

## Evolution structurale entre 2 et 300 K de l'oxyde $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ : Propriétés élastiques et magnétiques anisotropes

R. CHATER ET J. R. GAVARRI

*Laboratoire de Chimie-Physique, Centre Scientifique et Polytechnique,  
Université Paris XIII, 93430 Villetaneuse, et U.A. au CNRS N° 453: École  
Centrale, 92290 Chatenay Malabry, France*

Received November 12, 1984; in revised form January 18, 1985

Neutron diffraction on a powdered sample has been used to determine the structure of  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  at 2 and 300 K. The existence of antiferromagnetic order is confirmed: at 2 K the value of the magnetic moment of  $\text{Mn}^{2+}$  ions is  $4.3 \pm 0.2 \mu_B$ . The structural variation of this antimony oxide above the Néel temperature is interpreted in terms of elementary physical models (Debye hypothesis, Grüneisen relations). The anisotropic Debye temperatures are calculated. The anisotropic compressibility coefficients  $\chi_a, \chi_c$  are evaluated from a model. The compliance factors are  $s_{11} + s_{12} = 1.16 \pm 0.05 \times 10^{-11}$ ,  $s_{13} = -0.42 \pm 0.01 \times 10^{-11}$ , and  $s_{33} = 1.29 \pm 0.08 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ . The anisotropic Grüneisen constants are obtained as  $\gamma_a = 0.47 \pm 0.02$ ,  $\gamma_c = 0.54 \pm 0.02$ . These quantities permit a better interpretation of the magnetostrictive effects in  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ . © 1985 Academic Press, Inc.

### I. Introduction

Nous appliquons dans cette étude une méthode générale permettant l'analyse des caractéristiques thermoélastiques anisotropes, à partir des seules mesures d'évolution structurale par diffraction de neutrons sur poudre: l'intérêt de cette approche est évident lors de la mise en oeuvre de matériaux nouveaux, en cours de synthèse et tout particulièrement lorsque le cristal fait défaut.

L'antimonite  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  est un oxyde mixte appartenant à la famille d'isomorphes de formule générale  $\text{MeX}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Pb}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$ ;  $\text{X} = \text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Me} = \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{X} = \text{Sb}^{3+}, \text{As}^{3+}$ ). Les premières études cristallographiques de cette famille sont dues à Sven Ståhl (1). Nous avons récemment (2, 3) défini l'existence de transitions magnétiques dans  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  et

$\text{MnSb}_2\text{O}_4$ . Toutefois la structure exacte de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  restait à préciser ainsi que l'évolution de l'agitation thermique anisotrope moyenne entre 2 et 300 K.

De nouvelles expériences de diffraction de neutrons à 2 et 300 K sur poudre ont donc été entreprises. Nous utilisons les données structurales ainsi acquises dans une double perspective:

(1) à l'échelle *macroscopique*, il s'agit d'évaluer à partir de composés polycristallins des caractéristiques élastiques, anharmoniques, magnétiques anisotropes;

(2) à l'échelle *microscopique*, il s'agit de relier dilatation thermique de liaisons, ellipsoïdes d'agitation thermique d'atomes et constantes de forces issues d'analyses vibrationnelles locales.

Nous présentons ici les grandeurs *macroscopiques* issues de nos méthodes d'analyse.

## II. Rappel structural

La figure 1 représente la projection de la structure de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  sur le plan (a, b).

L'antimonite de manganèse  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  cristallise dans le système quadratique de groupe spatial  $P4_2/mbc$  ( $D_{4h}^{13}$ ). Les paramètres de la maille à 300 K sont  $a = 8,7145 \text{ \AA}$  et  $c = 6,0011 \text{ \AA}$ .

La structure peut-être décrite à partir de chaînes d'octaèdres  $[\text{MnO}_6]$  liés par une arête, qui se développent suivant l'axe c. Chaque octaèdre est formé de quatre liaisons  $\text{Mn}-\text{O}_2$  et deux liaisons  $\text{Mn}-\text{O}_1$ . Ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons  $\text{Sb}-\text{O}$  dont deux liaisons  $\text{Sb}-\text{O}_1$  et deux liaisons  $\text{Sb}-\text{O}_2$ .

On note la présence de colonnes vides parallèles à l'axe c formées par des ions en contact direct. Le polyèdre de coordination des ions  $\text{Sb}^{\text{III}}$  est un tétraèdre irrégulier; chaque  $\text{Sb}^{\text{III}}$  possède une paire d'électrons non liée qui pour certains auteurs (4) joue un rôle stéréochimique comparable à celui d'un atome d'oxygène. Si l'on tient compte de cette paire  $E^1$  les ions  $\text{Sb}^{\text{III}}$  sont situés au centre de tétraèdres irréguliers ( $\text{O}_3E$ ) d'où la notion d'entité  $[\text{SbO}_3E]$  constituant des chaînes dans la structure " $\text{MnSb}_2\text{O}_4E_2$ ."

