

## Structures isomorphes $MeX_2O_4$ —Evolution structurale entre 2 K et 300 K de l'antimonite $FeSb_2O_4$ : Élasticité et ordre magnétique anisotropes

R. CHATER ET J. R. GAVARRI

*U.A. au CNRS N° 453, Laboratoire de Chimie Physique du Solide, Ecole Centrale 92290 Châtenay-Malabry et Université Paris XIII, 93430 Villetaneuse, France*

ET A. HEWAT

*I.L.L. Av. des Martyrs 156 X, 38042 Grenoble Cédex, France*

Received December 10, 1984; in revised form March 12, 1985

Neutron diffraction has been used to study the whole structural evolution of the antimony oxide  $FeSb_2O_4$ , from 2 to 300 K. The antiferromagnetic order has been investigated: at 2 K the magnetic moment is  $M = 3.8 \mu_B$ . An extrapolated Néel temperature  $T_N = 45 \pm 6$  K is observed. The function  $M(T)$  below  $T_N$  is similar to that found in the isomorphous  $NiSb_2O_4$ . Magnetostrictive effects are observed. Above 70 K, the thermal expansion tensor is anisotropic with  $\alpha_a \ll \alpha_c$ . Using the anisotropic temperature factors  $B_a$  ( $\text{Å}^2$ ),  $B_c$  ( $\text{Å}^2$ ) at 2 and 300 K, anisotropic Debye temperatures are calculated. Then, using simple approximations, mean force constants  $F_a$ ,  $F_c$  are calculated; they allow to evaluate the anisotropic compressibility coefficients  $\chi_a \sim 0.857 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\chi_c \sim 0.467 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ; the value of the Grüneisen constant is  $\bar{\gamma} = 0.33$ . © 1985 Academic Press, Inc.

### I. Introduction

L'oxyde d'antimoine  $FeSb_2O_4$  a déjà fait l'objet d'études structurales par diffraction de rayons X (1) et de neutrons (2). Les auteurs (2) ont mis en évidence une transition antiferromagnétique entre 77 et 4 K sans toutefois préciser la température de Néel. En 1970, une étude de susceptibilité magnétique réalisée par les auteurs (3) donne un température  $T_N = 42$  K. Des études Mössbauer (4) réalisées en 1968 proposaient une température  $T_N = 46$  K. Dans le cadre d'études systématiques portant sur les propriétés élastiques et magnétiques anisotropes des antimonites de formule

$MeSb_2O_4$  ( $Me = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, \dots, Zn^{2+}$ ), nous avons réalisé une étude d'évolution structurale de  $FeSb_2O_4$  par diffraction de neutrons dans un double but:

(1) Évaluer le tenseur d'élasticité anisotrope ( $s_{ij}$  en  $\text{Pa}^{-1}$ ) et les constantes de Grüneisen à l'aide de modèles simples permettant de déterminer ces grandeurs anisotropes à partir de matériaux polycristallins.

(2) Préciser la nature de l'ordre magnétique, et évaluer les interactions magnétiques dans ce composé dans des conditions analogues à celles adoptées lors de l'étude de  $NiSb_2O_4$  et  $MnSb_2O_4$  ( $T_N(\text{Ni}) = 46$  K;  $T_N(\text{Mn}) = 60$  K).

La méthode ainsi appliquée aux com-

posés  $\text{MeSb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$  (5-7) est d'autant plus intéressante qu'elle permet de prévoir de telles caractéristiques anisotropes en l'absence de monocristaux.

## II. Résultats expérimentaux

Echantillon: l'oxyde  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$  a été synthétisé à partir de mélanges stoechiométriques préalablement broyés ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Le mélange est chauffé en ampoule scellée sous vide à  $500^\circ\text{C}$  pendant une semaine environ. Les résidus de synthèse ne sont pas observables par diffraction de rayons X. Toutefois une analyse d'aimantation effectuée au laboratoire du Mans (8) révèle une forte saturation magnétique due à la présence de traces ferromagnétiques au sein du composé synthétisé. Une analyse fine par diffraction de neutrons a permis par la suite de détecter des traces de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (<5%).

