

Evolution structurale d'oxydes isomorphes MeX_2O_4 : Relation entre dilatation, vibrations et rigidite

J. R. GAVARRI

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

Received October 28, 1981; in final form January 18, 1982

L'évolution structurale des 4 composés isomorphes MeX_2O_4 (Pb_3O_4 , $SnPb_2O_4$, $NiSb_2O_4$, $ZnSb_2O_4$) est caractérisée par diffraction de neutrons sur poudres, et les divers paramètres structuraux sont corrélés. Les différents tenseurs (α_a , α_c) de dilatation thermique de ces structures quadratiques sont reliés aux coefficients de dilatation thermique de certaines liaisons Me-O ou X-O, dont les valeurs sont comparées à des valeurs simulées. La relation linéaire entre le facteur de température B et le volume V permet d'évaluer la constante élastique moyenne isotrope. A partir d'hypothèses élémentaires et en utilisant les seules données thermiques, les facteurs de compressibilité χ peuvent être évalués a priori pour chaque composé à environ $1,8 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Les paramètres de Grüneisen γ semblent varier de 0,34 à 0,65 suivant le composé considéré. A l'aide des données cristallographiques, les températures de Debye sont évaluées et la rigidité anisotrope est discutée. Connaissant χ il est possible d'évaluer les constantes d'élasticité s_{ij} indirectement et ainsi d'interpréter la dilatation thermique anisotrope.

The neutron diffraction studies at low temperatures of the isomorphous compounds MeX_2O_4 (Pb_3O_4 , $SnPb_2O_4$, $NiSb_2O_4$, $ZnSb_2O_4$) are discussed and correlated. Only powdered samples were used. The various thermal expansion tensors (α_a , α_c) of these tetragonal structures are interpreted from the thermal expansion of some Me-O or X-O bonds, the values of which are compared to simulated values. The relation between the temperature factor \bar{B} and the volume V gives the mean elastic constant. From elementary hypothesis, the compressibility is evaluated for each compound with a mean calculated value $\bar{\chi} = 1.8 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. The Grüneisen parameters γ might vary from 0.34 to 0.65. From the crystallographic data, the Debye temperatures are evaluated and the anisotropic rigidity is discussed. Knowing χ it is possible to evaluate the s_{ij} elastic constants indirectly and so to interpret the anisotropic thermal expansion.

I. Introduction

A la suite de l'étude de la transition structurale à 170 K de l'oxyde Pb_3O_4 (1, 2) une étude systématique en fonction de la température des oxydes mixtes MeX_2O_4 a été entreprise (3, 4): isomorphes de Pb_3O_4 , ces composés sont tels que pour $Me = Pb^{4+}$ ou Sn^{4+} , $X = Pb^{2+}$ et pour $Me = Fe^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} . . . , on a $X = Sb^{3+}$ ou As^{3+} . Une récente étude entre 300

et 5 K par diffraction de rayons X et de neutrons a permis de définir l'évolution structurale de $SnPb_2O_4$ (5). Les résultats essentiels obtenus par diffraction de neutrons pour deux autres isomorphes $NiSb_2O_4$ et $ZnSb_2O_4$ (6) sont interprétés ici: une analyse comparative de l'ensemble des quatre évolutions de Pb_3O_4 , $SnPb_2O_4$, $NiSb_2O_4$ et $ZnSb_2O_4$, pour lesquelles la diffraction de neutrons a joué un rôle primordial, est proposée. L'agitation thermi-

que des atomes, la dilatation des liaisons et de la maille quadratique et la rigidité de chaque structure sont en effet reliées.

II. Les techniques expérimentales

En général les études d'évolution structurale effectuées à partir d'échantillons polycristallins font appel à des procédures expérimentales classiques et de mise en oeuvre rapide.

II.1. Echantillons. Tous les échantillons utilisés sont obtenus sous forme polycristalline par chauffage sous flux d'azote d'un mélange stoechiométrique de poudres¹: $MeO + Sb_2O_3$ ou $MeO_2 + 2PbO$. Les composés $NiSb_2O_4$ et $ZnSb_2O_4$ sont obtenus à des températures de l'ordre de 500 à 600°C tandis que $SnPb_2O_4$ est obtenu à 700°C (5), la durée de chauffage pouvant varier de deux à dix jours suivant les cas. Pour Pb_3O_4 divers recuits du produit d'origine¹ ont permis d'obtenir une cristallisation suffisante. Ces composés, de symétrie quadratique à température ambiante, présentent des élargissements systématiques des raies (hkl) avec $h \neq k$ (1, 5), particulièrement importants dans Pb_3O_4 : une symétrie moyenne orthorhombique (groupe spatial $Pbam$) peut être envisagée, avec existence de domaines phase-antiphase reliés par des zones déformées. Cette distorsion du réseau quadratique dépend de l'histoire du produit (voir (1)) et de la température; dans le cas de Pb_3O_4 la maille est orthorhombique au-dessous de 170 K, l'écart à la symétrie quadratique et l'importance du taux de zones déformées augmentent lorsque la température diminue (1, 4, 5).

II.2. Techniques de diffraction et de calculs. La diffraction de rayons X a permis généralement de déterminer les paramètres de la maille a et c , et de calculer les coefficients de dilatation thermique α_a et α_c avec

¹ Produits de la firme Prolabo, de très haute pureté. La synthèse hydrothermale en autoclave de Pb_3O_4 a fourni des cristaux de tailles réduites et maclés.

une grande précision à basse température (1, 2, 5): la haute fiabilité de l'appareillage prototype utilisé (7) a permis ainsi de contrôler et confirmer les résultats issus de la diffraction de neutrons. Cette dernière technique est par contre indispensable pour définir les positions des atomes lourds et légers simultanément et pour déterminer avec une précision significative les facteurs d'agitation thermique. Afin d'enregistrer le plus grand nombre possible de données sur poudres, il a été fait appel de manière systématique à l'appareillage à haut pouvoir de résolution angulaire DIA de l'Institut Laue-Langevin (ILL), dont la description détaillée ou résumée a déjà été faite (2, 4, 5, 8)². Lors d'une étude structurale en fonction de la température, il est opportun d'adopter un traitement automatique de l'ensemble du profil de diffraction. Ce traitement automatique (9, 10) affine les paramètres en minimisant l'intervention de l'opérateur³: de faibles variations du profil peuvent ainsi se traduire en petites variations de paramètres structuraux.

Cette méthode d'affinement assure une grande précision sur la variation des divers paramètres affinés entre 300 et 5 K (voir l'Annexe 1). Ainsi ces quatre études d'évolution structurale ont été conduites dans des conditions expérimentales très voisines et avec la même technique de calculs: toutefois pour Pb_3O_4 (2) et $SnPb_2O_4$ (5) les affinements ont été réalisés en partie à l'aide du groupe $Pbam$ sous groupe de $P4_2/mbc$ qui est le groupe quadratique moyen utilisé lors des études des composés $MeSb_2O_4$.

III. Données structurales

Les principaux résultats structuraux

² Un profil de diffraction comporte 3200 points de mesure entre 0 et $160^\circ 2\theta$ et, selon les paramètres de maille, 400 à 500 raies (hkl): la longueur d'onde utilisée est $1,384 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

³ Le fond continu est optimisé par voie graphique et en plusieurs étapes. La diffusion thermique (TDS) a peu d'incidence sur les résultats à basse température.

antérieurs concernant Pb_3O_4 et $SnPb_2O_4$ sont reportés au paragraphe III.2. Comme pour $SnPb_2O_4$, chacun des composés isomorphes $NiSb_2O_4$ et $ZnSb_2O_4$ fait l'objet de quatre enregistrements analogues mais correspondant à quatre températures (300, 200, 100 et 5 K), et qui sont successivement exploités selon la même méthode d'affinement (Rietveld).

III.1. Evolution structurale de $NiSb_2O_4$ et $ZnSb_2O_4$

Pour chacun de ces composés $MeSb_2O_4$, les affinements des coordonnées atomiques (x, y), des paramètres de maille a et c , des facteurs d'agitation thermique anisotrope B_{ij} exprimés en \AA^2 sont effectués à partir du groupe quadratique $P4_2/mbc$. Avec cinq paramètres de position, dix sept facteurs B_{ij} et divers paramètres liés au profil de diffraction (voir (2) et (5)), des facteurs d'écart R_N^4 de 8% environ pour $NiSb_2O_4$ et 14% pour $ZnSb_2O_4$ sont obtenus en fin de calculs. Conformément aux études antérieures (5), diverses simplifications permettent de déterminer des paramètres moyens \bar{B}_{ab} et \bar{B}_c (en \AA^2).

La Fig. 1 représente la structure type MeX_2O_4 en projection sur le plan (a, b) perpendiculaire à l'axe $4_2(c)$. Chacun de ces composés présente parallèlement à cet axe des tunnels délimités par des ions X (Pb^{2+} ou Sb^{3+}), deux à deux en vis à vis, et où se disposeraient les paires d'électrons non liés $E(X)$ (11, 4, 12).

