

Structure de SnPb_2O_4 à quatre températures: relation entre dilatation et agitation thermiques

J. R. GAVARRI, J. P. VIGOUROUX ET G. CALVARIN

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

ET A. W. HEWAT

Institut Laue-Langevin, 156X, 38042, Grenoble Cédex, France

Received December 20, 1979; in revised form March 26, 1980

L'étude structurale de l'oxyde SnPb_2O_4 , composé appartenant à la famille des isomorphes de formule générale MeX_2O_4 , comme Pb_3O_4 qui présente une transition de phase, est réalisée à partir de méthodes précises de diffraction de rayons X et de diffraction de neutrons sur poudre. L'évolution structurale de ce composé qui ne présente pas de transition cristallographique notable est analysée entre 300 et 5 K et comparée à celle de Pb_3O_4 . Le tenseur de dilatation thermique reste pratiquement isotrope dans ce domaine de température: les valeurs des coefficients α_a , α_c et α_v sont comparables à celles observées dans la phase quadratique de Pb_3O_4 et pour des températures identiques. Par contre comme dans Pb_3O_4 , l'agitation thermique est fortement anisotrope. Nous relierons dans cette étude agitation thermique et dilatation en exprimant certains paramètres d'agitation thermique (B_{ab} et B_c) en fonction des paramètres de la maille (a et c). Nous discutons la relation établie par Grüneisen entre les amplitudes moyennes de vibration et la dilatation volumique. Les distances interatomiques trouvées montrent que les liaisons sont de même nature que celles de Pb_3O_4 ; seuls les octaèdres $[\text{Sn}^{4+}\text{O}_6]$ ont une taille réduite de manière isotrope par rapport aux octaèdres $[\text{Pb}^{4+}\text{O}_6]$.

The structural study of SnPb_2O_4 oxide, an isomorphic compound belonging to the general family " MeX_2O_4 " like Pb_3O_4 , is made from accurate X-ray and neutron diffraction techniques on powdered samples. The structural evolution of SnPb_2O_4 is analyzed from 300 to 5 K: no phase transition is observed, contrary to Pb_3O_4 , which exhibits a tetragonal \rightarrow orthorhombic transition at 170 K. The thermal expansion tensor is practically isotropic in this temperature range: the α_a , α_c and α_v coefficients are neighboring those observed in the Pb_3O_4 tetragonal phase at the same temperature. On the other hand, the thermal vibrations are strongly anisotropic, with large amplitudes in the (a , b) plane. In this study the thermal vibrations are connected to the thermal expansion. B_{ab} and B_c temperature factors are considered as functions of the a and c cell parameters. The relation established by Grüneisen between the mean-square amplitudes of vibrations and the thermal volume expansion is discussed. The interatomic distances found show that the bindings are similar to that of Pb_3O_4 : only the $[\text{Sn}^{4+}\text{O}_6]$ octahedrons are smaller than $[\text{Pb}^{4+}\text{O}_6]$ octahedrons.

I. Introduction

L'oxyde SnPb_2O_4 a déjà fait l'objet d'une étude structurale, par diffraction de rayons X (1). Sa structure est isomorphe de celle

de Pb_3O_4 . Il appartient ainsi à la famille de composés de formule générale MeX_2O_4 avec $\text{Me} = \text{Pb}^{4+}$, Sn^{4+} et $X = \text{Pb}^{2+}$, ou $\text{Me} = \text{Zn}^{2+}$, Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , et $X = \text{Sb}^{3+}$, As^{3+} . Sven Ståhl (2) les a déjà

caractérisés par diffraction de rayons X. Leur maille est quadratique, en première approximation; le groupe spatial serait le groupe $P4_2/mbc$. Nous avons montré que dans le cas de Pb_3O_4 cette maille présentait une distorsion de nature orthorhombique (3-5), le groupe spatial centrosymétrique étant alors $Pbam$.

L'étude de l'évolution structurale de Pb_3O_4 à basse température a révélé l'existence d'un changement de symétrie à 170 K, quadratique \rightarrow orthorhombique (3) dont le mécanisme a été décrit récemment (4-7).

Nous avons entrepris une étude systématique de l'évolution structurale des isomorphes MeX_2O_4 en fonction de la température. Une première étude par diffraction de rayons X du composé $ZnSb_2O_4$ (8) a déjà révélé une forte anisotropie du tenseur de dilatation thermique au-dessous de 300 K. Nous donnons ici les résultats structuraux complets obtenus par diffraction de neutrons et de rayons X pour le composé $SnPb_2O_4$ ($Me = Sn^{4+}$, $X = Pb^{2+}$).

II. Conditions expérimentales et résultats

II.1. Echantillon

Le composé $SnPb_2O_4$ est obtenu par chauffage à 700°C et sous atmosphère d'azote durant 4 jours, d'un mélange stoechiométrique de poudres d'oxydes SnO_2 et PbO . Le produit polycristallin final est contrôlé par diffraction de rayons X. Comme dans Pb_3O_4 (3-5) les raies (hkl) avec $h \neq k$ présentent des élargissements caractéristiques d'une distorsion orthorhombique.