## III. Techniques expérimentales

### III.1. Échantillon

Les composés  $\text{MeX}_2\text{O}_4$  sont en général obtenus sous forme polycristalline par réaction de l'oxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) et d'un oxyde  $\text{MeO}$  sous flux d'azote pendant une quinzaine de jours à  $500^\circ\text{C}$  environ. Seul le composé  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  n'a pu être obtenu dans ces conditions. Nous avons entrepris sa synthèse par voie hydrothermale en faisant

<sup>1</sup> Dans  $\text{Mn}(\text{Sb}E)_2\text{O}_4$  l'extension spatiale des paires peut être évaluée; quatre entités formulaires occupent un volume de  $454 \text{ \AA}^3$  environ: les volumes des ions peuvent être calculés à partir de formes supposées cubiques (et non sphériques). On obtient un volume disponible de l'ordre de 9 à  $10 \text{ \AA}^3$  par paire E.

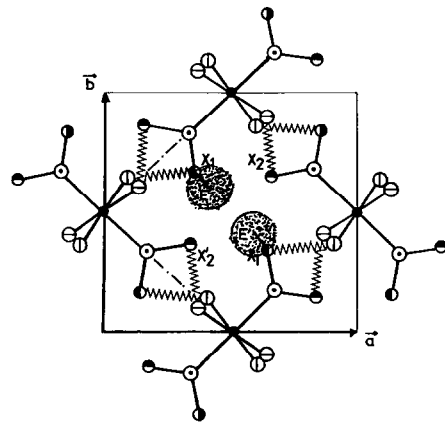


FIG. 1. La projection de la structure de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  sur le plan (a, b). ●— $\text{Me}(4,3)$ ; ○— $\text{X}_1(0)$ ; ◐— $\text{X}_2(\frac{1}{2})$ ; ○— $\text{O}_1(4,\frac{3}{4})$ ; ⊕— $\text{O}_{2a}(0)$ ; ⊖— $\text{O}_{2c}(\frac{1}{2})$ .  $X = \text{Pb}^{\text{II}}\text{Sb}^{\text{III}}\text{As}^{\text{III}}$ ;  $\text{Me} = \text{Pb}^{\text{IV}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$ .

réagir dans une solution HF 5%, à  $500^\circ\text{C}$  et sous pression de 1000 bars le mélange stœchiométrique ( $\text{MnO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ ) pendant une quinzaine de jours. Des cristaux verts clairs ont été obtenus sous forme d'aiguilles irrégulières de dimensions maximales:  $2 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}$ .

L'identification des phases est effectuée par analyse radiocristallographique. Les diffractogrammes ont permis de définir un mélange de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  et d'une faible proportion de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnO}$  (<10% environ). Les analyses courantes sont faites sur poudres pour analyser le mélange en fin de synthèse et sur monocristal tournant pour identifier complètement le composé.

### III.2. Diffraction de neutrons

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées sur un échantillon constitué de petits monocristaux triés puis broyés de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  et ont fait appel au diffractomètre à haute résolution angulaire D1A de l'ILL dont les caractéristiques ont déjà été décrites (5).

Deux structures à deux températures (300 et 2 K) ont été affinées à partir des données acquises dans le domaine  $6-158^\circ$

$2\theta$  avec une longueur d'onde  $\lambda = 1.9091 \text{ \AA}$ . La structure complète de MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à ces deux températures a été résolue à l'aide de la procédure Rietveld (6), particulièrement adaptée aux études d'évolution structurale par Hewat (7). Environ 160 raies ( $hkl$ ) sont prises en compte lors des affinements.

Le groupe spatial centrosymétrique serait le groupe  $P4_2/mbc$ , la maille est quadratique à 2 et 300 K. Les positions atomiques (Fig. 1) sont: Mn( $d$ ):  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ ; Sb( $h$ ):  $x, y, 0$ ; O<sub>1</sub>( $g$ ):  $x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$ ; O<sub>2</sub>( $h$ ):  $x, y, 0$ .

TABLEAU I  
RÉSULTATS D'AFFINEMENT<sup>a</sup>

		$T = 2 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$
$a$ (Å)		8,7045 (3) $10^{-4}$	8,7145 (2) $10^{-4}$
$c$ (Å)		5,9866 (3)	6,0011 (2)
$v$ (Å)		453,59 (4)	455,74 (3)
Mn	{B <sub>11</sub>	0,197 (0,10)	0,642 (0,10)
	{B <sub>33</sub>	0,372 (0,16)	0,265 (0,10)
Sb	{B <sub>11</sub>	0,197 (0,10)	1,057 (0,05)
	{B <sub>33</sub>	0,372 (0,10)	0,832 (0,05)
O <sub>1</sub>	{B <sub>11</sub>	0,705 (0,09)	1,216 (0,04)
	{B <sub>33</sub>	0,042 (0,08)	0,915 (0,04)
	$\langle B_{11} \rangle$	0,487 (0,09)	1,089 (0,05)
	$\langle B_{33} \rangle$	0,184 (0,11)	0,800 (0,05)
	$\langle B \rangle$	0,386 (0,11)	0,99 (0,05)
Sb	{X	0,1798 (5) $10^{-4}$	0,1774 (4) $10^{-4}$
	{Y	0,1666 (5)	0,1662 (4)
O <sub>1</sub>	X	0,6783 (3)	0,6797 (2)
O <sub>2</sub>	{X	0,0978 (4)	0,0996 (3)
	{Y	0,6445 (4)	0,6426 (3)
	$M(\mu_B)$	4,30 (0,20)	0
	$R_N^b$	13%	11,4%
	$R_M$	12%	

<sup>a</sup> Les facteurs  $R_N$  sont significatifs compte-tenu des raies parasites de MnO et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de la méthode utilisée. Le profil est constitué d'environ 3000 points de mesure. On donne entre parenthèse l'écart type associé.