Les Tableaux I et II rassemblent les résultats obtenus pour $NiSb_2O_4$ et $ZnSb_2O_4$. Les facteurs d'agitation thermique anisotrope y ont été réduits à deux composantes $B_{ab} = (B_{11} + B_{22})/2$ et $B_c = B_{33}$. Des valeurs moyennes \bar{B}_{ab} , \bar{B}_c et \bar{B} (facteur global

⁴ Ces facteurs indiquant l'écart moyen entre intensités intégrées calculées et observées, sont obtenus sans correction. Pour $ZnSb_2O_4$, les régions perturbées par plusieurs raies parasites augmentent artificiellement la valeur R_N ; leur élimination du calcul diminuerait R_N sans modifier les paramètres de manière importante. Les raies parasites résiduelles sont en grande partie éliminées par la méthode d'affinement utilisée.

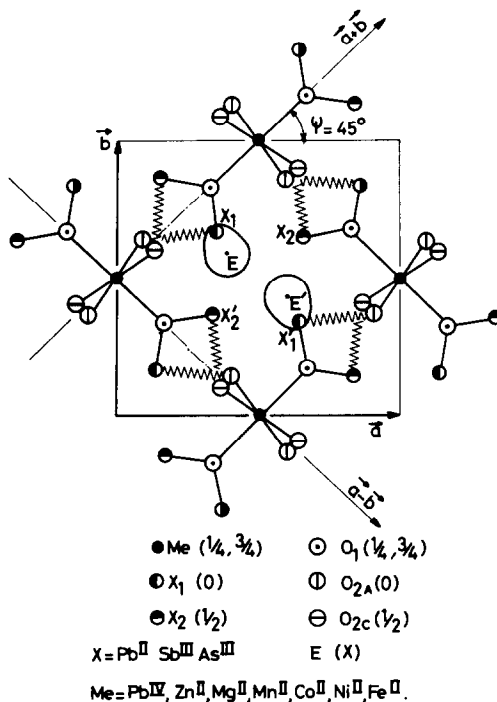


FIG. 1. Structure des composés MeX_2O_4 en projection sur le plan (a b).

caractérisant l'agitation thermique isotrope) sont indiquées au bas des tableaux. Les écarts-types associés aux valeurs affinées (cf. Annexe 1) sont plus faibles pour $NiSb_2O_4$ que pour $ZnSb_2O_4$, car les facteurs R_N sont eux-mêmes très différents.

Comme pour Pb_3O_4 et $SnPb_2O_4$, les composantes \bar{B}_{ab} sont supérieures aux composantes \bar{B}_c ; les atomes O_1 sont caractérisés par de fortes valeurs B_{ab} et B_c avec $B_{ab} > B_c$ et ont des valeurs à 5 K importantes. Les atomes lourds Sb^{3+} ont des composantes B_{ab} et B_c à 300 K élevées (c'était le cas pour leurs homologues Pb^{2+} dans les composés $MePb_2O_4$). En outre, l'analyse des facteurs B_{11} , B_{22} et B_{12} des atomes Sb et O_2 suggère une certaine anisotropie vibratoire avec de grandes amplitudes le long des liaisons $Sb^{3+}-O_2$ situées dans le plan (a b) et presque parallèles aux vecteurs a ou b de la maille quadratique.

Le Tableau III rassemble les coefficients de dilatation moyens α_a , α_c et α_V à diverses températures, exprimés en K^{-1} . Les

TABLEAU I
NiSb₂O₄

<i>T</i> (K)	300	200	100	5
Ni ²⁺ $\begin{cases} B_{ab} (\text{Å}^2) \\ B_c \end{cases}$	0,92 (4) 0,51 (5)	0,66 (4) 0,54 (5)	0,62 (5) 0,39 (7)	0,51 (5) 0,44 (7)
$\begin{cases} x \\ y \end{cases}$	0,1725 (3) 0,1631 (3)	0,1720 (3) 0,1624 (3)	0,1714 (3) 0,1622 (3)	0,1718 (4) 0,1627 (3)
Sb ³⁺ $\begin{cases} B_{ab} (\text{Å}^2) \\ B_c \end{cases}$	0,69 (10) 0,75 (7)	0,51 (9) 0,31 (7)	0,37 (9) 0,16 (7)	0,27 (0) 0,07 (7)
<i>x</i>	0,6760 (2)	0,6761 (2)	0,6758 (2)	0,6756 (2)
O ₁ $\begin{cases} B_{ab} (\text{Å}^2) \\ B_c \end{cases}$	1,65 (6) 0,57 (7)	1,13 (6) 0,45 (6)	0,85 (5) 0,41 (7)	0,65 (5) 0,32 (7)
$\begin{cases} x \\ y \end{cases}$	0,0989 (3) 0,6383 (3)	0,0987 (3) 0,6384 (3)	0,0981 (3) 0,6387 (3)	0,0983 (3) 0,6386 (3)
O ₂ $\begin{cases} B_{ab} (\text{Å}^2) \\ B_c \end{cases}$	1,04 (10) 0,34 (7)	0,73 (9) 0,21 (7)	0,64 (9) 0,06 (7)	0,49 (9) 0,09 (7)
\bar{B}_{ab}	1,096	0,771	0,623	0,478
\bar{B}_c (Å ²)	0,545	0,354	0,234	0,198
\bar{B}	0,912	0,632	0,493	0,385

TABLEAU II
ZnSb₂O₄

<i>T</i> (K)	300	200	100	5
Zn ²⁺ $\begin{cases} B_{ab} (\text{Å}^2) \\ B_c \end{cases}$	1,10 (10) 0,28 (14)	0,57 (9) 0,12 (13)	0,33 (9) 0,00 (12)	0,17 (5) 0,00 (12)
$\begin{cases} x \\ y \end{cases}$	0,1784 (5) 0,1601 (4)	0,1780 (5) 0,1605 (4)	0,1777 (5) 0,1610 (4)	0,1775 (5) 0,1613 (4)
Sb ³⁺ $\begin{cases} B_{ab} (\text{Å}^2) \\ B_c \end{cases}$	0,83 (16) 0,69 (11)	0,53 (14) 0,36 (11)	0,29 (13) 0,18 (10)	0,23 (10) 0,06 (9)
<i>x</i>	0,6814 (3)	0,6809 (3)	0,6803 (2)	0,6802 (2)
O ₁ $\begin{cases} B_{ab} (\text{Å}^2) \\ B_c \end{cases}$	1,38 (8) 0,75 (11)	0,92 (7) 0,59 (11)	0,58 (6) 0,33 (10)	0,40 (6) 0,26 (9)
$\begin{cases} x \\ y \end{cases}$	0,0952 (4) 0,6418 (4)	0,0951 (4) 0,6415 (4)	0,0948 (4) 0,6412 (4)	0,0948 (4) 0,6412 (4)
O ₂ $\begin{cases} B_{ab} (\text{Å}^2) \\ B_c \end{cases}$	0,55 (13) 0,87 (12)	0,29 (29) 0,63 (12)	0,14 (11) 0,47 (11)	0,08 (10) 0,40 (11)
\bar{B}_{ab}	0,947	0,583	0,339	0,247
\bar{B}_c (Å ²)	0,700	0,467	0,283	0,204
\bar{B}	0,864	0,544	0,320	0,233

TABLEAU III

T (K)	NiSb ₂ O ₄			ZnSb ₂ O ₄		
	10 ⁶ · α _a	10 ⁶ · α _c	10 ⁶ · α _v	10 ⁶ · α _a	10 ⁶ · α _c	10 ⁶ · α _v
5	} 2,39 4,07 8,36	} -1,86 3,4 4,91	} 2,92 11,54 21,63	} 2,95 7,66 12,12	} -2,03 -1,18 2,53	} 3,87 14,14 26,8
100						
200						
300						

Note. Les coefficients de dilatation $\bar{\alpha}$ sont directement calculés à partir des valeurs des paramètres a et c et non par dérivation d'une courbe ajustée aux points expérimentaux. On remarque certaines valeurs négatives de α_c pour T voisin de 0 K.

paramètres a et c ainsi que les facteurs \bar{B}_{ab} et \bar{B}_c sont représentés sur la Fig. 2: de manière générale la précision sur les variations de ces grandeurs est bien supérieure à celle simplement déduite des écarts-types calculés par le programme d'affinement (cf. Annexe 1). On constate ainsi une forte anisotropie de la dilatation thermique pour chacun de ces composés, avec aux très basses températures des valeurs négatives de α_c (13).