II.2. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X de $SnPb_2O_4$ ont été enregistrés à 16 températures comprises entre 5 et 300 K, à l'aide d'un goniomètre prototype de grande précision ($\pm 2 \cdot 10^{-3} \theta$) équipé d'un cryostat à hélium liquide (9).

Les paramètres a et c de la maille considérée d'abord comme quadratique, ont été affinés à partir de 12 raies de diffraction. Nous avons par la suite pris en compte l'élargissement des raies (hkl) avec $h \neq k$ en introduisant l'écart moyen à la symétrie quadratique [cf. études de Pb_3O_4 (3-5)]:

$$\Delta = a - b = 2 \cdot \frac{a_0^3}{\lambda^2} \cdot \frac{\sin 2\theta}{h^2 - k^2} \cdot \epsilon(\theta).$$

$\epsilon(\theta)$ est l'élargissement du pic de Bragg (hkl) repéré par la position angulaire θ ; $a_0 = (a + b)/2$; λ est la longueur d'onde (ici 1,5406 Å).

Les valeurs des grandeurs a , b , V , et Δ pour quelques températures sont données dans le tableau I. Sur la Fig. 1 sont représentées les variations des paramètres a et c et sur la Fig. 2 celles des coefficients de dilatation thermique linéaire α_a , α_c et volumique α_V . Ces dernières courbes ont été obtenues à partir des courbes lissées $a(T)$, $c(T)$ et $V(T)$.

On remarque (cf. Tableau I) que l'écart moyen à la symétrie quadratique Δ augmente quand la température diminue. Cependant à une température donnée, cet écart est systématiquement inférieur à celui

TABLEAU I
PARAMÈTRES DE LA MAILLE

T^a (K)	a_{RX} (Å) ou (a_N/b_N)	c (Å)	$\Delta = a - b$ (en 10^{-3} Å)	V (Å ³)
5	8,7288	6,2998	12 ± 2	480,00
(5) _N	(8,7149/8,7010)	6,2865	13,9	476,70
100	8,7293	6,3002	$10,8 \pm 2$	480,08
(100) _N	(8,7148/8,7013)	6,2862	13,5	476,68
200	8,7328	6,3020	$6,2 \pm 2$	480,60
(200) _N	(8,7168/8,7042)	6,2875	12,6	477,05
300	8,7358	6,3054	$5,4 \pm 2$	481,19
(300) _N	(8,7215/8,7090)	6,2919	12,5	477,90
σ_{RX} (Å)	4×10^{-4}	4×10^{-4}	—	0,05
σ_N (Å)	3×10^{-4}	3×10^{-4}	6×10^{-4}	0,04

^a ()_N: Diffraction de neutrons. σ : écarts-types moyens. Le décalage des valeurs a_N , b_N et c_N , la grande valeur de Δ_N correspondante, résultent d'un traitement mathématique différent (programme RIETVELD, pas de correction de longueur d'onde): leur précision n'est donc que relative.

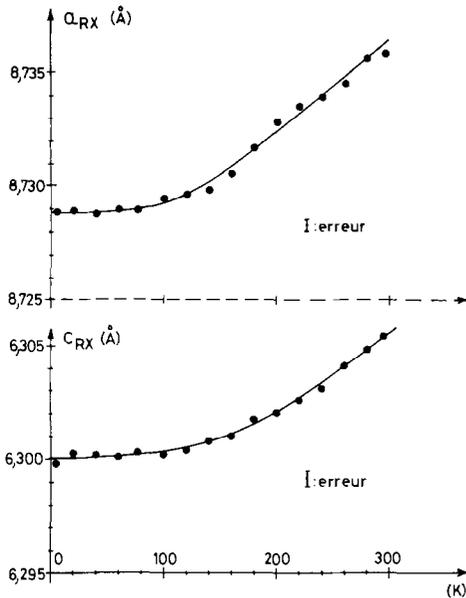


FIG. 1. Fonctions $a(T)$ et $c(T)$ d'après la diffraction de rayons X.

déjà observé pour la phase quadratique de Pb_3O_4 (3, 4).

II.3. Diffraction de neutrons

Les diagrammes de diffraction de neu-

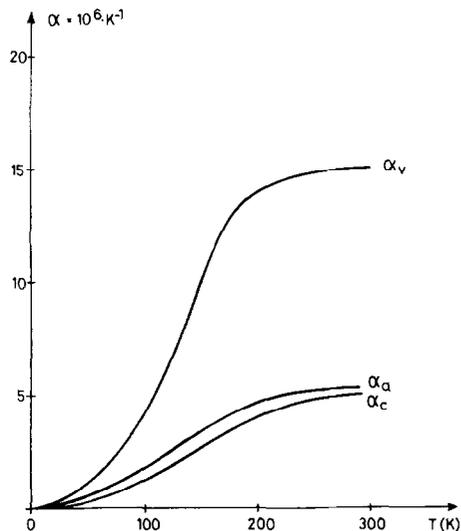


FIG. 2. Fonctions $\alpha_a(T) = (1/a) \cdot (da/dT)$; $\alpha_c(T) = (1/c)(dc/dT)$ et $\alpha_v(T) = (1/V)(dV/dT)$.

trons sur poudre de SnPb_2O_4 ont été enregistrés à 300, 200, 100 et 5 K sur l'appareillage à haut pouvoir de résolution angulaire $D1A$ de l'I.L.L.¹ dont les caractéristiques ont été décrites en (10).

