$  sont les volumes de la maille aux températures respectives de  $T(\text{K})$  et  $0 \text{ K}$ ,  $r_0^3$  est le volume moyen d'un atome avec  $V_0 = N r_0^3$  et  $V = N r^3$ , où  $\gamma_G$  est la constante introduite par Grüneisen.  $Z^2$  est une expression liée à la forme du champ de force central avec, pour  $P$  et  $T$  tendant vers 0.

$$Z^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{N}{r_0} \cdot \chi_0 \cdot D.$$

$\chi_0$  est la compressibilité à pression et température nulles,  $D$  la constante de force moyenne définissant l'interaction entre 2 atomes de la structure.  $D$  et  $\chi_0$  sont reliés (cf. Annexe 3) sachant que le module de rigidité s'écrit

$$(R)_0 = (\chi_0)^{-1} = V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) = -V \frac{\partial P}{\partial V}.$$

D'autre part, on a la relation de Grüneisen:

$$\gamma_G = \frac{\alpha_V \cdot V}{C_V \cdot \chi},$$

où  $C_V$  est la capacité calorifique à volume constant pour  $N$  atomes appartenant au volume  $V$  et  $\chi$  la compressibilité à la température  $T$ .

Il vient donc:

$$\frac{\gamma_G \cdot Z^2}{r_0^2} \approx \frac{\gamma_0 Z_0^2}{r_0^2} = \frac{1}{4 \cdot \pi^2} \cdot N \cdot \frac{\alpha_V}{C_V} \cdot D.$$

Connaissant  $\alpha_V$ ,  $C_V$  (voisin de  $C_p$ , cf. Annexe 2) et le rapport expérimental  $\gamma_G Z^2 / r_0^2$ , il est possible de déterminer la constante de force moyenne  $D$  pour un composé donné et donc de prévoir une valeur approchée du coefficient de compressibilité  $\chi_0$ .

Divers auteurs (18-21) ont étudié expérimentalement la relation de Grüneisen. Certains d'entre eux (19, 20) ont introduit les vibrations résiduelles à 0 K où  $B$  est différent de 0:

$$B = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \langle u^2 \rangle \\ = \frac{r_0^2}{\gamma_G \cdot Z^2} \cdot 3 \cdot \frac{a(T) - a_0}{a_0} + B_0$$

avec  $a(T) = (V(T))^{1/3}$  et  $a_0 = V_0^{1/3}$ .

En fait, cette relation n'est plus valable au voisinage de 0 K (20). Nous en avons proposé une justification simple dans une récente étude à basse température (22).

4.2. Evaluation de la constante de force moyenne pour la wüstite de haute température

A 1000°C, le coefficient de dilatation volumique de  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  vaut environ  $51 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (cf. 2). Entre 800 et 1200°C, les valeurs de  $a(\Theta)$ ,  $\Theta$  étant la température en degrés Celsius pour  $z$  fixé, peuvent être calculées à partir de l'approximation:

$$\frac{a(\Theta) - a(0^\circ\text{C})}{a(0^\circ\text{C})} = \frac{\alpha_V(1000^\circ\text{C})}{3} \cdot \Theta \\ = 17 \times 10^{-6} \cdot \Theta.$$

Connaissant la loi de variation linéaire (cf. 3) de  $B_{\text{Th}}$  en fonction de  $\Theta$ , nous pouvons éliminer  $\Theta$  entre ces deux équations. En posant  $B'_0 = 0,552 \text{ \AA}^2$  et  $a'_0 = a(0^\circ\text{C})$ , il vient:

$$B - B'_0 = K_{\text{Th}}(a - a'_0)/a'_0$$

avec

$$K_{\text{Th}} = 116,5 \text{ \AA}^2 = 3r_0^2/\gamma_G \cdot Z^2.$$

Le volume moyen occupé par un atome dans la maille c.f.c. est tel que  $r_0^3 = V_0/8$ , où  $V_0$  est la volume pour  $z = 0$ . Il en résulte une valeur  $r_0^2 = 4,73 \text{ \AA}^2$ .

En tenant compte des diverses approximations faites lors du calcul, il vient:

$$0,023 < \gamma_G \cdot Z^2 / r_0^2 < 0,029,$$

ou

$$0,109 < \gamma_G \cdot Z^2 < 0,137.$$

Nous obtenons ainsi une valeur de  $\gamma_G \cdot Z^2$  située dans le domaine de valeurs couramment observées pour d'autres composés cubiques (18, 19).

Considérons la valeur moyenne  $\gamma_G \cdot Z^2 / r_0^2 = 0,0258$ . La constante de force moyenne vaut alors:  $D = 78 \text{ N/m}$ , ou  $0,78 \text{ mdyne/\AA}$ , avec  $\alpha_V = 53 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $C_V = 48,1 \text{ J/mole FeO}$  (cf. Annexe 2).