Le Tableau IV rassemble les principales distances interatomiques et donne leurs coefficients de dilatation entre 5 et 300 K ($\bar{\alpha}$): compte-tenu des incertitudes absolues ($\pm 510^{-6} \text{ K}^{-1}$), certains de ces coefficients sont significatifs. Il est ainsi possible de représenter les valeurs $\bar{\alpha}$ en fonction des distances Me-O. Sur la Fig. 3, les quatre points $\bar{\alpha}[\text{Zn}-\text{O}_2]$, $\bar{\alpha}[\text{Zn}-\text{O}_1]$, $\bar{\alpha}[\text{Ni}-\text{O}_2]$ et $\bar{\alpha}[\text{Ni}-\text{O}_1]$ sont en effet à peu près alignés (voir IV). Mais alors que les liaisons courtes Sb-O₁ n'ont pas de dilatation observable,

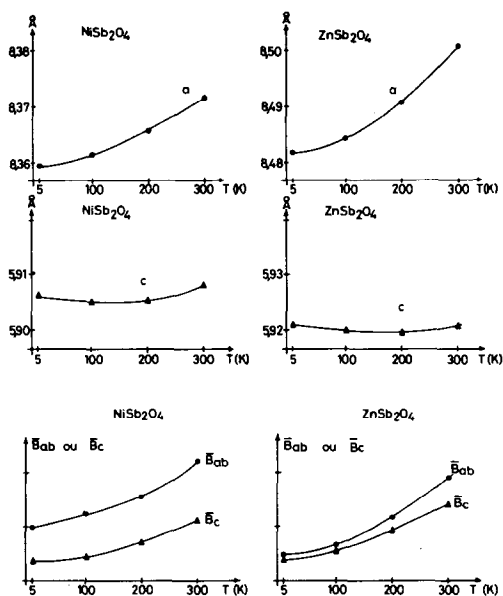


FIG. 2. Comparaison des lois de variation des paramètres de maille et des facteurs B_{ab} et B_c .

TABLEAU IV

Distances (Å) et dilatations (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	ZnSb ₂ O ₄	NiSb ₂ O ₄
Me-O ₁	2,1810	2,0830
$\bar{\alpha}$ (5-300 K)	30	12,6
Me-O ₂	2,073	2,051
$\bar{\alpha}$ (5-300 K)	10,6	4
Sb-O ₁	2,002	1,999
$\bar{\alpha}$ (5-300 K)	3	-4,7
Sb-O ₂	1,935	1,930
$\bar{\alpha}$ (5-300 K)	22	21
O ₂ (0)-O ₂ (½)	2,980	2,972
$\bar{\alpha}$ (5-300 K)	0,2	0,2
O ₁ (½)-O ₁ (¼)	2,961	2,954
$\bar{\alpha}$ (5-300 K)	0,0	1,0
O ₁ (½)-O ₂ (0)	2,799	2,753
$\bar{\alpha}$ (5-300 K)	19,7	13,0

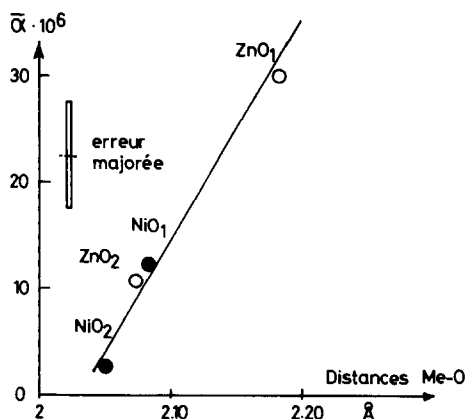


FIG. 3. Dilatation des liaisons Me-O en fonction des distances.

les liaisons Sb-O₂ (1,93 Å) également courtes, ont une dilatation apparemment importante ($22 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

Enfin si certaines distances O₁-O₁ ou O₂-O₂ semblent rester inchangées lorsque la température varie, d'autres distances O₁-O₂, à l'intérieur du même octaèdre [MeO₆], ont un coefficient $\bar{\alpha}$ important: 20×10^{-6} environ dans ZnSb₂O₄ et 13×10^{-6} dans NiSb₂O₄. Cette dilatation est liée à celle des distances Me-O, plus forte dans ZnSb₂O₄ que dans NiSb₂O₄.

III.2. Evolution structurale des quatre composés MeX_2O_4

Le Tableau V rassemble les données essentielles relatives à Pb₃O₄, SnPb₂O₄, NiSb₂O₄ et ZnSb₂O₄. Les grandeurs caractérisant Pb₃O₄ sont celles de sa phase quadratique ($T > T_c = 170 K$). Pour une température T donnée, on remarque les faits suivants:—le composé ZnSb₂O₄ dont le coefficient de dilatation volumique est le plus élevé de la série possède aussi la dilatation thermique la plus anisotrope ($\alpha_c/\alpha_a \approx 0$).

—pour une dilatation plus isotrope ($\alpha_c/\alpha_a \approx 1$) le coefficient α_v a tendance à être plus faible.

—la dilatation de la liaison Zn-O₁ est la plus forte dilatation de liaison observée dans cette série.

—toutes les liaisons X-O₂ et Me-O₁ semblent se dilater de manière significative dans chacune de ces structures (avec toutefois des nuances suivant les ions Me engagés).

—les colonnes d'octaèdres [MeO₆] sont reliées entre elles par des liaisons X-O₂ à forte dilatation dans le plan (a b).

—les tunnels où se disposent les paires $E(X)$ sont plus étroits dans SnPb₂O₄ et Pb₃O₄ que dans les composés MeSb₂O₄ étudiés ici.

Les tailles et les formes des octaèdres diffèrent d'un composé l'autre. Peu compacts dans Pb₃O₄ (Tableau V), ces octaèdres le sont davantage dans SnPb₂O₄, mais dans les deux cas la plus petite distance Me-O est située dans le plan (a b); par contre les octaèdres [NiO₆] et [ZnO₆] ont des formes très différentes bien qu'également très compacts le long de l'axe c; les octaèdres [NiO₆] sont presque réguliers alors que les octaèdres [ZnO₆] sont allongés dans le plan (a b) avec deux distances longues de 2,18 Å. Ces octaèdres irréguliers sont d'ailleurs très proches de ceux observés dans FeSb₂O₄ (14).

Dans les composés MePb₂O₄, les distances les plus courtes sont celles constituant les octaèdres alors que dans les composés MeSb₂O₄ ce sont les distances Sb-O qui sont les plus courtes. Enfin la plus grande anisotropie vibratoire est observée dans Pb₃O₄ qui est d'ailleurs le seul de la série à présenter une transition structurale à basse température; les atomes d'oxygène O₁ présentent dans toutes les structures les plus grandes valeurs B_{ij} (Å²). Les incertitudes indiquées font abstraction des éventuels décalages systématiques.

IV. Dilatation et rigidité

IV.1. Dilatation des liaisons et de la maille

On peut interpréter la dilatation isotrope ou anisotrope de la maille quadratique des composés MeX_2O_4 à partir des dilatations des liaisons les plus significatives. Il est

TABLEAU V

	Pb ₃ O ₄ (<i>T</i> > <i>T_c</i>)	SnPb ₂ O ₄	NiSb ₂ O ₄	ZnSb ₂ O ₄
Dilatation thermique à 250 K				
10 ⁶ · α _a	6,5 ± 0,5	5,0 ± 0,5	8,36 ± 0,6	12,12 ± 1
10 ⁶ · α _c	7,0 ± 0,5	5,0 ± 0,5	4,91 ± 0,5	2,53 ± 0,5
10 ⁶ · α _v	20,0 ± 1,5	15,0 ± 1,5	21,63 ± 1,7	26,78 ± 2,5
Facteurs résiduels (Å ²)				
B _{ab} ² (5 K)	0,66 ± 0,04	0,33 ± 0,05	0,478 ± 0,05	0,247 ± 0,08
B _c ² (5 K)	0,0 ± 0,05	0,25 ± 0,04	0,198 ± 0,05	0,204 ± 0,07
B ₀	0,44 ± 0,05	0,30 ± 0,05	0,385 ± 0,05	0,233 ± 0,08
Distances (Å) et dilatation				
Me–O ₁	2,14 ^a	2,05	2,08	2,18
10 ⁶ · ᾱ	8	12	12,6	30
Me–O ₂	2,19	2,09	2,051	2,073
10 ⁶ · ᾱ	0	3,8	4	10,6
X–O ₁	2,21	2,21	1,999	2,002
10 ⁶ · ᾱ	?	?	4,7	3
X–O ₂	2,33 ^a	2,32	1,930	1,935
10 ⁶ · ᾱ	(16) ^a	17	21	22
X(0)–X(0)	3,82	3,72	3,96	4,07
X(0)–X(½)	4,24	4,12	4,08	4,13
O ₁ –O ₁	3,28	3,15	2,95	2,96
O ₁ –O ₂	3,14	2,80	2,75	2,80

^a Pour Pb₃O₄, ᾱ est évalué entre 180 et 300 K avec beaucoup d'imprécision: mais la distance X–O₂ a un coefficient ᾱ = 65 × 10⁻⁶ entre 5 et 240 K. Les incertitudes sont évaluées conformément à l'Annexe 1.

possible de reconstituer la dilatation de la maille à partir de l'ensemble des déformations issues des affinements: mais l'accumulation des incertitudes expérimentales sur les positions atomiques en diminue l'intérêt. Pour chaque structure il est possible de limiter la discussion au calcul du coefficient α_a^{Me}, en négligeant les déformations angulaires et en considérant les seules dilatations des liaisons Me–O₁ et X–O₂. Il vient

$$(\alpha_a^{\text{Me}})^{\text{calc}} \approx (\bar{\alpha}_{\text{MeO}_1} \cdot d_{\text{MeO}_1} + \bar{\alpha}_{\text{XO}_2} \cdot d_{\text{XO}_2} \cdot \cos \varphi) / (a_{\text{Me}} \cdot \cos \pi/4), \quad (1)$$

expression dans laquelle a_{Me} est le paramètre de la maille, φ est l'angle repérant la direction X–O₂ (d_{XO_2}) par rapport à la direction $a \pm b$, φ étant voisin de 45° (voir Fig. 1), d_{MeO_1} désigne la distance Me–O₁.