La structure complète de SnPb_2O_4 à ces quatre températures a été résolue à l'aide d'un programme (11, 12) particulièrement adapté aux études d'évolution structurale (4).

Affinement des paramètres. Dans le groupe orthorhombique $Pbam$ (sous groupe de $P4_2/mbc$) le nombre total de paramètres est de 47: 9 paramètres pour définir le profil des pics de diffraction dont les 3 paramètres a , b , c de la maille, 12 coordonnées atomiques et 26 coefficients d'agitation thermique anisotrope.

Au début de l'affinement nous avons procédé à diverses simplifications, compte-tenu du nombre important de paramètres à affiner et de la pseudosymétrie quadratique. C'est ainsi que la cote z des atomes Sn^{4+} et O_1 a été fixée à 0,250; d'autre part les paramètres β_{ij} d'agitation thermique ont été reliés pour les atomes Pb_1^{2+} et Pb_2^{2+} ainsi que pour les atomes O_{2a} et O_{2c} . De plus, pour chaque atome nous n'avons affiné que les paramètres β_{ij} tels que $\beta_{11} = \beta_{22} \neq \beta_{33}$ et $\beta_{ij} = 0$ ($i \neq j$), ce qui permet de déterminer l'amplitude moyenne de vibration de chacun des atomes dans le plan (a , b) et dans la direction c (1).²

Par la suite, les 47 paramètres ont été affinés: par rapport à l'affinement précédent les coordonnées atomiques ont été peu modifiées (ainsi, la coordonnée z des atomes Sn^{4+} et O_1 n'a guère varié que de 2 à $3 \cdot 10^{-3}$) et le facteur résiduel R_N très faiblement amélioré. Notons que plus de 800

¹ I.L.L.: Institut Max Von Laue Paul Langevin, 156 X Av. des Martyrs, 38042 Grenoble Cédex, France.

² Rappel: $\beta_{ij} = \frac{1}{4} |a_i^*| \times |a_j^*| \times B_{ij}$ avec $B_{ij} = 8\pi^2 \langle \Delta X_i \cdot \Delta X_j \rangle$; les vecteurs a_i^* ($i = 1, 2, 3$) sont les vecteurs du réseau réciproque.

raies de diffraction interviennent dans l'affinement réalisé à partir du groupe *Pbam*. Des affinements ont aussi été effectués en utilisant le groupe d'espace $P4_2/mbc$: les résultats obtenus sont très peu différents.

Résultats structuraux. Les valeurs des paramètres de la maille orthorhombique a_N , b_N , c_N , V_N et de l'écart $\Delta_N = a_N - b_N$ sont données dans le Tableau I. Ces valeurs sont décalées par rapport à celles obtenues par diffraction de rayons X, ce qui peut être dû à la connaissance imprécise de la longueur d'onde utilisée en diffraction de neutrons ($\lambda = 1,384 \pm 0,002 \text{ \AA}$) ou à un faible décentrage de l'échantillon dans le cryostat. Cependant leur variation en fonction de la température est conforme à celle obtenue par diffraction de

rayons X; ainsi les coefficients de dilatation thermique moyens entre 100 et 300 K valent $\alpha_u \approx \alpha_c = 4,5$ et $\alpha_v = 13,5 (\times 10^6 \text{ K})$. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles obtenues par diffraction de rayons X à $T = 200 \text{ K}$ (cf. Fig. 2). Les coordonnées atomiques dans le groupe *Pbam* et les facteurs résiduels obtenus en fin d'affinement (les cotes z des atomes Sn^{4+} et O_1 étant fixés à 0,250) sont donnés dans le Tableau II.

Le Tableau III donne les paramètres B_{ij} (en \AA^2) pour chaque atome. D'autre part sur la Fig. 3 sont représentées les variations des grandeurs $B_{11} = B_{22} = B_{ab}$ et $B_{33} = B_c$ obtenues à partir d'un affinement spécial: on remarque que B_{ab} est supérieur à B_c , sauf pour l'atome Pb^{2+} , ce qui traduit une grande anisotropie vibratoire.