<sup>b</sup> L'exclusion d'un grand nombre de régions angulaires perturbées peut abaisser le facteur  $R_N$  jusqu'à 7%: mais les résultats n'en sont que très faiblement modifiés.

Les paramètres affinés utiles pour notre discussion sont donnés dans le tableau I. A 2 K le mode magnétique est du type:  $A_x(\text{Mn}^{2+}) = S_x(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) - S_x(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}) + S_x(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}) - S_x(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$ . Le moment moyen vaut 4,3  $\mu_B$ . L'analyse des dilatations locales (Tableau II) révèle l'existence de fortes dilatations des liaisons MnO<sub>1</sub> et SbO<sub>2</sub>, ce qui était déjà observé dans NiSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour des liaisons du même type (MeO<sub>1</sub>, SbO<sub>2</sub>).

#### IV. Interprétation: Evolution structurale, élasticité anisotrope, modèles macroscopiques

##### Modèles: Calcul a priori des constantes élastiques

Bien qu'issus de concepts classiques de Grüneisen (11), les modèles développés ici répondent à une nécessité nouvelle: il s'agit de prévoir au moins en termes d'ordres de grandeurs certaines caractéristiques élastiques ou anharmoniques de matériaux polycristallins en faisant appel aux seules techniques de diffraction sur poudre à basse température. Cette approche a été particulièrement développée grâce à l'extension des techniques de diffraction de neutrons et aux méthodes d'analyses de profil de diffraction. Nous l'avons déjà expérimentée en étudiant divers oxydes à basse température (7-10). Le calcul des diverses dérivées de paramètres structuraux s'y est avéré suffisamment précis pour définir des grandeurs du type:

—Températures de Debye anisotropes  $\Theta_a, \Theta_c$ .

—Capacités calorifiques anisotropes  $C(\Theta_a/T)$  en J/mole/K.

—Coefficient de Grüneisen  $\bar{\gamma} = -(d \log \Theta/d \log V) = (\alpha_v V/C_v \chi)$  où  $\chi$  est la compressibilité en Pa<sup>-1</sup>,  $V$  le volume molaire.

Précédemment nous avons proposé diverses expressions permettant le calcul a priori à partir des données thermiques, des compressibilités isotropes  $\chi_0(p \sim 0, T \sim 0)$ . Nous montrons ici qu'il est possible de

TABLEAU II  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å), DILATATIONS ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ET ANGLES (DEGRÉS)  
(ÉCARTS-TYPE ENTRE PARENTHÈSES)<sup>a</sup>

Distances (Å) Angles (degrés)	$T = 2 \text{ K}$		$T = 300 \text{ K}$		$\alpha \times 10^6$
Mn-O <sub>1</sub> (×2)	2,1949	(20) $10^{-4}$	2,2140	(20) $10^{-4}$	29,0 (15)
Mn-O <sub>2</sub> (×4)	2,1324	(20)	2,1322	(20)	-0,3 (10)
Mn(4̄)-Mn(3̄)	2,9933	(1)	3,0005	(1)	7,5 (1)
O(2)(0)-O <sub>2</sub> (0)	3,0379	(80)	3,0302	(70)	-8,5 (10)
Sb-O <sub>1</sub> (×2)	2,0115	(18)	2,0136	(20)	-3,2 (4)
Sb-O <sub>2</sub> (×1)	1,9455	(19)	1,9534	(20)	13,9 (4)
O <sub>2</sub> (0)-Mn-O <sub>2</sub> (0)	90,84	(8) $10^{-2}$	90,60	(7) $10^{-2}$	
Mn-O <sub>1</sub> -Sb(0)	118,56	(10)	117,71	(8)	
O <sub>1</sub> -Sb-O <sub>2</sub>	92,94	(15)	93,00	(13)	
Sb-O <sub>2</sub> -Mn	91,11	(10)	90,16	(9)	
Sb(0)-O <sub>1</sub> -Sb(½)	122,87	(15)	124,58	(11)	

<sup>a</sup> Autres distances caractéristiques à 300 K: Sb<sub>1</sub>-Sb<sub>1</sub>: 4,238 Å; Sb<sub>1</sub>-Sb<sub>2</sub>: 4,25 Å; et: 3,565 Å; O<sub>1</sub>-O<sub>2A</sub>: 2,901 Å; O<sub>2A</sub>-O<sub>2A</sub>: 3,015 Å.

calculer des compressibilités anisotropes, des constantes de Grüneisen anisotropes, et donc de reconstituer avec précision les fonctions dilatation  $\alpha_a^{\text{obs}}(T)$  et  $\alpha_c^{\text{obs}}(T)$ , expérimentales, à partir des fonctions théoriques:

$$\alpha_a(T) = \alpha_{11}(T) = \frac{3}{V} \{C_a \gamma_a S_A + C_c \gamma_c S_{AC}\} \quad (1)$$

$$\alpha_c(T) = \alpha_{33}(T) = \frac{3}{V} \{2C_a \gamma_a S_{AC} + C_c \gamma_c S_c\}. \quad (2)$$

Notations: (1)  $3C_i = C(\Theta_i/T)$  avec  $i = a, c$ : fonction chaleur spécifique que l'on peut modéliser en utilisant les approximations de Debye ou d'Einstein suivant le domaine de températures concerné.