### II.1. Diffraction de rayons X

Une analyse très détaillée entre 5 et 300

K a été réalisée par diffraction de rayons X au laboratoire. Les résultats complets seront publiés ultérieurement. Nous représentons ici sur la Fig. 1 les valeurs expérimentales des paramètres  $a$  et  $c$  ainsi que les fonctions lissées  $a(T)$  et  $c(T)$ . On constate ainsi l'existence de deux anomalies de dilatation thermique aux environs de  $T = 50$  K (un maximum pour le coefficient  $\alpha_c = 1/c \cdot dc/dT$  et un minimum négatif pour  $\alpha_a = 1/a \cdot da/dT$ ). A 250 K une dilatation anisotrope avec  $\alpha_a < \alpha_c$  est en outre observée. L'analyse des profils de diffraction révèle une légère distorsion de nature orthorhombique indépendante de la température et donc, indépendante des interactions magnétiques (voir nos résultats antérieurs (11)). La symétrie quadratique (avec légère distorsion de type orthorhombique) ne serait donc pas modifiée au-dessous de la température  $T_N$ : les interactions magnétiques ne modifieraient que la dilatation thermique ( $\alpha_c$ ). En outre, l'histoire thermique du composé conditionne la distorsion orthorhombique: une telle observation avait déjà été faite

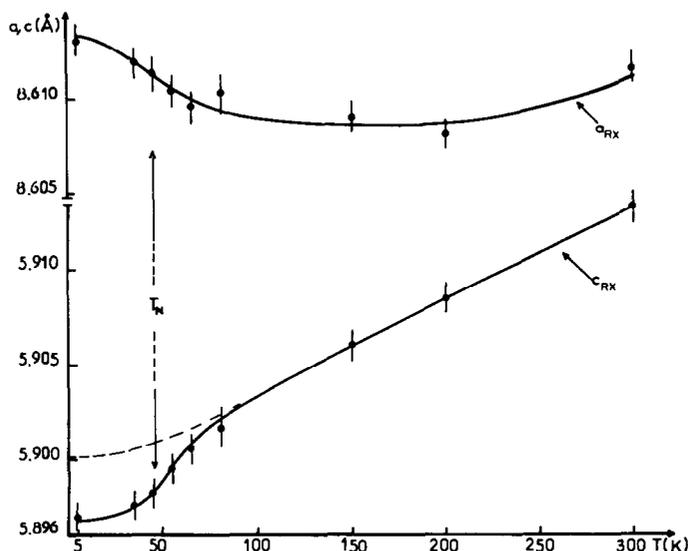


FIG. 1. Paramètres de la maille quadratique de  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$  entre 5 et 300 K: les valeurs lissées sont représentées en traits continus. On remarque l'existence de points d'inflexion correspondant à des anomalies de dilatation vers 50 K. Entre 200 et 300 K la dilatation est anisotrope avec  $\alpha_a < \alpha_c$ .

pour les autres isomorphes  $MeX_2O_4$  (11). L'échantillon étudié est tel que  $(a - b)/a_0 \sim 10^{-4}$ .

## II.2. Diffraction de neutrons

Huit diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur le diffractomètre à haute résolution angulaire DIA de l'I.L.L. (9) aux températures suivantes: 2–20–30–40–50–60–70–300 K. Les affinements des paramètres structuraux et des moments magnétiques sont réalisés à partir des traitements de profil de diffraction (Méthode Rietveld (10)). Une tentative d'affinement dans la symétrie orthorhombique n'a donné aucun résultat significatif car la distorsion est très faible.

A basse température, il n'y a pas de modification de la symétrie de l'empilement atomique. La structure reste quadratique, le groupe spatial à 300 K étant  $P4_2/mbc$ . Au-dessous de  $T_N$  le groupe spatial magnétique proposé par les auteurs (2) est  $Pmc2_1$  avec le changement de maille suivant:

$$a'_0 = c_Q, b'_0 = a_Q, c'_0 = a_Q.$$

Dans la structure quadratique, les positions atomiques sont les suivantes:

Positions de Wyckoff	Atome	Coordonnées
4 d (2 2 2)	Fe <sup>II</sup>	0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$
8 h (m)	Sb <sup>III</sup>	$x_1$ , $y_1$ , 0
8 g (2)	O <sub>1</sub>	$x_2$ , $\frac{1}{2} + x_2$ , $\frac{1}{2}$
8 h (m)	O <sub>2</sub>	$x_3$ , $y_3$ , 0

La Fig. 2 rappelle la structure générale des composés quadratiques  $MeX_2O_4$ .