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES^a

Atome	Coordonnées affinées	T(K)			
		300	200	100	5
$\text{Pb}_{(1)}^{2+}$	x	0,1402	0,1409	0,1424	0,1424
	y	0,1591	0,1594	0,1585	0,1582
	$z = 0$				
$\text{Pb}_{(2)}^{2+}$	x	0,1612	0,1602	0,1612	0,1613
	y	0,8576	0,8574	0,8588	0,8586
	$z = \frac{1}{2}$				
O_1	x	0,6587	0,6613	0,6648	0,6650
	y	0,1739	0,1715	0,1674	0,1670
	$z^b = 0,25$				
O_{2c}	x	0,0951	0,0938	0,0959	0,0959
	y	0,6253	0,6255	0,6252	0,6253
	$z = 0$				
O_{2d}	x	0,1247	0,1244	0,1247	0,1246
	y	0,5975	0,5989	0,5968	0,5969
	$z = \frac{1}{2}$				
R_{prof}		11,25	10,36	8,34	8,59
R_N		6,91	6,05	4,40	3,76

^a Affinement dans le groupe *Pbam*: écart-type de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4}$ sur x et y en moyenne.

^b Valeur fixée à $z = 0,25$ en fin de calcul comme pour celle de Sn^{4+} ($0, \frac{1}{2}, z = \frac{1}{2}$).

^c R_{prof} est le facteur d'écart résiduel entre profils observés et calculés, (près de 3000 points de mesure).

TABLEAU III
VALEURS DES FACTEURS ANISOTROPES^a B_{ij} (EN Å²) POUR CHAQUE ATOME

T (K)	Sn ⁴⁺			Pb ²⁺			O ₁			O _{2c}		
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{11}	B_{22}	B_{33}
300	0.42	0.90	0.32	0.137	0.98	0.98	1.67	1.31	0.153	0.70	-0.75	-0.38
200	0.27	0.59	0.25	0.138	0.68	0.61	1.06	0.98	-0.06	0.44	-0.38	-0.20
100	0.23	0.32	0.12	0.110	0.40	0.43	0.72	0.63	0.38	0.18	-0.12	0.31
5	0.05	0.14	0.07	0.06	0.25	0.32	0.51	0.42	-0.03	0.38	-0.04	0.33
$\bar{\sigma}_{ij}$	0.05	0.05	0.08	0.09	0.13	0.13	0.07	0.07	0.09	0.10	0.10	0.10

^a Pour chaque température, les valeurs indiquées sont dans l'ordre B_{11} , B_{22} , B_{33} , B_{12} , B_{23} , B_{13} , B_{21} , B_{31} , B_{32} . $\bar{\sigma}_{ij}$ est l'écart-type moyen pour chaque B_{ij} .

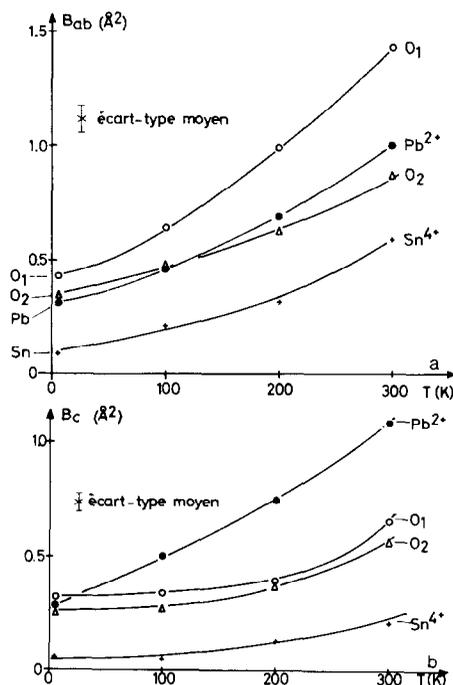


FIG. 3. Variation des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour chaque atome en fonction de la température. (a) Facteurs B_{ab} simplifiés traduisant l'agitation thermique dans un plan (a, b) perpendiculaire à l'axe c. (b) Facteurs B_c traduisant l'agitation thermique le long de l'axe c.

Le Tableau IV donne les distances interatomiques essentielles.

III. Discussion

III.1. Distances interatomiques et nature des liaisons

De manière générale les distances calculées sont conformes aux prévisions antérieures (6): les octaèdres $[\text{Sn}^{4+}\text{O}_6]$ sont ainsi construits à partir de distances $\text{Sn}^{4+}-\text{O}_1$ de 2,05 Å et de distances $\text{Sn}^{4+}-\text{O}_2$ de 2,088 Å en moyenne. Les distances $\text{Pb}^{2+}-\text{O}_1$ de 2,19 Å et $\text{Pb}^{2+}-\text{O}_2$ de 2,30 Å ne diffèrent de leurs homologues dans Pb_3O_4 (4) que de 0,02 Å.

Dans les octaèdres $[\text{Sn}^{4+}\text{O}_6]$, certaines distances entre atomes d'oxygène sont très

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES CARACTÉRISTIQUES
(EN Å)^a

	T (K)			
	300	200	100	5
Sn-O ₁	2,052(1)	2,051(1)	2,046(1)	2,045(1)
Sn-O ₂	2,089(1)	2,087(1)	2,087(1)	2,087(1)
Pb ²⁺ -O ₁	2,191(1)	2,191(1)	2,192(1)	2,194(1)
Pb ²⁺ -O _{2c}	2,309(2)	2,303(2)	2,297(1)	2,300(1)
Pb ²⁺ -O _{2d}	2,792(2)	2,796(2)	2,799(2)	2,798(2)
Pb ²⁺ -Pb ²⁺	3,722(1)	3,720(1)	3,727(1)	3,721(1)

^a Ecarts-types entre parenthèses.

courtes: 2,8 Å environ pour des distances O₁-O₂, soit de l'ordre de deux fois les rayon ionique O²⁻ (1,40 Å).

