

Évolution structurale sous pression de NiSb_2O_4 : Compressibilités anisotropes et ordre magnétique

R. CHATER ET J. R. GAVARRI

U.A. au CNRS n° 453, Université Paris 13 (Villetaneuse) et Ecole Centrale, Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry, France

ET A. W. HEWAT

ILL, Avenue des Martyrs, 156 x 38042 Grenoble Cedex, France

Received March 10, 1986

The structural evolution of NiSb_2O_4 under pressure (4000 atm) and at low temperature has been investigated using neutron diffraction on a polycrystalline sample. The tetragonal cell parameters have been refined at 2, 63, and 240 K and high pressure. The anisotropic compressibility factors obtained at 240 K are $\chi_a = -(1/a) \times da/dp \sim 0.60 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ and $\chi_c = -(1/c) \times dc/dp \sim 0.35 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. These quantities have been compared with those predicted from the compressibility calculation model which is used to fit calculated thermal expansion functions to experimental thermal expansion coefficients. The models and physical assumptions we proposed to evaluate several elastic constants of polycrystalline materials have been shown to approximate well the elastic properties, especially when large single crystals are not available, i.e., when direct analysis is not possible. The magnetic moments at 2 K have been refined at $p = 0$ kbar and $p = 3.6$ kbar. At low pressure, the *C* magnetic mode is confirmed; at high pressure, although this *C* mode is predominant, a small *G* component is observed. The mean magnetic moment is $M = 2.2\mu_B$ at both pressures. © 1987 Academic Press, Inc.

I. Introduction

Les antimonites $\text{MeSb}_2\text{O}_4\text{E}_2$ où $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$, et où *E* désigne une paire d'électrons non liée, ont déjà fait l'objet de multiples études d'évolution structurale par diffraction de rayons X et de neutrons à basse température (1-6). Certains de ces oxydes ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$) présentent un ordre antiferromagnétique que nous avons analysé par diffraction de neutrons; récemment, les propriétés magnétiques de NiSb_2O_4 ont été caractérisées à partir de mesures de chaleur spécifique $C_p(T)$ et de susceptibilité magnétique entre 5 et 300 K

(7); une interprétation en termes d'intégrales d'échange et de super échange a été proposée. Dans le cas de MnSb_2O_4 et FeSb_2O_4 des effets magnétostrictifs ont été clairement mis en évidence à partir des anomalies des fonctions dilatation thermique $\alpha_a(T)$, $\alpha_c(T)$. Afin de mieux comprendre ces anomalies nous avons développé une méthode récemment élaborée au laboratoire, permettant de calculer a priori certaines constantes d'élasticité s_{ij} (Pa^{-1}), certaines constantes de Grüneisen anisotropes et donc de reconstituer les fonctions dilatations $\alpha_a(T)$, $\alpha_c(T)$ "normales" c'est à dire non perturbées par l'ordre magnétique.

La simulation des fonctions dilatation vient d'être améliorée (4, 5) à partir d'un modèle permettant le calcul a priori de compressibilités anisotropes $\chi_a = -(1/a)\partial a/\partial p$, $\chi_c = -(1/c)\partial c/\partial p$, et adapté aux structures quadratiques MeSb₂O₄E₂; ce modèle fait appel aux températures de Debye anisotropes θ_a , θ_c issues de l'interprétation des facteurs d'atténuation thermique anisotrope $B_a(T)$ $B_c(T)$, obtenus par diffraction de neutrons entre 5 et 300 K.

Compte-tenu des approximations inhérentes au modèle et des incertitudes de mesures (5 à 10% sur les grandeurs θ_a θ_c), il était indispensable de contrôler le degré de validité du modèle: des mesures directes de compressibilités anisotropes sous pression hydrostatique et isotrope ont été entreprises.

Nous présentons ici les premières mesures d'évolution structurale sous pression, à diverses températures, relatives au composé NiSb₂O₄ (I). Nous nous étions fixé un double but: (1) mesurer les grandeurs χ_a , χ_c dans le cas de NiSb₂O₄ et donc définir le degré de validité de nos modèles, (2) définir l'influence de la pression sur l'ordre magnétique c'est à dire observer l'évolution des intégrales d'échange lorsque les distances Ni-Ni diminuent.