(2)  $\gamma_a$  et  $\gamma_c$ : constantes de Grüneisen anisotropes pour une structure uniaxe.

(3)  $S_A = S_{11} + S_{12}$ ;  $S_{AC} = S_{13}$ ;  $S_c = S_{33}$  ( $\text{Pa}^{-1}$ ): constantes d'élasticité (obtenues par inversion du tenseur élastique [Cij]).

#### IV.1. Températures de Debye anisotropes $\Theta_a, \Theta_c$

La fonction expérimentale  $B_i(T)$  permet de

définir une température de Debye représentative de l'oxyde, au moins dans un domaine de températures suffisamment basses ( $T < \Theta_i$ ):

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

avec

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

( $M^*$  masse molaire réduite, en grammes).

La relation (3) permet de définir  $\Theta_a$  et  $\Theta_c$  températures de Debye dans la direction  $a$  et dans la direction  $c$  connaissant  $B_i(T) = 8\pi^2 \langle \Delta X_i^2 \rangle$ . La dérivée  $dB/dT$  permet aussi le calcul des  $\Theta_i$  avec un avantage: l'élimination des éventuelles contributions statiques  $B_{ST}(\text{Å}^2)$  contenues dans la composante résiduelle  $B_0^{ST}$  à  $T = 0 \text{ K}$ .

Ces évaluations de  $\Theta_a$  et  $\Theta_c$  permettent de définir des fonctions chaleurs spécifiques anisotropes, valables à des températures  $T < \Theta_D$  par exemple, ce qui n'est pas réalisable par les méthodes physiques directes

qui ne donnent que des valeurs moyennes isotropes.

On suppose bien sûr invariantes toutes les grandeurs moyennes ainsi définies dans ce domaine restreint de température.

Si la valeur des constantes de Grüneisen  $\gamma_a$ ,  $\gamma_c$  n'est pas élevée,  $\Theta_a$  et  $\Theta_c$  sont des grandeurs quasi constantes, ce qui correspond à des constantes d'élasticité  $S_A$ ,  $S_C$ ,  $S_{AC}$  invariantes entre 0 et 300 K.

#### IV.2. Relation de Grüneisen, Constantes de force anisotropes

La relation de Grüneisen a été développée et utilisée par divers auteurs (11–13); nous admettons l'écriture la plus utile (Annexe I)

$$B - B_0 = \frac{r^2}{\gamma Z^2} \times \frac{V - V_0}{V}, \quad (4)$$

où  $V$  est le volume de la maille à la température  $T$ ,  $V_0$  à  $T_0$ . Nous l'avons récemment explicitée sous la forme

$$\begin{aligned} \left(\frac{r^2}{\gamma Z^2}\right)_{\text{obs}} &= V_0 \times \frac{\partial B}{\partial T} / \frac{\partial V}{\partial T} = V_0 \frac{d}{dV} (\langle \Delta X^2 \rangle) \\ &= 4\pi^2 \times (610^{23}) \times (\bar{F}_0)^{-1} \times \left(\frac{C_v}{\alpha_v}\right)_{\text{exp}} \end{aligned}$$

ce qui permet de calculer  $\bar{F}_0$ . On obtient après calcul de  $\partial B/\partial T$  (relation (3)), la constante de force moyenne (selon l'approximation de Debye):

$$\bar{F} = 5,9 \times 10^{-7} \times M^* (\text{g}) \times (C_v)_\infty \times \Theta_D^2 \quad \text{en (N/m)}. \quad (5)$$

Dans cette expression  $(C_v)_\infty$  est la valeur limite de  $C_v$ , c'est-à-dire 25 J/mole/K;  $M^*$  est la masse réduite (exprimée en g) telle que:  $N(M^*)^{-1} = \sum (M_i)^{-1}$  où les  $M_i$  sont les masses molaires de chaque atome constituant la molécule MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $M^* = 24,595$  g).

Des constantes de forces moyennes anisotropes  $F_a$  et  $F_c$  peuvent être définies à partir des températures de Debye anisotropes  $\Theta_a$  et  $\Theta_c$ . Remarque: la constante  $\bar{F}_0$  peut être calculée à partir des mesures

directes de  $C_v(T_1)$ ,  $\alpha_v(T_1)$ , et  $(r^2/\gamma Z^2)_{T_1}$  c'est-à-dire de  $(\partial B/\partial T)_{T=T_1}$ . La comparaison de  $\bar{F}_0$  et de la valeur de  $F$  calculée d'après  $\Theta_D$  est un moyen de tester nos approximations et cela de manière générale.