La valeur de 3,72 Å observée pour les plus courtes distances Pb²⁺-Pb²⁺ est nettement inférieure à celle observée pour Pb₃O₄ (3,82 Å). Or nous avons interprété le mécanisme de la transition à 170 K de Pb₃O₄ à l'aide de telles distances caractérisant le blocage des paires d'électrons non liées. Pour SnPb₂O₄ ces distances ne semblent jouer aucun rôle: en d'autres termes, les paires d'électrons non liées (4, 6) des ions Pb²⁺ n'induiraient aucun blocage dans cette structure. Remarquons à ce stade que les octaèdres sont plus petits et donc moins déformables que dans Pb₃O₄. Or l'extension spatiale des électrons non liés des ions Pb²⁺ est probablement tributaire de l'entourage atomique, donc des octaèdres eux-mêmes, ce qui expliquerait l'absence de blocage des distances Pb²⁺-Pb²⁺ pour ce composé.

Si l'analogie structurale est évidente entre Pb₃O₄ et SnPb₂O₄, de fortes différences semblent apparaître suivant les ions Me engagés. L'étude faite antérieurement à l'aide de diffraction de rayons X par Fischer et Pertlik (13) montre que la forme de l'octaèdre [Fe²⁺O₆] diffère de celle des homologues [Sn⁴⁺O₆] et [Pb⁴⁺O₆]. Le tableau suivant compare les distances caractéristiques pour les composés respectifs FeSb₂O₄, Pb₃O₄, et SnPb₂O₄:

téristiques pour les composés respectifs FeSb₂O₄, Pb₃O₄, et SnPb₂O₄:

MeX ₂ O ₄	Me-O ₁	Me-O ₂	X-O ₁	X-O ₂
FeSb ₂ O ₄ (13)	2,18 (2,16)	2,10 (2,12) ^a	1,99	1,92
Pb ⁴⁺ (Pb ²⁺) ₂ O ₄	2,14	2,19	2,21	2,32
Sn ⁴⁺ Pb ₂ ²⁺ O ₄	2,05	2,09	2,19	2,30

^a Mesures par diffraction de neutrons (Gonzalo et al. 13).

D'une structure MeX₂O₄ à l'autre, l'extension des divers ions ne change pas d'une manière isotrope.

Ainsi, les distances Fe-O₁ situées dans le plan (a, b) sont supérieures aux distances Fe-O₂, alors que leurs homologues Pb⁴⁺-O₁ et Sn⁴⁺-O₁ sont inférieures respectivement aux distances Pb⁴⁺-O₂ et Sn⁴⁺-O₂. Ceci peut s'expliquer en considérant les caractères ioniques différents des ions Fe²⁺ d'une part et des ions Pb⁴⁺ et Sn⁴⁺ d'autre part, situés chacun au centre d'octaèdres d'oxygènes irréguliers. On peut en effet s'attendre à ce que les configurations électroniques respectives de ces ions, identiques pour Sn⁴⁺ et Pb⁴⁺, n'impliquent pas les mêmes distributions spatiales des électrons externes donc pas les mêmes formes d'octaèdres [MeO₆].

Par ailleurs, les distances Sb³⁺-O₁ sont supérieures aux distances Sb³⁺-O₂ dans FeSb₂O₄ alors que les homologues Pb²⁺-O₁ sont nettement inférieures aux distances Pb²⁺-O₂ dans Pb₃O₄ et dans SnPb₂O₄. Entre l'ion Sb³⁺ et l'ion Pb²⁺ dans chacune de ces structures, il n'y a donc pas une simple réduction spatiale isotrope. Remarquons à ce stade que si l'on suppose l'existence de complexes {ions X + paires E} dans chacun de ces composés, à savoir Pb²⁺ ≡ (Pb⁴⁺ + E²⁻) et Sb³⁺ ≡ (Sb⁵⁺ + E²⁻), les liaisons Pb²⁺-O et Sb³⁺-O sont du type Pb⁴⁺-O et Sb⁵⁺-O avec des paires adjacentes d'électrons non liées (E²⁻) situées dans les "trous" de la structure [cf. (6, 7)] et les

distributions électroniques autour de chacun des ions Pb²⁺ et Sb³⁺ peuvent donc être très différentes l'une de l'autre.

III.2. Variation des coefficients α_u , α_c et α_v

A 300 K, α_v vaut environ $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valeur comparable à celle observée pour Pb₃O₄ et ZnSb₂O₄ (8). Toutefois alors que pour ZnSb₂O₄ la dilatation est fortement anisotrope, celle de SnPb₂O₄ est pratiquement isotrope. C'était le cas déjà pour la phase haute température de Pb₃O₄ (3, 4).