Selon les auteurs (2) le mode magnétique prédominant est le suivant:

$$A_x = S_x^1(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) - S_x^2(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}) \\ + S_x^3(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) - S_x^4(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}).$$

Le Tableau I rassemble les valeurs des

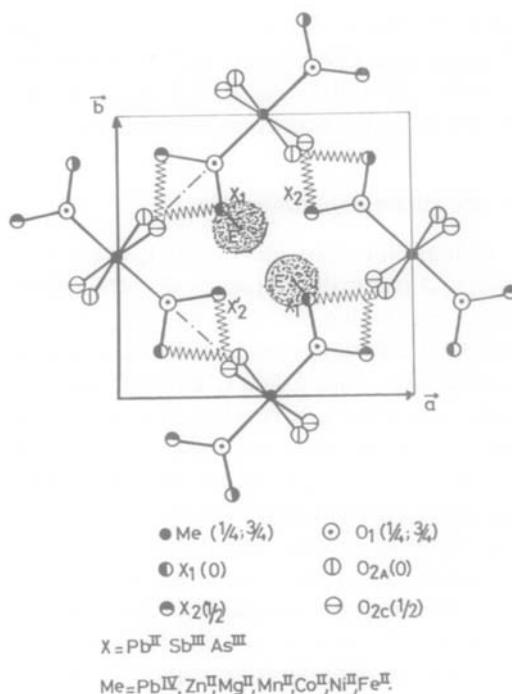


FIG. 2. Structure quadratique des composés  $MeX_2O_4$  en projection dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  ( $E$  et  $E'$ : paires d'électrons non liés).

paramètres obtenus à chaque température (neutrons). Les profils calculés et observés à 2 K obtenus en fin d'affinement sont représentés sur la Fig. 3.

Les facteurs d'écart  $R_N$  et  $R_M$  (respectivement nucléaire et magnétique) relatifs aux intensités diffractées sont significatifs d'un bon accord entre profils observés et calculés, le domaine angulaire concerné s'étendant de 6 à  $158^\circ 2\theta$  ( $\lambda = 1,909 \text{ \AA}$ ).

La Fig. 4 représente les lois de variation expérimentale et semi-empirique ( $M^{\text{obs}}(T)$  et  $M^{\text{calc}}(T)$ ) du moment magnétique supposé aligné le long d'un axe  $\vec{a}$ .

Une loi du type  $M_x = M_0 \cdot (1 - T/T_N)^\beta$  a été adaptée aux points expérimentaux (compte-tenu des écarts-types importants  $\sigma \sim 0,1$ ): on obtient ainsi  $M_0 = 4,0 \mu_B$ ,  $\beta = 0,18$ ,  $T_N = 45 \text{ K}$ . Cette représentation, analogue à celle utilisée lors de l'étude de  $NiSb_2O_4$  et  $MnSb_2O_4$  (1) permet notamment

TABLEAU I

A 2 ET 300 K L'AFFINEMENT EST RÉALISÉ SUR UN DOMAINE ANGULAIRE COMPLET DE 6 À 158°2θ; LES DIAGRAMMES INTERMÉDIAIRES SONT LIMITÉS AU DOMAINE 6-66°2θ UTILE POUR L'ÉTUDE MAGNÉTIQUE

	2 K	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	300 K
<i>a</i> (Å)	8,6123	8,6132	8,6128	8,6105	8,6103	8,6096	8,6101	8,6124
<i>c</i> (Å)	5,9000	5,8991	5,8998	5,9005	5,9003	5,9014	5,9029	5,9174
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	437,61	437,63	437,64	437,47	437,44	437,44	437,61	438,91
SB { <i>x</i> <sub>1</sub>	0,17649	0,17654						0,17661
SB { <i>y</i> <sub>1</sub>	0,16526	0,16512						0,16571
O { <i>x</i> <sub>2</sub>	0,67931	0,67929	id	id	id	id	id	0,68018
O { <i>x</i> <sub>3</sub>	0,10027	0,10035						0,09955
O { <i>y</i> <sub>3</sub>	0,64312	0,64305						0,64290
<i>M</i> (μ <sub>B</sub> )	3,80	3,73	3,40	2,56	0 <sup>a</sup>	0	0	0
<i>B<sub>a</sub></i> (Å <sup>2</sup> )	0,445							1,241
<i>B<sub>c</sub></i> (Å <sup>2</sup> )	0,157	id	id	id	id	id	id	0,838
<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0,345							1,106
<i>R<sub>N</sub></i> (%)	7,1	7,7	8,73	7,5	10,3	9,25	8,6	7,5
<i>R<sub>M</sub></i> (%)	7	7,08	7,9	8,5	"			
Escarts-types:	$\bar{\sigma}(a) = 2 \times 10^{-4}$		$\bar{\sigma}(c) = 2 \times 10^{-4}$					
	$\bar{\sigma}(x_1, y_1) = 3 \times 10^{-4}$		$\bar{\sigma}(x_2) = 2 \times 10^{-4}$					
	$\bar{\sigma}(x_3, y_3) = 3 \times 10^{-4}$							
	$\bar{\sigma}(M) = 0.10$							
	$\bar{\sigma}(B_a) = 0.06$		$\bar{\sigma}(B_c) = 0.11$					