#### IV.3. Compressibilités anisotropes

Le calcul de la compressibilité utilise la relation thermodynamique classique valable à  $p = 0$  et  $T = 0$  K:

$$(\chi_0)^{-1} = V \frac{d^2 U}{dV^2} \quad \text{et} \quad \chi_0 = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}. \quad (6)$$

Le calcul des compressibilités anisotropes a été récemment publié lors de l'étude de PbO $\alpha$  (14).

Nous l'explicitons en annexe d'un point de vue anisotrope. Le modèle original ainsi obtenu présuppose la connaissance préalable exacte de la structure et donc des liaisons chimiques. Compte-tenu des diverses approximations précisées dans l'annexe III on obtient

$$\chi_0 = \frac{9(N_m)^{2/3} \times V^{1/3}}{N_l \times \bar{F}} \text{ Pa}^{-1} \quad (7)$$

$$(\chi_a^{-1}) = \frac{a^2}{V} \times \frac{N_{l,a}}{(N_l)^2} \times \bar{F}_a \quad (7')$$

$$(\chi_c^{-1}) = \frac{c^2}{V} \times \frac{N_{l,c}}{(N_3)^2} \times \bar{F}_c$$

$$\chi_a = S_{11} + S_{12} + S_{13} = S_A + S_{AC} \quad (8)$$

$$\chi_c = 2S_{13} + S_{33} = 2S_{AC} + S_C \quad (8')$$

$$\chi_0 = 2S_A + S_C + 4S_{AC}. \quad (8'')$$

En tenant compte de la structure (Fig. 1) et de la distribution des liaisons chimiques autour d'une molécule MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, on peut calculer les diverses compressibilités en utilisant les valeurs suivantes:

$$N_1 = 3,486 \quad N_{l,a} = 20$$

$$N_3 = 2,828 \quad N_{l,c} = 32.$$

L'annexe III justifie ces diverses valeurs numériques. Rappelons que ce calcul n'a de

sens qu'aux basses températures, domaine de validité de la relation (6).

#### IV.4. Constantes de Grüneisen, constantes élastiques

Ces constantes caractérisent l'évolution des fréquences vibratoires en fonction du volume ou de la température avec  $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$ :

$$\bar{\gamma} = -\frac{\partial \log \Theta_D}{\partial \log V} = \left[ \frac{\alpha_v V}{C_v \bar{\chi}} \right]_T. \quad (9)$$

Les constantes anisotropes sont telles que

$$\gamma_a = -\frac{a \partial \Theta_a}{\Theta_a \partial a} \quad \gamma_c = -\frac{c \partial \Theta_c}{\Theta_c \partial c} \quad V = a^2 c.$$

Elles caractérisent l'évolution des fréquences vibratoires dans chaque direction **a** ou **c** du cristal. On a la relation (Annexe II)

$$\bar{\gamma} = \frac{2}{2 + \tau} \gamma_a + \frac{\tau}{2 + \tau} \gamma_c, \quad \tau = \frac{\Theta_a}{\Theta_c}. \quad (10)$$

Il reste à résoudre un système d'équations simple où les inconnues sont  $S_A$ ,  $S_{AC}$ ,  $S_C$ ,  $\gamma_a$ ,  $\gamma_c$ . Les données sont  $C_a(\Theta_a)$ ,  $C_c(\Theta_c)$ ,  $\alpha_a(T)$ ,  $\alpha_c(T)$ ,  $\chi_a$ ,  $\chi_c$ . Il y a au minimum cinq équations (1), (2), (8), (8'), et (10).

En fait il s'agit d'adapter ces paramètres inconnus à une fonction expérimentale  $\alpha_a(T)$  et  $\alpha_c(T)$  qui varie rapidement entre 2 et 300 K. Lorsque l'adaptation est parfaite, on peut considérer comme cohérentes l'ensemble des hypothèses faites: en outre la validité des modèles utilisés est alors vérifiée.

Inversement, les écarts éventuels entre valeurs calculées et observées sont directement imputables soit aux approximations lors du calcul de  $\chi_a$  et  $\chi_c$ , soit à des variations éventuelles importantes de  $\gamma_a$ ,  $\gamma_c$  (au voisinage d'une transition par exemple).

## V. Application au composé $\text{MnSb}_2\text{O}_4$

### V.1. Températures de Debye

Les températures de Debye ainsi calculées à partir des fonctions  $B_a(T)$  et  $B_c(T)$  figurant dans le tableau I permettent de caractériser des énergies vibratoires très différentes suivant le plan (**a**, **b**) et l'axe **c**:

$$\Theta_a = 368, \quad \Theta_c = 440, \quad \Theta_D = 390 \text{ K.}$$

### V.2. Constantes de forces $F_a$ , $F_c$

Les constantes de force obtenues à partir du modèle proposé précédemment caractérisent la rigidité du composé, qui est plus forte suivant l'axe **c**:

$$F_a = 49,1 \text{ N/m}, \quad F_c = 70,2 \text{ N/m}, \\ \bar{F} = 54,60 \text{ N/m.}$$