L'allure générale des fonctions $\alpha(T)$ ne permet pas de distinguer d'anomalie: elle est conforme à la théorie, qui prévoit une valeur devenant à peu près constante à partir de 200 K environ (voir Fig. 2).

III.3. Variation des facteurs d'agitation thermique

Les facteurs B_{ij} donnent une indication des mouvements thermiques ou déplacements statiques de chaque atome. Les facteurs simplifiés B_{11} et B_{33} permettent par exemple de faire les remarques suivantes (voir Fig. 3):

—l'ion Sn⁴⁺ est enfermé dans un octaèdre d'oxygène et vibre selon une faible amplitude et de manière anisotrope: $B_{11} > B_{33}$.

—l'atome O₂ vibre de manière isotrope;

—l'atome O₁ vibre de manière anisotrope et avec de fortes amplitudes, supérieures à celles de O₂: $B_{11} > B_{33}$;

—l'atome Pb²⁺ vibre de manière isotrope et avec de grandes amplitudes comparables à celles de O₁ ou O₂.

Nous avons de même défini des valeurs moyennes globales \bar{B}_{ab} et \bar{B}_c ainsi que le facteur classique Debye-Waller $\langle B \rangle$ en fonction de la température.

L'aspect des fonctions $\bar{B}_{ab}(T)$ et $\bar{B}_c(T)$ traduit une variation non linéaire au voisinage de 0 K et une variation à peu près linéaire au-delà de 100 K (cf. Annexe).

Remarquons ici que la forte anisotropie

de vibration de O₁ semble être une constante commune aux composés Pb₃O₄, SnPb₂O₄, et FeSb₂O₄. Nous avons comparé les facteurs β_{ij} pour cet atome O₁ obtenus dans ces trois structures (Tableau V). Chaque atome (Me, X, O₁ et O₂) dans ces structures isomorphes est caractérisé par des ellipsoïdes de vibration comparables pour une température donnée (300 K) en directions d'axes principaux et en dimension. L'atome O₁ vibre de manière anisotrope et dans une direction prépondérante perpendiculaire au plan des atomes Sn⁴⁺(Me), Pb₍₁₎²⁺(X₁) et Pb₍₂₎²⁺(X₂).

Les déplacements atomiques observés sont plus importants dans le cas de Pb₃O₄ pour une température de 200 K par exemple. En outre à 5 K les valeurs B_{ij} de la phase orthorhombique de Pb₃O₄ restent nettement plus importantes que leurs homologues de SnPb₂O₄. Nous avons interprété ce résultat (4) notamment en termes de désordre de déplacements statiques.

IV. Relation entre agitation thermique et dilatation

Divers auteurs (14-17) ont vérifié sur des composés cubiques la relation établie par Grüneisen (18) en 1926 et qui relie le facteur d'agitation thermique moyen B au volume de la maille V ou au paramètre cristallin a .

Grüneisen avait montré que la relation entre $\langle \Delta X^2 \rangle$ et V était linéaire. Certains auteurs (16) précisent cette relation en tenant compte de la valeur B'_0 extrapolée à 0 K:

$$B = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \langle \Delta X^2 \rangle = \frac{r_0^3}{\gamma \cdot Z^2} \cdot \frac{V - V_0}{V_0} + B_0,$$

où V_0 est le volume de la maille à 0 K, r_0^3 le volume moyen occupé par un atome. γ est la constante de Grüneisen et Z^2 la constante caractéristique du champ de force (18) [cf. Annexe].

Nous avons ainsi, pour notre composé

TABLEAU V
FACTEURS D'ATTÉNUATION THERMIQUE β_{ij} POUR L'ATOME O₁ À 300 K

Composé	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pb ₃ O ₄ ^a	0,0064	0,0045	0,0021	-0,0029	-0,0035	0,0015
SnPb ₂ O ₄ ^a	0,0054	0,0045	0,0046	-0,0026	-0,0016	0,0032
FeSb ₂ O ₄ (13)	0,0060	0,0060	0,017	-0,0024	-0,0011	0,0011

^a Les valeurs β_{ij} sont ici calculées à partir des symétries du groupe orthorhombique.

quadratique, tracé la Fig. 4a représentant les valeurs de $\langle B \rangle$ obtenues par diffraction de neutrons en fonction du rapport $(V - V_0)/V_0$ obtenu à partir des mesures très précises issues de la diffraction de rayons X:

$$\langle B \rangle_N = f \left[\left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)_{RX} \right]$$

Au-dessus de 100 K environ f est une loi de variation linéaire, conformément à la théorie (20). Par contre entre 0 et 100 K f n'est plus linéaire.

La partie linéaire de f permet de calculer la constante $\gamma \cdot Z^2$. La pente vaut 205,1.

On trouve: $\gamma Z^2 = 0,0325$ avec $r_0^2 = 6,66$ et $B'_0 = 0,44 \text{ \AA}^2$

Une analyse analogue mais peu précise a été faite pour Pb₃O₄ où la constante γZ^2 vaudrait dans la phase quadratique de l'ordre de $0,06 \pm 0,03$.