On obtient ainsi pour les composés

MeSb₂O₄ des valeurs $(\alpha_a^{\text{Zn}})^{\text{calc}} \approx 15,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $(\alpha_a^{\text{Ni}})^{\text{calc}} \approx 9,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ alors que les valeurs observées à 250 K (Tableau III) sont égales respectivement à $12,1 \times 10^{-6}$ et $8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Une estimation analogue faite pour SnPb₂O₄ conduit à une valeur calculée de $8,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour une valeur observée de $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour α_a^{Sn}. Bien qu'assez distincte de cette dernière valeur observée, la valeur ainsi calculée reste inférieure aux valeurs calculées pour les deux composés MeSb₂O₄, conformément à l'expérience. Pour Pb₃O₄, la valeur calculée de α_a vaut environ $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur observée.

IV.2. Rigidité et dilatation des liaisons

L'énergie potentielle d'une liaison peut s'exprimer sous la forme classique

(15): $U(r) = A/r^m - B/r^n$. Dans le cas d'interactions purement coulombiennes ($n = 1$), la rigidité associée à l'élongation d'une liaison s'écrit alors sous la forme

$$D(N/m) = (m - 1) \cdot \beta \cdot (230,4 \times ZZ' / r^3),$$

où m caractérise l'action du potentiel répulsif, β est un coefficient tenant compte de l'ensemble de l'environnement ionique d'une paire d'ions donnée ($\frac{1}{4}$ de la constante de Madelung); r est la distance en Å; Z et Z' sont les charges réelles des ions considérés.

Le coefficient de dilatation a pour expression dans ce cas⁵

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} &= \frac{k_B}{2r} \cdot \frac{U_0'''}{(U_0'')^2} = \frac{m + 4}{2} \cdot \frac{k_B}{r^2 \cdot D} \\ &= \frac{m + 4}{2(m - 1)} \cdot \frac{k_B \cdot r}{B}. \quad (2) \end{aligned}$$

Les valeurs de m sont généralement situées entre $m = 5$ et $m = 14$. Connaissant les dilatations expérimentales des liaisons et leur rigidité, on pourrait calculer des valeurs de m et de β . Ayant choisi une valeur de m égale à 9 en moyenne pour nos composés, valeur suggérée par l'ensemble des données connues de la bibliographie (15), à partir des seules mesures de $\bar{\alpha}$, il est possible d'accéder à une valeur expérimentale approchée de β ($< \frac{1}{2}$) ce qui autorise une évaluation a priori des rigidités de liaisons. Ces rigidités n'ont qu'une valeur relative, et dépendent essentiellement des hypothèses faites sur les charges effectives Z et Z' des ions qui peuvent être engagés partiellement dans des liaisons covalentes.

Les charges effectives sont alors déduites des hypothèses simplificatrices suivantes:

—les liaisons $\text{Pb}^{2+}\text{-O}_1$ (2,20 Å) sont covalentes (faibles dilatations), l'atome O_1 répartissant $\frac{1}{3}$ de sa charge sur chaque liaison (trois cations dans son entourage immédiat).

—toutes les autres liaisons Me-O , X-O des composés MePb_2O_4 sont ioniques.

⁵ Unités: r en m , D en N/m $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Joule K^{-1} .

—la charge effective de l'ion Pb^{2+} vaut donc $Z = \frac{2}{3}$ (neutralisation de $2 \times \frac{1}{3}$ de charge dans $\text{Pb}^{2+}\text{-O}_1$).

—les liaisons $\text{Me}^{2+}\text{-O}_2$ des composés MeSb_2O_4 sont supposées covalentes avec neutralisation de $\frac{2}{3}$ des charges des ions Me^{2+} (soit $Z = \frac{2}{3}$) et avec une charge $Z' = \frac{1}{3}$ pour O_2 (ces liaisons sont très courtes et se dilatent peu): voir Tableau 3.

—toutes les autres liaisons sont ioniques.

Remarquons toutefois que pour les composés MeSb_2O_4 , les liaisons Zn-O_1 (2,18 Å) sont très distinctes des liaisons Zn-O_2 courtes (2,07 Å) alors que les liaisons Ni-O_1 (2,08 Å) sont proches des autres liaisons Ni-O_2 (2,05 Å): ce résultat peut être attribué à la forme même de l'ion Zn^{2+} dans ces structures ou à la valeur de l'exposant m caractéristique de l'interaction répulsive dans la direction Zn-O_1 (voir Fig. 1).

En outre, l'atome O_2 ayant perdu une partie de sa charge effective, les liaisons $\text{Sb}^{3+}\text{-O}_2$ (1,93 Å) sont dans ce cas plus souples (leur dilatation est élevée) que ne le sont les liaisons $\text{Sb}^{3+}\text{-O}_1$ qui pourtant sont caractérisées par une distance plus importante (~ 2 Å).

Le Tableau VI propose une attribution de charge Z et Z' pour chaque composé considéré, donne les valeurs estimées des coefficients β et en déduit diverses rigidités de liaisons. Comme les valeurs de β sont des valeurs moyennes d'essai, il est nécessaire de vérifier l'accord entre les valeurs de $\bar{\alpha}$ calculées et observées (voir Tableau VI).

On remarque ainsi que:

—pour les composés $\text{Me}^{4+}\text{Pb}_2\text{O}_4$, les valeurs relatives des rigidités calculées vont dans le sens des attributions de constantes de force proposées par (16), les liaisons $\text{Pb}^{2+}\text{-O}_2$ étant bien les plus souples de la structure.

—pour les composés $\text{Me}^{2+}\text{Sb}_2\text{O}_4$, on peut associer à la rigidité de la liaison $\text{Sb}^{3+}\text{-O}_1$ une fréquence vibratoire voisine de la fréquence de 685 cm^{-1} récemment observée pour chacun de ces composés en spectro-

TABLEAU VI

Composés	Liaisons et charges	$\bar{\alpha}^{\text{obs}}$ (10^{-6} K $^{-1}$)	Valeur de β optimisée	D^{calc} (10^2 N/m)	$\bar{\alpha}^{\text{calc}}$ (10^{-6} K $^{-1}$)
$\text{Me}^{4+}\text{Pb}_2\text{O}_4$ (X-O ₁ covalentes)	Pb(+4)-O ₂ (-2)	0 ± 8	0,3	4,22	4,5
	Sn(+4)-O ₂ (-2)	3,8 ± 5		4,82	4,33
	Pb(+4)-O ₁ (- $\frac{3}{2}$)	8 ± 8		1,50	13,33
	Sn(+4)-O ₁ (- $\frac{3}{2}$)	12 ± 5		1,71	12,7
	Pb(+ $\frac{3}{2}$)-O ₂ (-2)	17 ± 10		0,59	28,7
$\text{Me}^{2+}\text{Sb}_2\text{O}_4$ (Me-O ₂ covalentes)	Ni(+ $\frac{3}{2}$)-O ₁ (-2)	13 ± 6	0,3	0,854	23,4
	Zn(+ $\frac{3}{2}$)-O ₁ (-2)	30 ± 8		0,712	26,9
	Sb(+3)-O ₁ (-2)	0 ± 6		4,14	5,5
	Sb(+3)-O ₂ (- $\frac{3}{2}$)	22 ± 15		3,08	8,0

scopie Raman (17) et dont l'intensité est très élevée.

La distinction entre composés $\text{Me}^{4+}\text{Pb}_2\text{O}_4$ et $\text{Me}^{2+}\text{Sb}_2\text{O}_4$ peut être ainsi résumée:

—les octaèdres (Me^{2+}O_6) sont constitués de liaisons covalentes le long de l'axe c.

—les chaînes de liaisons $\text{Sb}^{3+}\text{-O}_1$ sont rigides mais reliées aux chaînes d'octaèdres par des liaisons ioniques souples (Me^{2+}O_1) ou moyennement rigides ($\text{Sb}^{3+}\text{-O}_2$).

—les octaèdres (Me^{4+}O_6) constituent des chaînes ioniques rigides le long de l'axe c.

—ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons très souples $\text{Pb}^{2+}\text{-O}_2$.