Le coefficient de compressibilité  $\chi_0$  est évalué à partir de cette valeur de  $D$  en Annexe 3. La valeur calculée  $\chi_0 = 0,83 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  est voisine de la valeur mesurée sous pression nulle à température ambiante  $\chi_{25^\circ\text{C}} = (0,70 \pm 0,06) \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  (23).<sup>3</sup>

*Relation entre  $B_{\text{St}}$  et  $a(z)$ .* La température  $\Theta$  étant fixée à  $1000^\circ\text{C}$  par exemple, relierions  $B_{\text{St}}(z)$  et  $a(z)$ . On a d'après 3.1 et 2.2.3:

$$B_{\text{St}}(z) = p \cdot z \quad \text{et} \quad a(z) = a'_0 \left[ 1 - \frac{\beta}{3} z \right]$$

En éliminant  $z$  et en remplaçant  $p$  et  $\beta$  par leurs expressions et leurs valeurs expérimentales, il vient:

$$B_{\text{St}} = K_{\text{St}} \frac{a'(\Theta) - a(z)}{a'(\Theta)};$$

$$K_{\text{St}} = 8\pi^2 \langle \Delta R_{\text{St}}^2 \rangle \frac{V'_0}{V'_0 - \bar{V}_1},$$

avec la valeur numérique  $K_{\text{St}} = 42 \text{ \AA}^2$ .  
Soit encore la relation:

$$\langle \Delta R_{\text{St}}^2 \rangle = 0,525 \frac{V'_0 - \bar{V}_1}{V'_0} (\text{\AA}^2)$$

qui définit "l'effet"  $\langle \Delta R_{\text{St}}^2 \rangle$  à partir de la "cause" ( $V'_0 - \bar{V}_1$ ). En choisissant  $\bar{V}_1$  égal au volume d'une maille de magnétite  $\text{Fe}_{0,75}\text{O}$ , on trouve:

$$[\langle \Delta R_{\text{St}}^2 \rangle]^{1/2} = 0,20 \text{ \AA}.$$

### 5. Conclusion

Il est donc possible de prévoir non seulement la forme analytique de paramètres structuraux en fonction de l'écart à la stoechiométrie ou de la température, mais aussi une valeur approchée du coefficient de

<sup>3</sup>Le coefficient de compressibilité  $\chi_{25^\circ\text{C}} = (0,70 \pm 0,06) \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  n'est autre en unités internationales que l'inverse du coefficient expérimental  $K_0 = 1,42 \pm 0,10 \text{ Mbar}$  des auteurs (23).

compressibilité, caractéristique de la rigidité de la structure considérée. La recherche systématique de ce genre de corrélations trouve tout son intérêt lors de l'étude de familles de composés isomorphes et de l'évaluation de certaines de leurs propriétés thermoélastiques.

### Annexes

#### 1. Influence de la diffusion thermique sur les résultats

Les mesures des intensités diffractées obtenues par diffraction de neutrons (1, 2, 26) ont pris en compte l'essentiel de la contribution sous les pics de Bragg des ondulations dues à la diffusion thermique (TDS) et dues à la diffusion induite par les défauts structuraux partiellement ordonnés. Les corrections de diffusion thermique sont donc superflues. En tout état de cause, elle ne modifient pas les valeurs de  $\rho = (z + t)/t$  et auraient une influence négligeable sur le coefficient  $\gamma_G \cdot Z^2/r_0^2$  (26).

#### 2. Evaluation préalable de la capacité calorifique à volume constant $C_V$ de la wüstite

On a:

$$C_p - C_V = V[(\alpha_V)^2/\chi]T.$$

A  $1273 \text{ K}$ , il a été trouvé pour  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  (27, 8, 9)  $C_p = 54,4 \text{ J/mole}$  et  $\alpha_V = 53.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Une valeur approchée de  $C_V$  peut être obtenue en considérant la valeur de la compressibilité à  $25^\circ\text{C}$  sous pression nulle (23)  $\chi_{25^\circ\text{C}} = 0,704.10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ . Il vient:

$$C_p - C_V = 6,3 \text{ J/mole.}$$

d'où  $C_V = 48,1 \text{ J/mole}$ . La valeur de  $\chi$  à  $1000^\circ\text{C}$  étant très probablement supérieure à  $0,70 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $C_V$  est sans doute supérieure à  $48,1 \text{ J/mole}$ , autrement dit  $C_V$  est proche de  $C_p$ .