### V.3. Compressibilités anisotropes

Lors des calculs des compressibilités, on a rendu le problème isotrope: la distribution des constantes de force est supposée isotrope, et une relation de proportionnalité entre dimension de l'atome et de la maille est postulée; le calcul numérique nous donne avec  $V = 455,74 \text{ \AA}^3$ :

$$\chi_a = S_{11} + S_{12} + S_{13} = 0,742 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \\ \chi_c = S_{33} + 2S_{13} = 0,453 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \\ \bar{\chi} = 2\chi_a + \chi_c = 1,937 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}.$$

### V.4. Constantes de Grüneisen et constantes élastiques

La connaissance de la compressibilité permet de déterminer la constante de Grüneisen moyenne donnée sous forme thermodynamique:

$$\bar{\gamma} = \frac{\alpha_v V}{C_v \bar{\chi}}$$

On obtient une constante de Grüneisen  $\bar{\gamma} = 0,49$ . La constante moyenne  $\bar{\gamma}$  est reliée aux constantes anisotropes  $\gamma_a$  et  $\gamma_c$  (Annexe II) par  $\bar{\gamma} = 0,70\gamma_a + 0,30\gamma_c$ . Les fonctions

dilatations expérimentales  $\alpha_a^{\text{obs}}(T)$  et  $\alpha_c^{\text{obs}}(T)$  obtenues antérieurement sont telles que

$$\alpha_a^{\text{obs}}(250) = 7,57 \times 10^{-6},$$

$$\alpha_a^{\text{obs}}(200) = 7,21 \times 10^{-6},$$

$$\alpha_c^{\text{obs}}(250) = 6,37 \times 10^{-6},$$

$$\alpha_c^{\text{obs}}(200) = 6,32 \times 10^{-6},$$

avec notamment  $3C_a(250) = 22,21 \text{ J/mole/K}$  et  $3C_c(250) = 21,56 \text{ J/mole/K}$ .

Compte-tenu de ces résultats, il est possible de remonter aux valeurs optimales  $S_A$ ,  $S_{AC}$ ,  $S_C$  et donc de reconstituer les fonctions  $\alpha_a(T)$  et  $\alpha_c(T)$  dans le domaine paramagnétique non perturbé par la transition ( $T > 120 \text{ K}$ ).

On obtient ainsi des constantes élastiques, évaluées avec une précision de 5% environ<sup>2</sup>:

$$S_A = S_{11} + S_{12} = 1,16 \pm 0,05 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$S_{AC} = S_{13} = -0,42 \pm 0,01$$

$$\times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$S_C = S_{33} = 1,29 \pm 0,08$$

$$\times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}.$$

On obtient de même les valeurs optimisées de  $\gamma_a$  et  $\gamma_c$ :

$$\gamma_a = 0,47 \pm 0,02; \quad \gamma_c = 0,54 \pm 0,02.$$

Pour  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ , on trouvait avec  $\bar{\gamma} = 0,40$ :

$$S_{11} + S_{12} = 1,23 \pm 0,1 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$S_{13} = -0,46 \pm 0,1 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$S_{33} = 1,23 \pm 0,1 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}.$$

Les deux tenseurs élastiques sont donc presque identiques. Ce résultat n'est pas étonnant car les spectres vibrationnels de

<sup>2</sup> Cette précision suppose que le modèle permettant le calcul des compressibilités est parfait; dans le cas où le volume et la compressibilité propres aux ions  $\text{Sb}^{\text{III}}$  peuvent être négligés, un seul volume  $[\text{Sb}-E]$  doit être pris en compte: avec  $N_m = 28$  volumes actifs par maille, la compressibilité  $\chi$  est plus faible (-20%), les constantes de Grüneisen sont plus fortes (+20%).

$\text{MnSb}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  sont eux-mêmes presque identiques (15).

### V.5. Étude des anomalies magnétiques

L'ensemble de cette étude a permis de déterminer avec précision le tenseur élastique et les constantes de Grüneisen nécessaires à la détermination des contributions dues aux effets magnétostrictifs le long de l'axe  $c$ . Les présents résultats ne modifient en rien nos conclusions précédentes (2, 3). La précédente valeur  $j = -12 \pm 4((dJ/J):(dr/r))$  du coefficient de magnétostriction avait été obtenue par simple transposition des propriétés thermoélastiques de  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ .

## VI. Conclusion

L'analyse des dilatations de liaisons (Tab. 2) fera l'objet d'un développement ultérieur. En effet nous nous proposons de relier dilatation de la maille et dilatation de liaison à partir de potentiels de paires simples déjà utilisés pour l'étude de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnPb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnSb}_2\text{O}_4$ .

Cette relation dilatation de liaison-dilatation de maille pourra en outre s'appuyer sur les récentes déterminations de champ de force relatives à  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  (étude vibrationnelle à paraître (16)).

## Annexe I: Relation de Grüneisen

La démonstration complète de la relation (3) est donnée dans (11-13);

$$B - B_0 = \frac{r_0^2}{\gamma Z^2} \times \frac{V - V_0}{V_0} \quad (3)$$

avec  $Z^2 = (1/4\pi^2) \times (1/r) \times \chi_0 \times \bar{F}$  et  $B = (8\pi^2/3)\langle u^2 \rangle$ .