Toutefois il semble nécessaire de distinguer Pb_3O_4 et SnPb_2O_4 dont les dilata-tions volumiques sont distinctes. En effet les déformations angulaires ne sont pas prises en compte dans cette étude (voir paragraphe précédent). Or la déformation de l'angle $[\text{O}_2 (z=0)\text{-Me}^{4+}\text{-O}_2 (z=\frac{1}{2})]$ peut être évaluée à partir des coefficients α_c et $\bar{\alpha}$ (liaisons $\text{Me}^{4+}\text{-O}_2$): pour Pb_3O_4 cet angle varie de $4,5 \times 10^{-3}$ radians entre 5 et 300 K alors que pour SnPb_2O_4 cette variation ne vaut que $0,60 \times 10^{-3}$ radians environ. La structure de Pb_3O_4 est donc plus déformable que celle de SnPb_2O_4 , ce qui peut être relié à l'existence même de la transition à 170 K de Pb_3O_4 (2).

Remarque. La nature ionique des liaisons $\text{Sb}^{3+}\text{-O}_1$ est discutable; si on les suppose covalentes, comme les liaisons Pb^{2+}O_1 des composés $\text{Me}^{4+}\text{Pb}_2\text{O}_4$, les charges effec-

tives de Sb et O₁ diminuent, ce qui implique une diminution du potentiel coulombien d'interaction des liaisons Me-O_1 et Sb-O_2 ; ces dernières restent des liaisons plus souples, comme dans l'autre hypothèse.

V. Dilatation et vibrations thermiques

V.1. Relation de Grüneisen isotrope

Une relation exploitée par divers auteurs depuis Grüneisen (18)–(20) exprime le facteur d'agitation thermique isotrope moyen \bar{B} en fonction du volume de la maille V:

$$\bar{B} = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \langle \Delta R^2 \rangle = \frac{r_0^2}{\gamma Z^2} \cdot \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right) + \frac{8\pi^2}{3} \cdot \langle \Delta R_0^2 \rangle, \quad (3)$$

où V_0 est le volume à 0 Kelvin occupé par N atomes de volume moyen r_0^3 , V est le volume à la température T, γ est la constante de Grüneisen (18):

$$\gamma = \frac{\alpha_V \cdot V}{C_V \cdot \chi} = - \frac{d \log \Theta_D}{d \log V}, \quad (4)$$

Θ_D est la température de Debye caractéristique du composé,

C_V est la chaleur spécifique à volume V constant, χ est le coefficient de compressibilité à une température T et à une pression p données; Z^2 est un coefficient défini à

partir du champ de force et caractéristique des liaisons:

$$Z^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot \chi_0 \cdot \bar{D}. \quad (5)$$

Les indices (0) désignent conventionnellement les valeurs à $T = 0$ et $p = 0$; \bar{D} est la constante de force moyenne d'une liaison; le calcul est réalisé dans le cas de structures cubiques monoatomiques, les déformations angulaires et les interactions entre liaisons n'étant pas prises en compte.

La relation (3) n'est plus valable au voisinage du 0 Kelvin: les lois de variation de B et de V y seraient en effet des polynômes en T de degrés distincts (voir Annexe 2 et (5)).

Le relation de Grüneisen (3) est supposée généralisable à toute structure constituée d'un empilement compact d'atomes: les structures MeX_2O_4 peuvent être considérées comme compactes dans la mesure où les paires d'électrons $E(X)$ occupent l'espace laissé disponible entre les colonnes d'octaédres. En faisant abstraction de l'anisotropie vibratoire, on peut ainsi définir une constante de force moyenne \bar{D} analogue, à la dimension près, à la constante de rigidité ou au module de rigidité χ^{-1} . La mesure de la pente $r_0^2/\gamma Z^2 = V_0 \cdot (dB/dV)$. (Å^2), la connaissance de la chaleur spécifique C_V/N (ramenée à un atome) en J/mole et de α_V (K^{-1}), permettent de calculer la valeur en mdyne/Å (10^2 N/m):

$$\bar{D} = 66,6 \times 10^{-6} \left(\frac{\gamma Z^2}{r_0^2} \right)_{\text{exp}} \times \left(\frac{C_V/N}{\alpha_V} \right)_T. \quad (6)$$

V.2. Dilatation et déformation anisotropes

Le tenseur de dilatation thermique peut être relié aux constantes élastiques s_{ij} compte-tenu de la symétrie quadratique (18) selon:

$$\alpha_{11} = \alpha_a = (s_{11} + s_{12}) \cdot q_a + s_{13} \cdot q_c, \quad (7)$$

$$\alpha_{33} = \alpha_c = 2s_{13} \cdot q_a + s_{33} \cdot q_c \quad (8)$$

avec les définitions suivantes (18) pour $i = a$ ou c : $q_i = 3 \cdot \gamma_i \cdot C(\Theta_i)/V$. Les coeffi-

cients γ_a et γ_c sont des valeurs moyennes des composantes directionnelles de la constante de Grüneisen (γ) respectivement dans une direction a (ou b) et c : ils définissent les taux de variation des températures moyennes de Debye Θ_a et Θ_c en fonction de la dilatation anisotrope de la maille; $C(\Theta_a)$ et $C(\Theta_c)$ sont les fonctions "chaleur spécifique" correspondantes (voir Annexe 2). Si Θ_a et Θ_c sont des grandeurs voisines, on admettra comme hypothèse $\gamma_a = \gamma_c$. Pour des températures T suffisamment grandes, les fonctions $C(\Theta_i)$ tendent vers une limite.

Les constantes élastiques s_{ij} sont reliées par:

$$\alpha_V = 2(s_{11} + s_{12} + s_{13})q_a + (s_{33} + 2s_{13})q_c = \gamma \cdot (C_V/V) \cdot \chi. \quad (9)$$

Ces diverses relations ont été discutées dans un récent ouvrage (21).

V.3. Compressibilité χ_0

Le coefficient de compressibilité a pour expression classique pour $p = 0$ et $T = 0$ (15):

$$(\chi_0)^{-1} = V \cdot \frac{d^2U}{dV^2} = V \cdot \frac{d^2U}{dr^2} \cdot \left(\frac{dr}{dV} \right)^2, \quad (10)$$

où U^B est l'énergie potentielle du système dans ces conditions limites.

Toutes les liaisons seront alors supposées d'égales raideurs et les interactions diverses seront négligées. Une maille contient quatre entités chimiques MeX_2O_4 . L'énergie potentielle peut être définie en comptabilisant toutes les liaisons associées à une entité MeX_2O_4 . On trouve ainsi un total de 18 liaisons "métal-oxygène."⁷ Il est cependant opportun de tenir compte des 2 liaisons $X-X$ dues aux interactions entre paires $E(X)$; il a été montré (16) qu'elles peuvent être caractérisées par des constantes de force non négligeables (0,2 à 0,6 mdyne/Å).

⁶ Pour N oscillateurs indépendants $U = \sum_i^N \frac{1}{2} D_i X_i^2$.

⁷ 6 liaisons Me-O, 4 liaisons X-O, 8 demi-liaisons issues des O_2 et 8 demi-liaisons issues des X .

Enfin, le volume $V = a^3c$ de la maille est supposé constitué d'une juxtaposition de volumes égaux (r^3), l'empilement étant compact: compte-tenu de l'extension spatiale des paires non liées $E(X)$ (11), les quatre entités $MeX_2O_4E_2$ sont l'équivalent de $4 \times 9 = 36$ atomes de volume r^3 , r représentant aussi la distance entre deux d'entre eux: $V = 36r^3$.⁸ Il vient donc: $d^2U/dr^2 = 4 \times 20 \times D$ et donc:

$$\chi \text{ (Pa}^{-1}\text{)} = 1,2265 \times 10^{-12} \cdot \frac{[V(\text{\AA}^3)]^{1/3}}{D \text{ (mdyne/\AA)}} \quad (11)$$

On peut éventuellement déterminer la constante de rigidité moyenne en appliquant la relation isotrope valable pour les structures cubiques: $C_{11} + 2C_{12} = 3\chi^{-1}$.⁹

VI. Application aux composés MeX_2O_4

VI.1. Rigidité isotrope

La Fig. 4 représente les lois de variation expérimentales du facteur global \bar{B} en fonction du rapport $(V - V_0)/V_0$ pour les composés $MeSb_2O_4$ étudiés. Au voisinage du 0 K la loi de variation n'est pas linéaire mais se rapprocherait davantage d'une loi en $(V - V_0)^{1/2}$ comme pour $SnPb_2O_4$ (5). Les pentes $r_0^3/(\gamma Z^2)$ seront donc évaluées entre 100 et 300 K.

Les valeurs de C_V peuvent être obtenues soit par mesure directe (22), soit en déterminant les températures de Debye à partir des données cristallographiques $B = f(T)$ (voir l'Annexe 2). Pour Pb_3O_4 , les mesures de $C_p(T) \approx C_V(T)$ ont été réalisées (22) par divers auteurs. Pour les autres composés ces valeurs de C_V à 250 K sont calculées après détermination de Θ_D (voir l'Annexe 2). Pour des températures T supérieures à $0,5\Theta_D$ on a:

⁸ On vérifie en utilisant les valeurs courantes des rayons ioniques que l'espace laissé vacant (tunnels) correspond à 8 volumes O^{2-} c'est-à-dire 8 paires E .