II. Rappels: Modèle de calcul de compressibilités anisotropes

Le calcul de compressibilité utilise la relation thermodynamique classique valable à pression et température nulles (ou très faibles):

$$\chi_0 = -V \frac{d^2U}{dV^2} \quad \text{avec} \quad \chi_c = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$$

U est l'énergie potentielle du système: elle peut être exprimée à partir de vibreurs indépendants sous la forme $U = \sum_i \frac{1}{2}k_i x_i^2$. D'un point de vue anisotrope, il est nécessaire de décomposer l'énergie potentielle le long des directions a et c de la structure quadratique, avec

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

$$\chi_c^{-1} = V \frac{d^2U_c}{dV^2} = \dots$$

Le calcul appliqué aux structures MeSb₂O₄ nécessite la connaissance de la structure et des liaisons chimiques effectives. Les hypothèses suivantes ont été formulées dans le cas de composés MeSb₂O₄:

(1) À chaque atome est associé un espace tel que $a = N_a r_a$, $b = N_b r_b$, $c = N_c r_c$, $V = N r_a r_b r_c$; $r_a r_b r_c$ est le volume moyen de l'atome "moyen"; on a ainsi supposé que chaque atome est caractérisé par la même anisotropie spatiale.

(2) L'empilement au sein de la maille (abc) est compact. Les "vides" sont supposés inexistantes et les tailles des atomes sont semblables.

(3) Les paires d'électrons non liées peuvent être prises en compte puisqu'elles occupent un volume comparable à celui d'un anion (8, 9); il y a $N_m = 4 \times 9 = 36$ entités volumiques avec $N_m = (N_a)^2 N_c$ et $N_a/N_c = a/c$.

(4) L'énergie potentielle U_a peut être écrite sous la forme condensée:

$$U_a = \frac{1}{2} \times N_{1,a} \times \bar{F}_a \times \langle x^2 \rangle.$$

(5) Tout vibreur peut se décomposer en fractions de vibreurs par projection dans le plan (ab) et le long de l'axe c:

$$\frac{1}{2}FR^2 = \frac{1}{2}F(X^2 + Y^2) + \frac{1}{2}FZ^2$$

$$= \frac{1}{2}\cos^2\phi FR^2 + \frac{1}{2}(1 - \cos^2\phi)FR^2$$

$\cos^2\phi$ désigne la fraction d'énergie relative au plan (ab), le vecteur déplacement \mathbf{R} faisant un angle de ϕ avec ce plan. Dans les structures MeSb₂O₄ nous avons dénombré $N_{1,c} = 32 = \frac{1}{2}(4 \times 16)$ liaisons suivant c; il y a un total N_1 liaisons: on déduit donc $2N_{1,a} = N_1 - N_{1,c}$. N_1 est obtenu en considérant toutes les paires d'atomes liées ou supposées telles.

(6) On suppose que les interactions

SbE---SbE directes sont négligeables [ce qui a été montré récemment (10)].

(7) Décompte des liaisons: si chaque atome était dans un environnement octaédrique on pourrait décompter un nombre de liaisons de $7 \times 3 \times 4 = 84$ (7 atomes, 3 liaisons par atome, 4 unités formulaires). En fait un calcul ne tenant compte que des liaisons effectives nous a permis d'évaluer à 76 la valeur de N_l avec $N_{l,a} = 22$, $N_{l,c} = 32$. Ces valeurs tiennent compte de liaisons chimiques (48) et d'interactions angulaires (28).

Calcul de χ_a et χ_c . On obtient l'expression $\chi_a = V/a^2 \times (N_a)^2/N_{l,a} \times F_a^{-1}$ où $N_{l,a}$ et N_a sont respectivement les nombres de liaisons et d'atomes dans la direction a ; F_a est la constante de force moyenne; elle est obtenue à partir de la température de Debye moyenne θ_a , directement issue des analyses d'évolution structurale entre 2 et 300 K; les grandeurs θ_a et θ_c sont calculées à partir du modèle simple de Debye et des mesures de facteurs d'agitation thermique anisotrope $B_a(T)$ et $B_c(T)$.