Nous comparons diverses grandeurs analogues dans le tableau suivant:

	SnPb ₂ O ₄ ^a	Pb ₃ O ₄ ^a	Fe (17)	Au (17)	KCl (16)	NaF (16)
r_0^2	6,66	6,912	5,17	6,60	—	—
B'_0	0,44	0,49	0,208	0,066	0,637	0,442
γZ^2	0,0325 ^a	0,06 ^a	0,159	0,135	0,166	0,148
B_0^b	0,30	0,44	—	—	—	—

^a Compte tenu du volume occupé par les paires E d'électrons non liées, les valeurs de γZ^2 sont respectivement de 0,027 pour SnPb₂O₄ et 0,051 pour Pb₃O₄.

^b Valeur expérimentale à 5 K.

Ainsi la constante γZ^2 trouvée pour SnPb₂O₄ est très faible par rapport à celle obtenue pour divers métaux et composés cubiques. La valeur extrapolée B'_0 n'a pas de sens physique. En effet, au voisinage du 0 K la loi de variation serait en $((V - V_0)/V_0)^{1/2}$. Cet écart à la loi linéaire a déjà été signalé (17). Ce résultat peut être interprété assez simplement à partir de considérations classiques (19) (cf. Annexe).

C'est ce qu'exprimerait la Fig. 4a.

Afin de tenir compte de l'anisotropie de certaines propriétés dans de telles structures quadratiques, nous avons de manière empirique déterminé les lois de variation $B_{ab} = f_a ((a - a_0)/a_0)$ et $B_c = f_c ((c - c_0)/c_0)$, représentées sur la Fig. 4b.

Nous trouvons des relations analogues à celles trouvées pour $\langle B \rangle$, mais dont les coefficients sont différents.

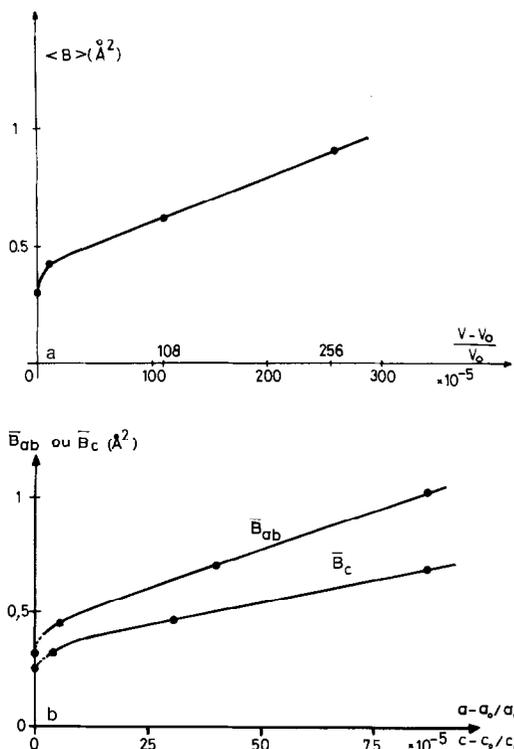


FIG. 4. Relation entre agitation thermique et dilatation. (a) Variation du facteur global Debye-Waller $\langle B \rangle$ en fonction du rapport $(V - V_0)/V_0$. (b) Variations des facteurs moyens d'agitation thermique anisotrope \bar{B}_{ab} et \bar{B}_c en fonction respectivement de $(a - a_0)/a_0$ et $(c - c_0)/c_0$.

Lorsque $T \gg 0$ on a :

$$B_{ab} = K_{ab} \times \frac{a - a_0}{a_0} + B_{ab}^0 = 8\pi^2 \cdot \langle \Delta X^2 \rangle$$

$$K_{ab} = 667 \text{ \AA}^2 \quad \text{et} \quad B_{ab}^0 = 0,52 \text{ \AA}^2,$$

$$B_c = K_c \times \frac{c - c_0}{c_0} + B_c^0 = 8\pi^2 \langle \Delta Z^2 \rangle,$$

$$K_c = 400 \text{ \AA}^2 \quad \text{et} \quad B_c^0 = 0,35 \text{ \AA}^2.$$

Entre 0 et 100 K les relations ne sont plus linéaires.

Nous remarquons ainsi que la constante K_{ab} est légèrement supérieure à la constante K_c , ce qui signifierait qu'en moyenne la structure est plus rigide suivant l'axe c que dans le plan (a, b) . La même constatation est faite pour Pb₃O₄ (4) où l'anisotropie

de l'agitation thermique et aussi importante (Voir l'annexe: K varie comme D^{-1}).

Ces dernières constatations, issues de relations empiriques entre agitation thermique et dilatation, devraient pouvoir être vérifiées à partir d'études de diffusion Raman actuellement en cours (20). Enfin l'étude structurale complète des composés ZnSb₂O₄ et NiSb₂O₄ devrait nous permettre de caractériser avec précision l'évolution structurale de ces composés et de la comparer à celle de SnPb₂O₄.