⁹ Pour les structures cubiques $\chi = 3r_0D^{-1}$ et $D = r_0(C_{11} + 2C_{12})$.

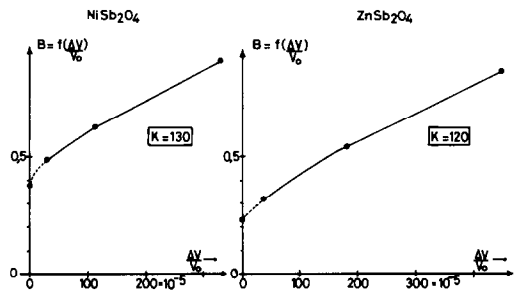


FIG. 4. Lois de variation $B = f((V - V_0)/V_0)$. Les coefficients $K = r_0^3/(\gamma Z^2)$ représentent les pentes des droites entre 100 et 300 K. On remarque que la linéarité n'est plus vérifiée aux très basses températures.

$$\frac{dB}{dT} (\text{\AA}^2) = \frac{4B_0}{\Theta_D}$$

$$\text{avec } B_0 (\text{\AA}^2) = \frac{8\pi^2}{3} \times \frac{106}{M^*} \times \frac{1}{\Theta_D} \quad (12)$$

où M^* est la masse réduite en grammes ramenée à un atome, B_0 est le facteur résiduel d'agitation thermique, supposé voisin de la valeur observée à 5 K. Deux valeurs expérimentales $(dB/dT)_{T > 0,5\Theta_D}$ et $B(5 \text{ K})$ permettent donc de calculer Θ_D . Cette dernière mesure étant moins précise en valeur absolue, le calcul de Θ_D est donc réalisé à partir des pentes dB/dT . On peut ensuite calculer la valeur résiduelle B_0 , en fonction de Θ_D , et la comparer à $B(5 \text{ K})$. L'écart entre ces valeurs est relié à l'ordre de grandeur des décalages systématiques inhérents à chaque étude, sauf pour Pb_3O_4 , où cet écart admet une autre interprétation.

Le Tableau VII rassemble ces diverses grandeurs, ainsi que les valeurs $C_V(250 \text{ K})$ calculées. On constate ainsi que, pour Pb_3O_4 , B_0^{obs} est très supérieur à B_0^{alc} ; pour $SnPb_2O_4$ il y a accord entre ces valeurs, et pour les composés $MeSb_2O_4$, compte-tenu des incertitudes expérimentales¹⁰, les

¹⁰ Lors de l'affinement, des corrélations entre les paramètres B_{ij} de $ZnSb_2O_4$ peuvent induire un décalage supplémentaire pour $B(5 \text{ K})$; la différence entre les valeurs observées B_0^{obs} et \bar{B}_0^{obs} indiquent l'ordre de grandeur des erreurs systématiques pour chaque composé.

TABLEAU VII

	Pb_3O_4 ($T > T_c$)	$SnPb_2O_4$	$NiSb_2O_4$	$ZnSb_2O_4$
$10^3 \times dB/dT$	2,40	3,07	2,81	3,24
Θ_D	422 ± 40	375 ± 20	403 ± 20	375 ± 20
C_V^{calc} (250)	(130) ^a 158	158	153	158
B_0^{calc} (Å)	0,25	0,29	0,28	0,30
B_0^{obs} (Å)	$0,44 \pm 0,10^b$	$0,30 \pm 0,10$	$0,38 \pm 0,08$	$0,23 \pm 0,12$
$B^{obs} - B^{calc}$	0,19	0,01	0,10	-0,07

^a Valeur de C_p mesurée par (22) et inférieure à la valeur calculée; d'autres auteurs évaluent à 140 J/mole cette valeur de C_p . L'écart $C_p - C_V$ est de l'ordre de 0,5 J/mole pour ces composés ($C_p - C_V = \alpha_p^2 \cdot (V/\chi) \cdot T$).

^b La valeur corrigée en soustrayant la contribution des déplacements statiques est de 0,33 Å².

valeurs moyennes observées et calculées ($B_0^{obs} = 0,305$ Å² et $B_0^{calc} = 0,290$ Å²) sont comparables. Les erreurs systématiques peuvent donc être évaluées à $\pm 0,08$ Å²,¹⁰ les erreurs aléatoires restant inférieures à $\pm 0,05$ Å² (voir Annexe 1). L'écart constaté dans le cas de Pb_3O_4 est de 0,19 Å², supérieur à l'erreur totale estimée sur B (5 K) soit $0,08 + 0,05 = 0,13$ Å². Cet écart est dû pour une grande part aux déplacements statiques induits lors de la transition à 170 K par les domaines phase-antiphase (ab), (ba). Selon (1), les zones distordues occuperaient environ 30% d'une face (a b) du cristal. L'Annexe 3 précise l'évaluation de la composante B_{ab}^{Sb} qui se superpose à 5 K à la valeur B^{Th} (5 K). Cette dernière est alors évaluée à 0,334 Å², proche de la valeur calculée B_0^{calc} qui est égale à 0,25 Å².

Connaissant la fonction $C_p(T) (\approx C_V(T))$ pour Pb_3O_4 (22), une valeur approchée de

Θ_D a été obtenue pour la phase orthorhombique ($T < T_c$) en appliquant le modèle de Debye aux valeurs observées aux basses températures (80 à 110 K): $\Theta_D = 330 \pm 30$ K.

Le Tableau VIII compare les rapports

$\left(\frac{r_0^2}{\gamma Z^2}\right)$, les constantes de force \bar{D} et les co-

efficients de compressibilité calculés. Pour Pb_3O_4 , des valeurs de \bar{D} et χ_0 sont obtenues à partir des mesures directes de C_V à 250 K. On constate ainsi que tous ces composés présentent des compressibilités voisines, de valeur moyenne $\bar{\chi} = 1,83 \times 10^{-11}$ (Pa⁻¹). Les valeurs de \bar{D} n'étant connues qu'à 20% près, il n'a pas été possible de différencier ces composés. Remarquons que d'après le paragraphe IV précédent les constantes de force moyennes sont voisines dans les quatre composés, $SnPb_2O_4$ ayant une rigidité moyenne un peu supérieure (15%) à celle

TABLEAU VIII

	Pb_3O_4 ($T > T_c$)	$SnPb_2O_4$	$NiSb_2O_4$	$ZnSb_2O_4$
$r_0^2/(\gamma Z^2)$ (Å ²)	120 ± 10	205 ± 08	130 ± 05	120 ± 05
\bar{D} (mdyne/Å ou 10^2 N/m)	$0,63 \pm 0,13$ (0,52) ^a	$0,48 \pm 0,09$	$0,49 \pm 0,09$	$0,47 \pm 0,09$
$10^{11} \cdot \chi_0$ (Pa ⁻¹)	$1,49 \pm 0,45$ (1,80) ^a	$2,05 \pm 0,39$	$1,86 \pm 0,35$	$1,94 \pm 0,37$

^a Ces valeurs sont obtenues à partir des valeurs mesurées de C_V (250 K). L'erreur estimée sur C_V est de l'ordre de 10%, celle sur α_p de 5% en moyenne. Les valeurs de $r_0^2/(\gamma Z^2)$ sont calculées entre 100 et 300 K sauf pour Pb_3O_4 où seules les grandeurs mesurées pour $T > 170$ K sont prises en compte.

TABLEAU IX
CONSTANTES DE GRÜNEISEN

	Pb ₃ O ₄ (<i>T</i> > <i>T_c</i>)	ZnSb ₂ O ₄	NiSb ₂ O ₄	SnPb ₂ O ₄	SiO ₂ ZrO ₂	SiO ₂	FeO
γ	0,65 ± 0,15	0,57 ± 0,10	0,47 ± 0,10	0,34 ± 0,10	0,43 (18)	0,71 (18)	1,58 (20)

de Pb₃O₄ dont les octaèdres sont en fait plus déformables. Les valeurs de χ_0 peuvent être comparées à diverses valeurs calculées de manière analogue pour d'autres composés tels KCl ou FeO (20) (voir l'Annexe 4).

Les constantes de Grüneisen ont enfin été calculées pour chaque composé: le Tableau IX compare les valeurs de γ à quelques autres constantes connues et les classe par valeurs décroissantes.

VI.2. Rigidités et températures de Debye anisotropes

Les températures de Debye Θ_a et Θ_c sont reliées aux pentes des fonctions $B_{ab}(T)$ et $B_c(T)$: leur détermination permet le calcul des fonctions $C(\Theta)$. Mais ces températures varient comme la rigidité dans les directions a et c: il est donc possible de comparer la rigidité dans ces directions respectives.