Cette relation est indépendante des modèles de Debye et d'Einstein:  $r_0$  représente la taille moyenne d'un atome (cube de côté  $r_0$ );  $\gamma$  est la constante de Grüneisen qui peut s'exprimer en fonction du potentiel

d'interaction. L'autre relation de Grüneisen peut s'exprimer par dérivation de la première:

$$\bar{\gamma} = \frac{\alpha_v V}{C_v \chi} \Rightarrow C_v = \frac{\alpha_v V}{\gamma \chi}, \quad V = N r_0^3.$$

La relation (3) devient après multiplication par  $N \times \bar{F}$  et dérivation

$$d/dT \left( 2N\bar{F} \left( \frac{u^2}{3} \right) \right) = N C_v = \frac{V_0 \alpha_v}{\gamma \chi_0}.$$

### Annexe II. Constantes de Grüneisen anisotropes $\gamma_a, \gamma_c$

On a la relation:

$$\frac{3}{\Theta_D} = \frac{2}{\Theta_a} + \frac{1}{\Theta_c} \quad \text{ou} \quad \Theta_D = \frac{3\Theta_a\Theta_c}{2\Theta_a + \Theta_c}.$$

En posant  $\bar{\gamma} = -(V/\Theta_D) \times (\partial\Theta_D/\partial V)$  et

$$\gamma_a = -\frac{a\partial\Theta_a}{\Theta_a\partial a}, \quad \gamma_c = -\frac{c\partial\Theta_c}{\Theta_c\partial c},$$

$$(V = a^2c).$$

On peut dériver  $\Theta_D$  et exprimer la constante moyenne  $\bar{\gamma}$  en fonction de  $\gamma_a$  et  $\gamma_c$  et du rapport  $\tau = \Theta_a/\Theta_c$ . On obtient

$$\bar{\gamma} = \frac{2}{2 + \tau} \gamma_a + \frac{\tau}{2 + \tau} \gamma_c.$$

Cela permet connaissant  $\bar{\gamma} = \alpha_v V / C_v \chi$  de relier  $\gamma_a$  et  $\gamma_c$  avant d'adapter des fonctions  $\alpha(T)$  calculées, aux fonctions observées  $\alpha^{\text{obs}}(T)$ .

Les constantes  $\gamma_a$  et  $\gamma_c$  permettent de caractériser le comportement anharmonique d'une structure uniaxe; elles sont directement liées aux variations de fréquences vibrationnelles observées par les méthodes spectroscopiques ( $\omega_a$ ):

$$\gamma_a = -\frac{d\Theta_a}{\Theta_a} \Big/ \frac{da}{a} = -\frac{d\omega_a}{\omega_a} \Big/ \frac{da}{a}.$$

### Annexe III. Compressibilités anisotropes

Le modèle présenté ici est applicable à

toutes les structures uniaxes de maille ( $abc$ ).

#### Hypothèses

(1) Chaque atome moyen est associé à un espace tel que:  $a = N_1 r_a$ ,  $b = N_2 r_b$ ,  $c = N_3 r_c$ , et  $V = N r_a r_b r_c$ , où  $r_a \times r_b \times r_c$  est le volume de l'atome moyen.

(2) Les paires d'électrons non liées peuvent être prises en compte puisqu'elles occupent un volume comparable à celui d'un anion  $O^{2-}$ .

(3) L'empilement au sein du parallélépipède ( $abc$ ) est compact: les vides sont supposés inexistantes. Cela suppose en fait une distribution régulière des tailles effectives d'atomes avec des dimensions voisines.

Pour une direction de l'espace donnée et dans des conditions classiques ( $p \sim 0$ ,  $T \sim 0$ ) on a,  $U$  étant l'énergie potentielle du cristal:

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

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

$$\text{avec } \frac{dV}{dr_a} = \frac{V}{r_a} = \frac{N_1 V}{a}$$

Il vient  $U_a = \frac{1}{2} \times N_{l,a} \times \bar{F}_a \times \langle \Delta X^2 \rangle$  avec  $N_{l,a}$  = nombre de liaisons dans la direction **a** de la maille, d'où

$$\chi_a = \frac{V}{a^2} \times \frac{N_1^2}{N_{l,a}} \times (F_a)^{-1}$$

et des expressions analogues pour  $\chi_b$  et  $\chi_c$ . Le décompte du nombre de liaisons nécessite la connaissance précise de la structure.

#### Calcul de $N_{l,a}$ et $N_{l,c}$

Les liaisons sont, soit dans le plan (**a**, **b**), soit à 45° environ par rapport à ce plan. Pour comptabiliser les liaisons suivant **a** ou **c**, on suppose pouvoir décomposer l'énergie élastique d'un vibreur ( $R^2$ ) à partir de  $R^2 = (X^2 + Y^2) + Z^2$ . Si les liaisons font un



angle de  $45^\circ$  par rapport au plan ( $ab$ ) on a  $Z^2 = X^2 + Y^2$  d'où  $Z^2 = R^2/2$ .