Note. Les paramètres *a* et *c* donnés dans le tableau sont ceux obtenus par affinement Rietveld dans les mêmes conditions: à 2 et 300 K les valeurs indiquées n'ont de sens que par rapport aux autres valeurs (20-70K). Un affinement réalisé sur l'ensemble du diagramme (6-158°2θ) donne en fait:

$$\begin{array}{ll} 2 \text{ K} & a = 8,6173 \text{ (Å)} \quad c = 5,9050 \text{ (Å)} \\ 300 \text{ K} & a = 8,6181 \text{ (Å)} \quad c = 5,9225 \text{ (Å)} \end{array}$$

<sup>a</sup> A 50 K, l'affinement de *M<sub>x</sub>* n'est pas significatif car les raies magnétiques ne sont pas indépendantes des raies nucléaires: une tentative d'affinement a donné *M<sub>x</sub>* ~ 1,1 μ<sub>B</sub> avec *R<sub>M</sub>* = 45%.

de proposer une température  $T_N = 45 \pm 6$  K, légèrement décalée par rapport aux résultats de susceptibilité magnétique ((3):  $T_N = 42$  K) mais voisine de la valeur annoncée par les auteurs (4).

Remarque: une faible composante de type  $C_z (S^1 + S^2 - S^3 - S^4)$  a pu être évaluée à environ  $0,5 \pm 0,3 \mu_B$ , ce qui confirme les résultats antérieurs (2).

### III. Discussion

#### Moment magnétique

La valeur obtenue pour le moment à 2 K

confirme les résultats (2) antérieurs, avec existence d'un mode antiferromagnétique  $A_x$  prédominant. Toutefois, conformément aux résultats antérieurs les moments ne sont pas rigoureusement collinéaires: une composante le long de l'axe  $\vec{c}$  peut être évaluée à environ  $0,5 \mu_B$ . Le moment moyen vaut  $|M| = 3,8 \pm 0,2 \mu_B$ , ce qui correspond à un spin  $S_x \sim 1,9$  (valeur classique pour l'ion Fe<sup>2+</sup> à moment orbital bloqué). La loi de variation  $M_x(T)$  est voisine de celle observée pour NiSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (pour lequel  $\beta = 0,21$ ,  $T_N = 46$  K) mais très différente de celle observée pour MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\beta = 0,50$ ,  $T_N = 60$  K). Ce résultat correspondrait à une transi-

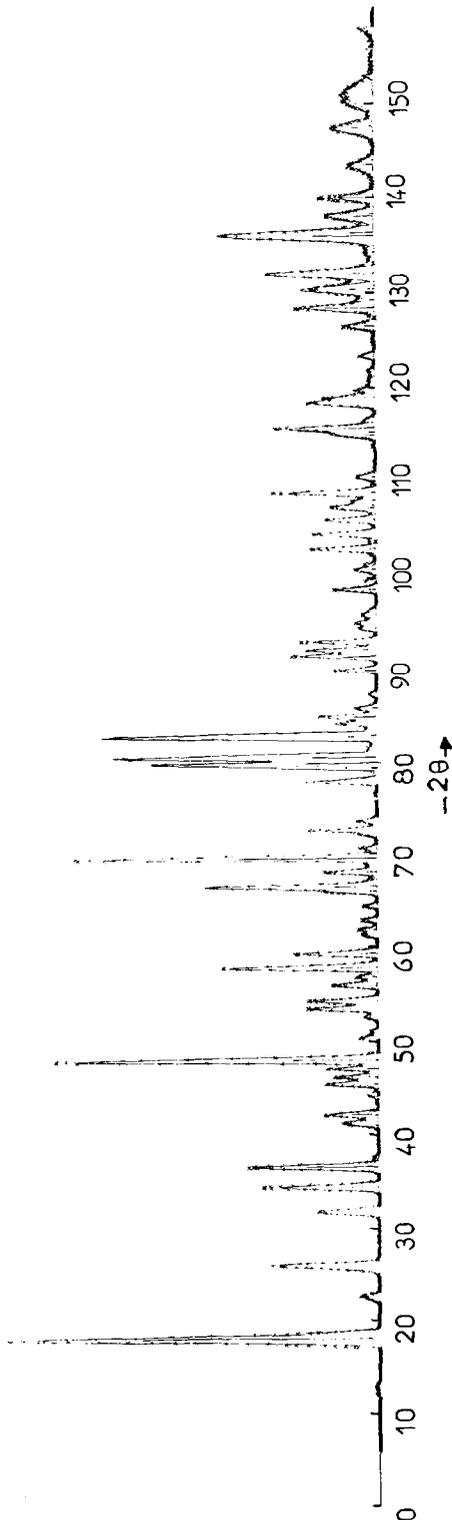


Fig. 3. Diagramme de diffraction à 2 K: le profil calculé est représenté en ligne continue. Environ 2500 points expérimentaux définissent le profil observé.