Le Tableau X précise les valeurs des pentes dB/dT pour *T* supérieur à 100 K et les températures de Debye anisotropes. Pour chaque composé, Θ_a est inférieur à Θ_c : autrement dit la rigidité de ces structures est plus grande le long de l'axe c que dans le plan (*a b*), résultat attendu (cf. III). La phase orthorhombique de Pb₃O₄ présente des caractéristiques différentes de celles de la phase quadratique. Compte-tenu de la distorsion variable du réseau pour *T* < 170 K, on définit les valeurs approchées $\bar{\Theta}_a$ (moyenne dans le plan (*a b*)), Θ_c , Θ_D et \bar{D} pour cette phase. Le Tableau XI rassemble les résultats. Les valeurs ainsi obtenues caractérisent une phase plus déformable, résultat lié à l'existence même de la transition (23). La valeur Θ_D ainsi obtenue est voisine de celle trouvée précédemment à partir de la chaleur

spécifique. A partir du rapport $r_0^2/(\gamma Z^2)$ évalué pour la phase orthorhombique et de la valeur expérimentale C_V (100 K) on obtient pour \bar{D} un ordre de grandeur de 0,21 mdyne/Å, valeur inférieure à celle de 0,52 mdyne/Å obtenue pour la phase quadratique.¹¹

VI.3. Simulation des constantes élastiques

Compte-tenu des valeurs trouvées pour Θ_a et Θ_c , on admettra l'hypothèse simplificatrice $\gamma_a = \gamma_c$ et donc pour une température de l'ordre de 250 K l'égalité:

$$q_a = q_c = q = \frac{C_V}{V} \times \gamma = \frac{3C(\Theta_{ij})}{V} \times \gamma.$$

Chaque module s_{ij} sera ensuite exprimé sous la forme $s_{ij} = N_{ij} \times s$ où N_{ij} est un coefficient arbitraire mais dont les valeurs relatives seront simulées et respecteront diverses conditions expérimentales, et où *s* est un facteur d'échelle. Il vient donc:

$$\alpha_a^{\text{calc}} = (N_{11} + N_{12}) sq + N_{13}sq, \quad (13)$$

$$\alpha_c^{\text{calc}} = 2N_{13} \cdot sq + N_{33}sq, \quad (14)$$

$$\alpha_V^{\text{calc}} = \alpha_V^{\text{obs}} = [2(N_{11} + N_{12} + 2N_{13}) + N_{33}] sq,$$

$$\alpha_V^{\text{obs}} = \gamma \cdot \chi_0 \cdot \frac{C_V}{V}.$$

Le facteur d'échelle sera donc tel que

$$s = \chi_0 / [2(N_{11} + N_{12} + 2N_{13}) + N_{33}],$$

¹¹ Compte-tenu de ce dernier résultat, on peut caractériser la rigidité moyenne de Pb₃O₄ entre 5 et 300 K par une valeur \bar{D} de l'ordre de 0,34 mdyne/Å ou par une compressibilité de l'ordre de $2,75 \times 10^{-11}$ Pa⁻¹, supérieure à celle des autres composés.

TABLEAU X

	Pb_3O_4 ($T > T_c$)	SnPb_2O_4	NiSb_2O_4	ZnSb_2O_4
$10^3 \times dB_{ab}/(dT)$	2,17	3,285	2,37	3,04
$10^3 \times dB_c/(dT)$	1,17	2,214	1,56	2,09
Θ_a (K)	385 ± 30	353 ± 20	378 ± 20	336 ± 20
Θ_c (K)	524 ± 50	429 ± 30	465 ± 30	489 ± 30

Note. Le rapport $dB_{ab}/(dB_c)$ donne le rapport $(\Theta_c/\Theta_a)^2$: on a ensuite (voir l'Annexe 2): $2/\Theta_a + 1/\Theta_c = 3/\Theta_D$.

χ_0 étant la valeur calculée précédemment pour chaque isomorphe MeX_2O_4 .

Connaissant les distances interatomiques caractéristiques et leur dilatation thermique, des valeurs N_{ij} sont attribuées pour chaque composé en postulant les rigidités relatives des liaisons de manière à respecter:

—les analogies structurales mais aussi les nuances dans la raideur des liaisons suggérées par les dilatations, les différences dans la compacité et la forme des octaèdres ou des "tunnels."

—les différences de longueurs et de dilatations des liaisons $\text{Me}-\text{O}_1$.

Le Tableau XII explicite une simulation obtenue à partir d'un jeu cohérent de valeurs N_{ij} . Les grandeurs q sont définies à partir des valeurs mesurées ou calculées de α_V et χ_0 . Les valeurs simulées α_a^{calc} et α_c^{calc} sont ainsi très voisines des valeurs observées à 250 K, l'égalité $\alpha_V^{\text{calc}} = \alpha_V^{\text{obs}}$ ayant été imposée. Les valeurs N_{ij} (entières et semi entières) sont justifiées dans le tableau et conduisent à des valeurs s_{ij} (Pa^{-1}) vérifiant les classifications faites a priori pour ces composés. Ainsi, Pb_3O_4 apparaît

comme le composé le plus déformable le long de l'axe c , SnPb_2O_4 possède la plus grande rigidité dans le plan (a b) et ZnSb_2O_4 est le composé le plus déformable dans le plan (a b).

L'intérêt d'une telle approche réside dans l'estimation indirecte des constantes s_{ij} en l'absence de toute mesure sur monocristal.

Remarque. Une valeur négative d'un coefficient de dilatation thermique est prévisible dans certains composés MeX_2O_4 suivant les valeurs relatives des constantes s_{13} et s_{33} et suivant les valeurs effectives des fonctions $q_a(T)$ et $q_c(T)$. Aux très basses températures ces dernières grandeurs peuvent être très différentes; ainsi dans les composés MeSb_2O_4 l'existence de valeurs d'abord négatives au voisinage de 0 Kelvin ($\alpha_c < 0$) peut s'expliquer; Θ_a étant inférieur à Θ_c et q_a supérieur à q_c , il en résulte une valeur négative pour α_c car:

$$\alpha_c = 2s_{13}q_a(T) + s_{33}q_c(T) < (2s_{13} + s_{33})q(250) \approx 0.$$

L'allure des fonctions $c(T)$ de ZnSb_2O_4 et de NiSb_2O_4 a donc un sens physique

TABLEAU XI
PHASE ORTHORHOMBIQUE DE Pb_3O_4

	B_{ab}^0 (Å^2)	B_c^0 (Å^2)	B (Å^2)	Θ_a	Θ_c	Θ_D	C_p^{obs} (100 K)	α_V (100 K)
$T = 5$ K	0,501	0,0	0,334	316	433	347 ± 50	80 J/mole	18×10^{-6}
$T = 160$ K ^a	1,16	0,35	0,89				(21)	(21)

^a Valeurs moyennes estimées d'après les mesures faites à 140 et 180 K (2). La grandeur Θ_D calculée d'après la courbe expérimentale $C_p(T)$ vaut 330 ± 30 K. Les valeurs Θ_a et Θ_c sont inférieures à celles observées dans la phase quadratique, ce qui caractérise bien une structure moins rigide globalement.

TABLEAU XII
DILATATIONS ET CONSTANTES D'ELASTICITE ($T = 250$ K)

	Pb ₃ O ₄ ($T > T_c$)	SnPb ₂ O ₄	NiSb ₂ O ₄	ZnSb ₂ O ₄
$N_{11} + N_{12}$	4	3	4	6
N_{13}	-2	-1	-1,5	-2
N_{33}	6	4	4	4
Justifications	Octaèdres déformables. Grandes distances O-O Liaisons souples Pb ²⁺ -O ₂ .	Structure compacte: distances X-X et O-O courtes. Liaisons souples Pb ²⁺ -O ₂ .	Octaèdres réguliers et compacts liaisons NiO ₁ souples.	Liaison Zn-O ₁ très souple. Octaèdres compacts dans la direction c .
α_a/sq	2	2	2,5	4
α_c/sq	2	2	1	0
α_v/sq	6	6	6	8
		Simulation		
$10^6 \times \alpha_a^{calc}$	6,66	5	8,75	13,35
$10^6 \times \alpha_c^{calc}$	6,66	5	3,5	0
$10^6 \times \alpha_v$	20	15	21	26,7
		Résultats		
$10^{11} \times (s_{11} + s_{12})^a$	1,200	1,026	1,239	1,440
$10^{11} \times (s_{13})^a$	-0,600	-0,342	-0,462	-0,480
$10^{11} \times (s_{33})^a$	1,800	1,368	1,239	0,960

^a Une simulation numérique sur ordinateur permet de reconstituer les lois de variation $\alpha_a(T)$ et $\alpha_c(T)$ dans tout le domaine 5–300 K.

(voir la Fig. 2 ou le Tableau III). Des simulations numériques seront d'ailleurs publiées ultérieurement pour justifier toutes les lois de variation $\alpha(T)$.