La répartition serait alors  $\frac{1}{2}$  suivant  $\mathbf{c}$ ,  $\frac{1}{2}$  suivant  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ , donc  $2N_{l_a} = N_{l_c}$  et  $2N_{l_a} + N_{l_c} = d$  où  $N_{l_c} = N_l/2$ . En fait le décompte exact montre qu'il y a:  $\frac{1}{2}(4 \times 16) = 32$  liaisons suivant  $\mathbf{c}$  car toutes les liaisons ne font pas  $45^\circ$  par rapport à  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ .

### Hypothèses physiques

(1) Il n'y a pas de liaisons Sb-Sb directes donc  $N_l = 72$ ,  $N_{l_c} = 32$ ,  $N_{l_a} = 20$ .

(2) La structure est compacte (pas de vide): on compte les volumes des paires  $N_m = 4 \times 9 = 36$  d'où  $N_1 = 3,484$  et  $N_3 = 2,828$  ( $N_m = N_1^2 N_3$  et  $(N_1)/(N_3) = a/c$ ). On rappelle que  $r_a$ ,  $r_b$ ,  $r_c$  représentent des longueurs moyennes de liaisons.

Justifions ces hypothèses simplificatrices.

Lors du calcul des compressibilités  $\chi(\chi_a, \chi_c, \dots)$  il faut évaluer  $N_l$  et  $N_m$  sachant que chaque liaison est nécessairement associée à un volume ( $r^3$  ou  $r_a \times r_b \times r_c$ ); ainsi le rapport  $dr_a/dV$  dépend de  $N_l$  nombre de distances "liantes" dans la direction  $\mathbf{a}$ . En prenant  $N_m = 4 \times 9 = 36$  volumes actifs par maille, nous considérons les paires  $E$  comme des entités distinctes de  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ; dès lors, chaque entité de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4\text{E}_2$  a son volume et sa compressibilité propres; le volume  $V = N_m \times (r_a \times r_b \times r_c)$  correspond à une juxtaposition rigoureuse de volumes de "liaisons" ( $\text{Me}-\text{O}$ ,  $\text{Sb}-\text{O}$ ,  $\text{Sb}-\text{E}$ ,  $\text{E}-\text{E}$ ), chaque "liaison" pouvant alors jouer un rôle analogue dans la compressibilité de la maille.

Inversement, en postulant  $N_m = 4 \times 7 = 28$  volumes actifs, on impose des liaisons fictives  $\text{E}-\text{O}_1$  (au lieu de  $\text{Sb}-\text{O}_1$ )  $\text{E}-\text{O}_2$ ,  $\text{E}-\text{E}$ , qui ne correspondent pas aux vibrateurs réels de la structure mais qui traduisent de manière indirecte le caractère "incompressible" de l'ion  $\text{Sb}^{\text{III}}$  dont le volume propre est faible comparativement à celui d'un an-

ion. Cette dernière hypothèse n'a pas été retenue car les longueurs moyennes de liaison ( $\langle r \rangle = (V/N_m)^{1/3} = 2,55 \text{ \AA}$ ) ne correspondent pas aux longueurs réelles des liaisons effectives (Tableau 2).

Par contre, avec  $N_m = 36$  on obtient  $\langle r \rangle = (V/N_m)^{1/3} \sim 2,3 \text{ \AA}$  ce qui traduit mieux la réalité.

Quant au calcul de  $N_l$ , on peut éventuellement tenir compte d'interactions dipolaires ( $\text{SbE})-(\text{SbE})$  qui, dans le cas présent, sont supposées inopérantes.

En tout état de cause, le modèle permet l'étude comparative de composés isostructuraux, dans l'attente de mesures directes de compressibilités.

### Références

1. S. STHAL, *Ark. Kemi Miner. Geol. B* **17**, N° 14 (1943).
2. J. R. GAVARRI, G. CALVARIN, ET B. CHARDON, *J. Solid State Chem.* **47**, 132 (1983).
3. J. R. GAVARRI ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **49**, 14 (1983).
4. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON, ET A. ASTROM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
5. A. W. HEWAT ET I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Method* **137**, 463 (1976).
6. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969); Reactor Centrum Nederland Report RCN-104 (1969).
7. A. W. HEWAT, "Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Patterns," *Rapp ILL* 744, 625 (1974).
8. D. DOHY ET J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **49**, 107 (1983).
9. J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **43**, 12 (1982).
10. J. R. GAVARRI, J. R. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **36**, 81 (1981).
11. E. GRÜNEISEN, *Handb. Phys.* **10**, 1 (1926).
12. V. HOVI ET P. MUTIKAINEN, *J. Nonmet.* **1**, 279 (1973); *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A* **6**, 406 (1973).
13. 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).
14. J. R. GAVARRI, P. BOHER, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.*, (1985) sous presse.
15. J. R. GAVARRI, R. CHATER, ET F. GENET, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **21**, 213 (1984).
16. R. CHATER, J. R. GAVARRI, ET F. GENET, Étude par spectroscopie vibrationnelle des oxydes  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ , à paraître. (1986).