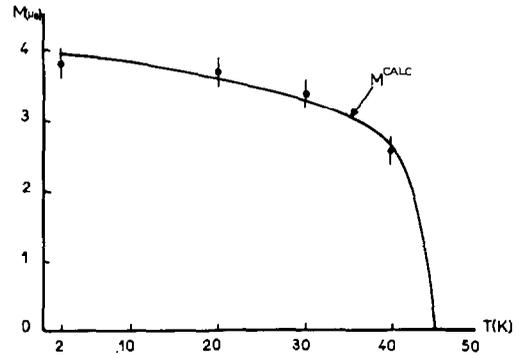


Fig. 4. Variation du moment magnétique entre 2 et 50 K. En trait continu la fonction  $M(T) = M_0(1 - T/T_N)^\beta$ ;  $\beta = 0,18$ ;  $T_N = 46$  K. Pour  $T = 50$  K,  $M(\text{obs.}) = 0$ .

tion du second ordre ainsi que le montrent de récents résultats de chaleur spécifique obtenus entre 5 et 300 K (12) pour  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  et  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ ; dans le cas de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  l'ordre pourrait être supérieur à 2.

#### Magnétostriction et dilatation thermique anisotrope

Entre 70 et 300 K, on observe une forte anisotropie de dilatation thermique:  $\bar{\alpha}_a$  (70–300 K)  $\approx 1 \times 10^{-6}$ ,  $\text{K}^{-1}$ ,  $\bar{\alpha}_c$  (70–300 K)  $\approx 10 \times 10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$ . Cette dilatation thermique anormalement anisotrope reste à interpréter. Elle est toutefois distincte de la dilatation négative entre 2 et 50 K.

Les résultats récents obtenus par diffraction de rayons X au laboratoire révèlent l'existence d'une dilatation négative dans le plan (001)  $\alpha_a < 0$  et d'une variation anormale le long de l'axe  $\bar{c}$  (Fig. 1):

—entre 35 et 65 K ( $\bar{T} = 50$  K):

$$\alpha_a = -9,4 \pm 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_c = 16,8 \pm 6,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

—entre 200 et 300 K ( $\bar{T} = 250$  K):

$$\alpha_a = 4,5 \pm 1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_c = 8,1 \pm 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Comme pour  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  les effets magnétostrictifs sont donc observables dans ce do-

maine de température ( $T < T_N = 45$  K). Il y aurait contraction de l'axe  $\bar{c}$  avec des moments antiparallèles dans cette direction ( $M_x(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}), -M_x(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ ) lorsque  $T$  diminue. Dans le cas de MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'effet était similaire.

Le Tableau II indique les distances interatomiques caractéristiques à 2 et 300 K. On remarque que malgré de fortes dilatations locales (Me-O<sub>1</sub>, Sb-O<sub>2</sub>) la dilatation résultante  $\alpha_a$  est anormalement faible.

### Intégrale d'échange

Une évaluation de l'intégrale d'échange  $J^{\uparrow}$  entre deux atomes proches voisins de cette structure peut être obtenue en utilisant l'approximation du champ moléculaire. Les valeurs de  $J^{\uparrow}$  obtenues ne peuvent être que purement indicatives d'ordres de grandeur:

$$\frac{3}{2}kT_N = -S(S + 1) Z \cdot J^{\uparrow} \text{ avec } Z = 2.$$

TABLEAU II

L'OCTAÈDRE [FeO<sub>6</sub>] EST ANISOTROPE (Fe-O<sub>1</sub> > Fe-O<sub>2</sub>); ON OBSERVE DE FORTES DILATATIONS POSITIVES DANS LE PLAN ( $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ), ALORS QUE  $\alpha_a$  RESTE FAIBLE ENTRE 70 ET 300 K