Conclusions et perspectives

La comparaison des évolutions structurales de ces quatre composés isomorphes MeX₂O₄ a ainsi permis d'extraire de multiples informations et d'établir des corrélations entre paramètres structuraux et grandeurs physiques. Ces études qui n'ont fait appel qu'à des échantillons polycristallins sont généralisables à plusieurs titres:

(1) L'analyse expérimentale des dilatations des liaisons chimiques permet de reconstituer la dilatation de la maille;

(2) Un calcul approché permet d'évaluer diverses constantes de forces et de les relier aux dilatations des liaisons;

(3) Le tracé systématique des graphes

$B = f(V - V_0) V_0$ peut conduire à l'évaluation indirecte du coefficient de compressibilité χ_0 à 20% près dans le cas présent, alors que les incertitudes relatives sur les mesures cristallographiques directes de compressibilité (dont la mise en oeuvre est par ailleurs délicate), sont rarement inférieures à 10%;

(4) L'anisotropie de l'agitation thermique est reliée aux températures de Debye anisotropes calculables à partir des fonctions expérimentales $B_{ab}(T)$ et $B_c(T)$: pour les composés MeX₂O₄ l'inégalité $\bar{B}_{ab} > \bar{B}_c$ a donc un sens;

(5) L'anisotropie de la dilatation thermique est reliée aux constantes élastiques s_{ij} dont les valeurs peuvent être simulées une fois connues toutes les données de dilatation; des valeurs négatives de certains coefficients de dilatation peuvent ainsi être expliquées;

(6) Ayant déterminé la température de Debye isotrope Θ_D il est possible de calculer

la valeur résiduelle de \bar{B} à 0 K et de la comparer à la valeur expérimentale B (5 K): dans certains cas, on peut séparer les composantes statiques \bar{B}_{st} et thermiques \bar{B}_{th} .

La précision des diverses mesures dépend aussi de la complexité structurale du composé étudié: l'analyse d'un composé plus simple pourrait conduire à des déterminations compétitives avec les méthodes d'analyse directes.

Ces dernières permettraient cependant de discuter de la validité du calcul du coefficient de compressibilité, ou de définir avec précision les constantes élastiques s_{ij} à l'aide notamment d'études sur monocristaux (24).

Annexes

1. Précision sur les mesures et sur leur variation

Les erreurs systématiques sont éliminées lors du calcul des grandeurs dérivées liées à la variation du profil de diffraction. Les erreurs aléatoires peuvent alors être évaluées en comparant la distribution des points expérimentaux à une fonction modèle. Ainsi l'intervalle de confiance 2σ sur chaque mesure de B vaut $0,20 \text{ \AA}^2$ environ en moyenne mais l'intervalle de confiance lié à la variation $B(T)$ n'excède pas $0,05 \text{ \AA}^2$ pour ZnSb_2O_4 , $0,03 \text{ \AA}^2$ pour les autres composés.

2. Chaleur spécifique et facteur Debye-Waller

Le modèle de Debye, adapté aux basses températures (prédominance des modes acoustiques), donne les expressions de $C_V(T)$ et $B(T)$ en fonction de la température moyenne de Debye Θ (15)

$$C_V(T) = 9 k_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} \cdot dy,$$

$$B(T) = \frac{8\pi^2}{3} \left[\frac{106}{M^* \Theta} + \frac{424}{M^* \cdot \Theta^2} \cdot \frac{T^2}{\Theta} \int_0^{\Theta/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right].$$

Pour $T = 0,83\Theta$ on a: $dB/dT = 0,87 (dB/dT)_{T \rightarrow \infty}$. L'erreur faite sur Θ en assimilant la pente à 250 K à l'asymptote ($T \gg \Theta$) est inférieure à 10%.

3. Composante statique B_{ab}^{st} (Å^2)

Dans la phase orthorhombique de Pb_3O_4 , les domaines phase-antiphase sont reliés par des zones distordues, d'extension variable en fonction de la température. Dans ces zones, les positions atomiques sont intermédiaires entre celles d'une maille orthorhombique extrême (ab) et celles de la maille quadratique moyenne ($a_0 = b_0 = (a + b)/2$).

La moyenne des déplacements sera assimilée à la distance séparant le milieu d'une demi-diagonale de la face ($a_0 b_0$) du milieu de la demi-diagonale de la phase limite (ab), le centre des faces étant en coïncidence. Cette approximation donne un déplacement moyen $\Delta \bar{x} = (a - b) \times 2^{1/2}/8$, fonction de a et b . Si les zones distordues occupent 30% du réseau (a, b) à 5 K, la composante statique vaut, sachant que $a = 9,12 \text{ \AA}$ et $b = 8,47 \text{ \AA}$ à 5 K: $B_{ab}^{\text{st}} = (8\pi^2)/2 \times 0,30 \times (a - b)^2/32 = 0,158 \text{ \AA}^2$. Comme $(a - b)^2$ varie à peu près proportionnellement à T , B_{ab}^{st} est une fonction linéaire de T , nulle pour $T = 170 \text{ K}$.

4. Compressibilité

Divers tests ont été réalisés sur des composés cubiques en utilisant les références antérieures (19, 20). Ainsi pour KCl (19) et FeO (20) les rapports expérimentaux $\gamma \cdot Z^2/r^2$ valent respectivement 0,0166 et 0,026 ce qui permet de prévoir les valeurs successives de χ_0 en Pa^{-1} : $4,1 \times 10^{-11}$ et $0,83 \times 10^{-11}$. Les valeurs expérimentales connues sont pour KCl et FeO respectivement à 300 K: $5,07 \times 10^{-11}$ et $0,707 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ (20).

Remerciements

Cette étude doit son support expérimental aux équipements et aux divers services de l'Institut Laue Langevin; la collaboration étroite avec A. W. Hewat a assuré l'efficacité de l'exécution des expériences de

diffraction et de leur exploitation. Ce travail de synthèse est aussi le fruit des discussions au sein du Laboratoire de Chimie Physique de Solide de L'Ecole Centrale dirigé par D. Weigel.

References

1. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **16**, 55 (1976); *J. Solid State Chem.* **26**, 357 (1978).
2. J. R. GAVARRI, D. WEIGEL, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **23**, 327 (1978).
3. SVEN STÅHL, *Ark. Kemi. Mineral.* n° 5 (1943).
4. J. R. GAVARRI, Thèse Docteur ès Sciences Physiques, Paris VI (1978).
5. J. R. GAVARRI, J. P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **36**, 81 (1981).
6. J. R. GAVARRI, *Rapp. ILL*, n° 0521102 (1979); *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **292**, 895 (1981).
7. J. F. BERAR, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Appl. Crystallogr.* **13**, 201 (1980).
8. A. W. HEWAT, ET I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 463 (1976).
9. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969); Reactor Centrum Nederland, Report RCN-104 (1969).
10. A. W. HEWAT, Profile refinement of neutron powder diffraction patterns, *Rap. ILL* **744**, 625 (1974).
11. J. GALY, G. MEUNIER, ST ANDERSSON, ET A. ASTROM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
12. P. GARNIER, Thèse Docteur ès Sciences Physiques, Paris VI (1978).
13. J. R. GAVARRI, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **286**, 501 (1978).
14. R. FISCHER ET F. PERTLIK, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **22**, 236 (1975); J. A. GONZALO, D. E. COX, ET G. SHIRANE, *Phys. Rev.* **147**, 415 (1966).
15. C. KITTEL, "Introduction to Solid State Physics," 2nd ed., Wiley, New York (1965).
16. J. P. VIGOUROUX, Thèse Docteur Ingénieur Ecole Centrale (Juin 1980), Expériences Raman et Infra Rouge réalisées en collaboration avec E. Husson et N.Q. Dao, Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Minérale, Ecole Centrale des Arts et Manufactures.
17. Expériences de diffusion Raman réalisées dans le Laboratoire de Chimie Physique du Solide (G. Lucazeau), Centre Scientifique et Polytechnique, Université Paris XIII, Villetaneuse.
18. E. GRÜNEISEN, *Handb. Phys.* **10**, 1 (1926).
19. V. HOVI ET P. MUTIKAINEN, *J. Nonmet.* **1**, 279 (1973); *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A* **6**, 406 (1973); V. HOVI ET M. KOMU, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A* **6**, 412 (1974); C. R. HOUSKA ET B. A. STEIN, *Acta Crystallogr.* **21**, 611 (1966).
20. J. R. GAVARRI ET C. CAREL, *J. Solid State Chem.* **38**, 368 (1981).
21. J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *Acta Crystallogr. Sect. A*, accepté pour publication.
22. P. GARNIER, J. F. BERAR, ET G. CALVARIN, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1275 (1979).
23. R. S. KRISHNAN, R. SRINIVASAN, ET S. DEVANARAYANAN, in "Thermal Expansion of Crystals" (B. R. Ramplin, Ed.), Vol. 12, International Series in the Science of the Solid State, Pergamon, New York (1979).
24. E. KOYAMA, I. NAKAI, ET K. NAGASHIMA, *Nippon Kagaku Kaishi* **8**, n° 6, 793 (1979).