### 3. Calcul de $\chi_0$

Ce calcul est donné en (6) pour les composés de type NaCl. Pour  $N$  molécules FeO on a:

$$(R) = (\chi_0)^{-1} = \frac{1}{9Na_0} \cdot \frac{d^2U}{dR^2} = \frac{6}{9a_0} \cdot D, \\ \text{avec } U = N\left(\frac{1}{2}D \cdot R^2\right) \times 6.$$

Cette dernière expression signifie que, à chaque ion d'une molécule FeO, on peut associer trois oscillateurs identiques en vertu de la coordination octaédrique dans la structure de type NaCl.

$$\text{Si } a_0 \approx 4,25 \times 10^{-10} \text{ m et } D = 78 \text{ N/m,} \\ \text{alors } \chi_0 = 0,83 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}.$$

### Remerciements

Nous remercions vivement Monsieur le Directeur E. F. Bertaut pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui sur ce sujet, lors de la soutenance de thèse. Nos remerciements vont aussi au Professeur D. Weigel qui nous a fait profiter de tous ses conseils et de tous ses encouragements. Nous remercions enfin les auteurs avec lesquels ont eu lieu des échanges de Lettres aux Editeurs. Grâce à l'effet stimulant qui en a résulté, nous avons pu faire avancer nos idées sur les monoxydes.

### Références

- J. R. GAVARRI, Thèse Série B, Paris 6 (25 Septembre 1978).
- J. R. GAVARRI, C. CAREL, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **29**, 81 (1979).
- P. VALLET ET P. M. RACCAH, *Rev. Met. Mem. Sci.* **62**, 1 (1965).
- C. CAREL, Thèse série B n° 27, n° d'ordre 58, Rennes (1966). C. CAREL ET J. R. GAVARRI, *Mater. Res. Bull.* **11**, 745 (1976).
- P. VALLET ET C. CAREL, *Mater. Res. Bull.* **14**(9), 1181 (1979).
- C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 2ème ed., p. 153. Wiley, New York (1965).
- E. GRÜNEISEN, *Handb. Phys.* **10**, 1 (1926).
- B. TOUZELIN, Thèse Série B, Paris Sud (8 Mai 1974); *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **11**, 219 (1974). B. TOUZELIN, C. PICARD, P. GERDANIAN, ET M. DODE, "Diagrammes de Phases et Stoechiométrie" (J. P. Suchet, Ed.), Vol. 6, p. 51. Masson & Cie, Paris (1971).
- M. HAYAKAWA, J. B. COHEN, ET T. B. REED, *J. Amer. Ceram. Soc.* **55**(3), 162 (1972).
- J. R. GAVARRI, D. WEIGEL, ET C. CAREL, *Mater. Res. Bull.* **11**, 917 (1976).
- C. T. FUJII ET R. A. MEUSSNER, *Trans. AIME* **242**, 1259 (1968).
- C. CAREL, *Bull. Soc. Sci. Bretagne LI*, 105 (1976, pub. 1980); in "Proceedings of the IXth International Symposium Reactivity of Solids, Cracovie 1-6 Sept. 1980." (A paraître chez Elsevier en 1981.)
- J. R. GAVARRI, C. BERTHET, ET D. WEIGEL, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **284**, 335 (1977).
- A. GUINIER, "Théorie et Techniques de la radio-cristallographie," p. 359. Dunod, Paris (1964).
- P. VALLET, *J. Solid State Chem.* **29**, 299 (1979).
- P. D. BATTLE ET A. K. CHEETHAM, *J. Phys. C* **12**, 337 (1979).
- A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET R. I. TAYLOR, *J. Phys. C* **4**, 2160 (1971).
- C. R. HOUSKA ET B. A. STEIN, *Acta Crystallogr.* **21**, 611 (1966).
- V. HOVI ET P. MUTIKAINEN, *J. Nonmetals* **1**, 279 (1973).
- V. HOVI ET P. MUTIKAINEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn. A* **6**, 406 (1973).
- V. HOVI ET M. KUMU, *Ann. Acad. Sci. Fenn. A* **6**, 412 (1974).
- J. R. GAVARRI, J. P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **36**, 81 (1981). J. R. GAVARRI, *C.R. Acad. Sci. Paris Serie C* (16 Mars 1981).
- H. K. MAO, T. TAKAHASHI, W. A. BARRETT, ET J. S. WEAVER, *J. Geophys. Res.* **74**, 1061 (1969).
- E. BAUER, A. PIANELLI, A. AUBRY, ET F. JEANNOT, *Mater. Res. Bull.* **15**, 177, 323 (1980). D'après les mesures de ces auteurs, pour des échantillons trempés à partir de 900 et 1100°C,  $\beta$  serait voisin de 0,300.
- C. GLEITZER, *Mater. Res. Bull.* **15**, 507, 955 (1980).
- J. R. GAVARRI, D. WEIGEL, ET C. CAREL, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1351 (1980). *J. Solid State Chem.* **36**, 255 (1981).
- P. VALLET, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **284**, 545 (1977).