	Distances en Å et angles en degrés		$\bar{\sigma}$
	2 K	300 K	
Fe-O <sub>1</sub>	2,1849	2,1962	(20)
Fe-O <sub>2</sub>	2,1086	2,1084	(20)
Fe( $\frac{1}{4}$ )-Fe( $\frac{3}{4}$ )	2,9524	2,9612	(1)
O <sub>2</sub> (0)-O <sub>2</sub> (0)	3,0114	3,0020	(30)
Sb-O <sub>1</sub>	1,9933	1,9895	(20)
Sb-O <sub>2</sub>	1,9329	1,9392	(30)
Sb-Sb	4,1665	4,1750	(10)
O <sub>2</sub> (0)-Fe-O <sub>2</sub> (0)	91,13	90,78	(5)
Fe-O <sub>1</sub> -Sb(0)	117,80	117,47	(8)
O <sub>1</sub> -Sb-O <sub>2</sub>	93,10	93,63	(7)
Sb-O <sub>2</sub> -Fe	90,48	90,38	(9)
Sb(0)-O <sub>1</sub> -Sb( $\frac{1}{2}$ )	124,39	125,05	(12)

Note. Cela résulte d'une importante interaction Fe-Fe à l'intérieur des chaînes d'octaèdres: la dilatation associée induirait alors une contraction des distances O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> des octaèdres et donc compenserait les fortes dilatations locales constatées (d'où  $\alpha_a < 0$  entre 5 et 80 K).

Soit pour FeSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $S = 1,9 T_N = 45$  K):  $J/k = -6,13$  K. Dans le cas de MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on obtenait:  $J^{\uparrow}/k = -5$  K.

### Facteurs d'agitation thermique anisotropes

Les valeurs des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été obtenues en imposant des relations destinées à simplifier le calcul, compte-tenu du nombre de données disponibles dans un diagramme de poudre. A 2 et 300 K les facteurs sont tels que:

$$B_{11} = B_{22} \neq B_{33}, B_{ij} = 0.$$

Notre but est en effet d'observer les variations de facteurs  $\langle B \rangle$ ,  $B_a$ ,  $B_c$  (facteurs anisotropes globaux) puis celles des facteurs individuels  $B_a$ ,  $B_c$  pour chaque atome.

En utilisant le modèle de Debye (valable aux basses températures) nous avons obtenu (voir l'annexe) les températures de Debye anisotropes  $\Theta_a = 340$  K,  $\Theta_c = 430$  K ainsi que la température de Debye moyenne  $\Theta_D = 366$  K. Les valeurs des températures de Debye par atome sont données dans le Tableau III. Ces valeurs numériques sont proches de celles trouvées pour les autres isomorphes  $MeX_2O_4$  (6). En utilisant alors les diverses relations de Grüneisen, nous calculons les constantes de force moyennes anisotropes (voir l'annexe):  $F_a = 41,92$  N/m et  $F_c = 67,14$  N/m; d'où la constante de force moyenne isotrope:

$$\bar{F} = 47,7 \text{ N/m.}$$

Ces valeurs numériques diffèrent peu des valeurs trouvées pour MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (13) ( $F_a = 49$  N/m,  $F_c = 70$  N/m).

Le calcul des compressibilités anisotropes est réalisable à partir du modèle simplifié rappelé en annexe, déjà utilisé lors de l'étude de MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et PbO $\alpha$  (14). On obtient ainsi:

$$\chi_a = 0,857 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\chi_c = 0,467 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\bar{\chi}_0 = 2,18 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

TABLEAU III  
 LES VALEURS SEMI-ANISOTROPES DES FACTEURS DE DEBYE WALLER ( $B_{ij} = 0$ ) ONT  
 ÉTÉ CALCULÉES POUR CHAQUE ATOME À 2 ET 300 K AVEC UNE PRÉCISION  
 SIGNIFICATIVE

Valeurs des facteurs anisotropes $B_{ij}$ pour chaque atome ( $\text{Å}^2$ )								
$T$	Fe		Sb		O <sub>1</sub>		O <sub>2</sub>	
	$B_{11}$	$B_{33}$	$B_{11}$	$B_{33}$	$B_{11}$	$B_{33}$	$B_{11}$	$B_{33}$
300 K	1,158	0,744	0,784	0,712	1,722	0,794	1,191	0,968
2 K	0,395	0,175	0,152	0,071	0,662	0,239	0,546	0,297
Ecart- type moyen	0,05	0,09	0,06	0,09	0,06	0,10	0,07	0,13
Températures de Debye anisotropes $\Theta_i$ pour chaque atome								
	Fe	Sb	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>				
$\Theta_a$ (K)	225	180	362	450				
$\Theta_c$ (K)	290	190	600	510				

*Note.* On constate une anisotropie vibratoire des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}_1$  à 300 et 2 K, alors que les ions  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{O}_2$  vibrent de manière quasi isotrope à 300 K. A 2 K l'anisotropie vibratoire est générale. On remarque les valeurs faibles de  $\Theta_a$  et  $\Theta_c$  pour l'antimoine (et les fortes variations des  $B_{ij}$  entre 2 et 300 K). Une majorité de modes acoustiques lents caractériserait ainsi les mouvements des  $\text{Sb}^{3+}$  qui sont donc des atomes lourds vibrant avec de grandes amplitudes. Ce phénomène est systématique dans toutes les structures  $\text{MeX}_2\text{O}_4$ .