Connaissant la capacité calorifique C_V il est en effet possible de calculer la grandeur D , ce que nous nous proposons d'entreprendre systématiquement.

Annexe: Relation entre agitation thermique et dilatation (19)

Le calcul de $\langle \Delta X^2 \rangle$ et de C_V donne d'après le modèle de Debye des expressions classiques fonctions du rapport T/Θ où Θ est la température de Debye caractéristique du composé. Lorsque T est voisin du 0 K on montre que C_V est proportionnel à T^3 ce qui implique en supposant constant le rapport α_V/C_V que $(V - V_0)/V_0$ varie comme T^4 . On montre aussi que $\langle \Delta X^2 \rangle$ est proportionnel à T^2 . Dès lors, la relation entre $\langle B \rangle$ et $(V - V_0)/V_0$ est du type:

$$B - B_0 \sim [(V - V_0)/V_0]^{1/2}$$

Lorsque T est très supérieur à Θ , on montre que C_V (et donc α_V) est une constante et que $\langle \Delta X^2 \rangle$ varie linéairement avec la température. Dès lors la relation entre $\langle B \rangle$ et $(V - V_0)/V_0$ est du type:

$$B - B_0 \sim (V - V_0)/V_0.$$

D'autre part, le rapport $\gamma Z^2/r_0^2$ est relié à des grandeurs connues. Grüneisen définit γ et Z^2 de telle sorte que:

$$\gamma = \frac{\alpha_V \times V}{C_V \times \chi} \quad \text{et}$$

$$Z^2 \approx \frac{1}{4\pi^2} \times \frac{1}{r_0} \times \chi_0 \times D$$

où χ_0 est la compressibilité au zéro Kelvin et à pression nulle, D est la constante de force moyenne, $V = N.r_0^3$.

Il vient donc:

$$\frac{Z^2}{r_0^2} \approx \frac{1}{4\pi^2} \times \left(\frac{\alpha_V}{C_V}\right) \times N \times D.$$

Enfin, Grüneisen relie le tenseur de dilatation thermique au tenseur d'élasticité par l'intermédiaire de composantes γ_{xx} et γ_{zz} .

Remerciements

Cette étude résulte d'une fructueuse collaboration entre le Laboratoire de Chimie Physique du Solide dirigé par D. Weigel à l'Ecole Centrale (Châtenay-Malabry) et l'Institut Max Von Laue-Paul Langevin (Grenoble) dont nous remercions ici l'ensemble des services administratifs et techniques.

Références

1. A. BYSTRÖM ET A. WESTGREN, *Ark. Kemi, Miner. Geol. B* **16**, No. 14 (1943).
2. SVEN STÄHL, *Ark. Kemi, Miner. Geol. B* **17**, No. 14 (1943).
3. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **16**, 55 (1976).
4. J. R. GAVARRI, D. WEIGEL, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **23**, 327 (1978).
5. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **26**, 357 (1978).
6. J. R. GAVARRI, "Etude structurale par diffraction de neutrons des oxydes $Fe_{1-x}O$ et Pb_3O_4 . Evolutions, transitions, modèles" (2ème partie). Thèse Doct. d'Etat, Paris VI, Septembre 1978.
7. P. GARNIER, Thèse Doct. d'Etat, Paris VI, Septembre 78; et Réf. (6) (2ème partie), chap. III.
8. J. R. GAVARRI, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* **286**, 501 (1978).
9. G. CALVARIN, D. WEIGEL, J. F. BERAR, ET F. MIRSKI, Comm. 3ème Colloque International sur les méthodes d'analyses par Rayonnements X, Nice, 1974.
10. A. W. HEWAT, I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 463 (1976).
11. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969); Reactor centrum Nederland Report RCN-I04 (1969).
12. A. W. HEWAT, "Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Patterns," Rapport I.L.L. 74H, 625 (1974).
13. R. FISCHER ET F. PERTLIK, *Tschermarks Mineral Petrol. Mitt.* **22**, 236 (1975); J. A. GONZALO, D. E. COX, ET G. SHIRANE, *Phys. Rev.* **147**, No. 2, 415 (1966).
14. E. GRÜNEISEN, "Handbuch der Physik," Vol. 10, p. 1 (1926).
15. C. R. HOUSKA ET B. A. STEIN, *Acta Crystallogr.* **21**, 611 (1966).
16. V. HOVI ET P. MUTIKAINEN, *J. Nonmetals* **1**, 279 (1973).
17. V. HOVI ET P. MUTIKAINEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn. A* **6**, 406 (1973).
18. V. HOVI ET M. KOMU, *Ann. Acad. Sci. Fenn. A* **6**, 412 (1974).
19. C. KITTEL, "Introduction à la physique de l'état solide," Dunod, Paris (1970).
20. J. P. VIGOUROUX, Diffusion Raman sur $SnPb_2O_4$ (en collaboration avec N. W. DAO ET E. HUSSON), Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Minérale, Ecole Centrale, Châtenay-Malabry. Thèse Doct. Ing., Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Juin 1980.