d'où on en déduit le coefficient de Grüneisen isotrope

$$\bar{\gamma} = \frac{\alpha_V \cdot V}{C_V \cdot \bar{\chi}_0} = 0,33.$$

( $C_V^{\text{calc}} = 22,49 \text{ J/mole/K}$ ,

$\alpha_V^{\text{obs}} = 17,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à 250 K)

Les valeurs trouvées pour  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  (13) sont telles que:

$$\chi_a = 0,74 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\chi_c = 0,45 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\bar{\chi}_0 = 1,93 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

avec

$$\bar{\gamma} = 0,49.$$

On observe dans le cas de  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$  une constante de Grüneisen isotrope relative-

ment faible, comparée à celle de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ .<sup>1</sup>

Ces valeurs numériques définissent des propriétés élastiques comparables à celles des autres isomorphes étudiés antérieurement. L'inégalité  $\chi_a > \chi_c$  signifie que la structure est plus déformable dans le plan ( $\vec{a}\vec{b}$ ) que dans la direction  $\vec{c}$  perpendiculaire. C'était le cas pour les structures de  $\text{ZnSb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ , et  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  qui sont caractérisées par des dilatations anisotropes  $\alpha_a > \alpha_c$  entre 150 et 300 K.

Toutefois un résultat surprenant est obtenu: à cette anisotropie élastique couramment observée dans ces composés  $\text{MeSb}_2\text{O}_4$ , correspond une anisotropie de dilatation thermique inversée:  $\alpha_a < \alpha_c$ .

<sup>1</sup> Pour ces deux composés, le volume des paires d'électrons non liés est pris en considération mais les interactions entre paires sont négligées: ces hypothèses ont fait l'objet d'une discussion dans (13).

En prenant en compte les seules approximations utilisées lors de l'étude de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  (13), il a été possible d'adapter des fonctions  $\alpha_a^{\text{calc}}(T)$  et  $\alpha_c^{\text{calc}}(T)$  aux fonctions expérimentales déduites de la Fig. 1 ( $\alpha_a^{\text{obs}}$  et  $\alpha_c^{\text{obs}}$ ) dans le domaine de températures  $T > 150$  K; nous avons ainsi obtenu les valeurs approchées des constantes élastiques:  $s_{11} + s_{12} = 1,38 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ;  $s_{13} = -0,48 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ;  $s_{33} = 1,43 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ; avec des constantes de Grüneisen très anisotropes:  $\gamma_a = 0,28$  et  $\gamma_c = 0,45$ .

L'analyse complète de ces relations dilatation-élasticité est en cours. Elle exige une définition très précise des fonctions  $\alpha_a(T)$ ,  $\alpha_c(T)$  actuellement en cours d'élaboration par diffraction de rayons X.

Cette inversion d'anisotropie ( $\chi_a > \chi_c$  et  $\alpha_a \ll \alpha_c$ ) semble due à des valeurs très anisotropes des constantes de Grüneisen  $\gamma_a$  et  $\gamma_c$ . L'analyse détaillée des dilatations locales des liaisons chimiques, et des déformations angulaires en fonction de la température fournira peut-être une réponse précise au problème posé par ces anomalies.

## Annexe

### 1. Températures de Debye

Ces températures sont calculées à partir de fonctions  $B_i$  ( $\text{Å}^2$ ) classiques:

$$B_i (\text{Å}^2) = 8\pi^2 \langle \Delta x_i^2 \rangle \\ = \frac{8\pi^2}{3} \left[ \frac{106}{M^*} \cdot \frac{1}{\Theta_i} + \frac{424}{M^*} \cdot \frac{1}{\Theta_i^2} \cdot f(T) \right]$$

avec

$$f(T) = \frac{T}{\Theta_i} \int_0^{y_0} \frac{y}{e^y - 1} dy; \quad y_0 = \frac{\Theta_i}{T}$$

$\Theta_i$ : Température de Debye anisotrope (direction  $\vec{a}$  ou  $\vec{c}$ ).

### 2. Constantes de force ( $F_a$ , $F_c$ )

La constante de force moyenne (selon l'approximation de Debye)

$$F_i = 5,9 \times 10^{-7} \times M^*(g) \\ \times (C_V)_\infty \times \Theta_i^2 (\text{N/m})$$

$(C_V)_\infty$  est la valeur limite de  $C_V = 25 \text{ J/mole/K}$ ;  $M^*$  masse réduite (en g) telle que:  $N(M^*)^{-1} = \sum_i (M_i)^{-1}$ , les  $M_i$  étant les masses molaires de chaque atome constituant la molécule  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ .

### 3. Compressibilités anisotropes

Dans une direction de l'espace donnée et dans les conditions classiques ( $p \sim 0$ ,  $T \sim 0$ ), on obtient:

$$(\chi_a)^{-1} = V \cdot \left( \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{b,c} \text{ etc.}$$

avec  $U$  énergie potentielle du cristal ( $b$  et  $c$  fixés)

$$(\chi_a)^{-1} = V \cdot \frac{d^2U}{dr_a^2} \left( \frac{dr_a}{dV} \right)^2$$

avec

$$\frac{dV}{dr_a} = \frac{V}{r_a} = \frac{N_a \cdot V}{a}$$

$$U = \frac{1}{2} \cdot N_{l,a} \cdot F_a \langle x^2 \rangle$$

d'où

$$\chi_a = \frac{V}{a^2} \cdot \frac{N_a^2}{N_{l,a}} \cdot (F_a)^{-1}$$

et des expressions analogues pour  $\chi_b$  et  $\chi_c$ ;  $N_a = a/r_a$ ;  $r_a$  dimension linéaire de l'atome dans la direction  $\vec{a}$ ,  $N_{l,a}$  nombre de liaisons dans la direction  $\vec{a}$  par maille. Le décompte du nombre de liaisons nécessite la connaissance précise de la structure.

Dans  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$  le décompte nous donne après projection sur les axes

$$N_{l,a} = 20 \quad N_a = 3,484$$

$$N_{l,c} = 32 \quad N_c = 2,828.$$

Le rapport  $N_a/N_c$  correspond au rapport  $a/c$ . Cela découle de l'hypothèse d'isotropie moyenne  $\langle r_a \rangle = \langle r_c \rangle$  (voir (13)).

Les valeurs  $N_{l,a}$  et  $N_{l,c}$  sont telles que le

nombre total de liaisons ( $N_l$ ) vaut 72 ( $= 4 \times 18$ ), compte-tenu de la structure: en outre, en tenant compte de la disposition le long de l'axe  $\vec{c}$  des liaisons (toutes font un angle de  $45^\circ$  environ avec cette direction, sauf les liaisons Sb-O<sub>2</sub> et Fe-O<sub>1</sub> situées dans le plan  $(\vec{a}\vec{b})$  on trouve  $N_{l,c} = 32$ . Ces résultats numériques sont obtenus en considérant des vibreurs composés, avec  $R^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$ ; lorsque la direction  $\vec{R}$  fait  $45^\circ$  avec l'axe  $O_z(\vec{c})$  on a:  $Z^2 = X^2 + Y^2 = \frac{1}{2}R^2$ , on a donc:  $2N_{l,a} + N_{l,c} = N_l = 72$ . Le décompte exact donne le long de l'axe  $\vec{c}$ ,  $N_{l,c} = 32$ ; on en déduit  $N_{l,a} = 20$ .

Une présentation plus détaillée peut être trouvée dans l'étude sur MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (13) où la prise en compte des paires d'électrons non liés  $E$  est envisagée et discutée.

## Références

1. R. FISCHER ET F. PERTLIK, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **22**, 236 (1975).
2. J. GONZALD, D. E. COX, ET G. SHIRANE, *Phys. Rev.* **147**, 415 (1966).
3. G. GORODETSKY, M. ŠAYAR, ET S. SHTRIKMAN, *Mater. Res. Bull.* **5**, 253 (1970).
4. V. VARRET, P. IMBERT, A. GERARD, ET F. HARTMANN-BOUTRON, *Solid State Commun.* **6**, 889 (1968).
5. J. R. GAVARRI, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série II*, **292**, 895 (1981).
6. J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **43**, 12 (1982).
7. J. R. GAVARRI, G. CALVARIN, ET B. CHARDON, *J. Solid State Chem.* **47**, 132 (1983).
8. Test d'aimantation réalisé par le laboratoire de l'Université du Mans (équipe du Professeur Fe-rey).
9. A. W. HEWAT ET I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 463 (1976).
10. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969); Reactor Centrum Nederland Report RCN-104 (1969).
11. J. R. GAVARRI ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **49**, 14 (1983).
12. Mesures de chaleur spécifique réalisées à l'Université Paris Nord: K. CHHOR, C. POMMIER.
13. R. CHATER ET J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.*, sous presse.
14. J. R. GAVARRI, P. BOHER, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.*, sous presse.
15. E. GRUNEISEN, *Handb. Phys.* **10**, 1 (1926).