On a: $F_{a,c} = 5,910^{-7} \times M(g)^* \times \theta_{a,c}^2(K) \times (C_v^\infty)$ avec C_v^∞ en $J \text{ mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

A partir des expériences de diffraction de neutrons, les températures de Debye θ_a et θ_c ont été évaluées; les compressibilités ont été calculées. A partir de ces résultats il a été possible d'adapter les fonctions α_a et α_c calculées aux fonctions expérimentales. La figure 1 donne les fonctions calculées et observées. Les valeurs des constantes d'élasticité s_{ij} (Pa^{-1}) sont le résultat de la simulation où χ_a et χ_c ont été préalablement modélisées.

III. Partie expérimentale

L'échantillon polycristallin déjà utilisé antérieurement est exempt de traces ferromagnétiques; obtenu en faisant réagir le mélange polycristallin $\text{NiO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$, aucune trace de NiO n'a pu être détectée; seuls de très faibles résidus de Sb_2O_3 (<2%) subsistent.

Les expériences de diffraction de neutrons sous pression ont été exécutées sur le diffractomètre D1A de l'ILL (11). Une cellule d'aluminium fonctionnant sous pression d'hélium et permettant d'atteindre une pression isotrope de 5 kbar, a été mise à notre disposition par C. Vettier. La cellule elle-même est placée à l'intérieur d'un cryostat permettant des études entre 1,5 et 300 K.

La longueur d'onde utilisée est de 1,950 Å. Six diagrammes entre $6^\circ 2\theta$ et $156^\circ 2\theta$ ont été obtenus à $T = 2, 60, \text{ et } 240 \text{ K}$ et aux pressions $p = 0$ d'une part, $p = 3,6, p = 4,5$, et $P = 4,1 \text{ bar}$ d'autre part (voir tableau).

A $T = 2 \text{ K}$ la solidification de l'hélium a induit une baisse de pression effective; nous en avons tenu compte et le résultat du calcul de compressibilité à $p = 3,6 \pm 0,3 \text{ kbar}$ est donné à titre indicatif.

IV. Résultats

L'affinement de chaque diagramme a été réalisé après avoir défini le fond continu

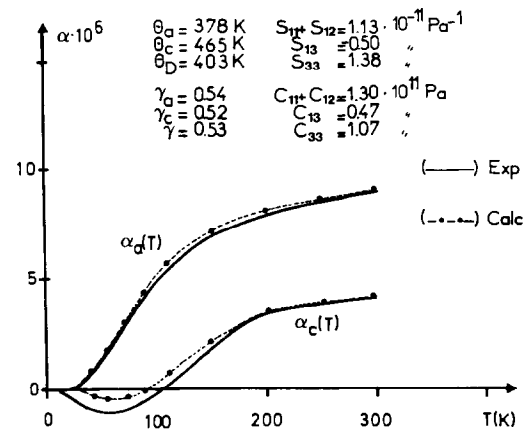


FIG. 1. Fonctions dilatation thermique calculées et expérimentales. Les résultats de simulation sont donnés sur la figure. Les valeurs $\chi_a = s_{11} + s_{12} + s_{13}$ et $\chi_c = s_{33} + 2s_{13}$ ont été fixées après modélisation des compressibilités. $\alpha_a^{\text{calc}} = V^{-1}(3C_a\gamma_a(s_{11} + s_{12}) + 3C_c\gamma_c s_{13})$. $\alpha_c^{\text{calc}} = V^{-1}(3C_a\gamma_a(2s_{13}) + 3C_c\gamma_c s_{33})$.

(perturbé par la présence de diffusion due à l'hélium sous pression) et après avoir éliminé les zones parasites (raies de la cellule d'aluminium). Le programme Rietveld déjà utilisé lors des précédentes études d'évolutions structurales (12, 13) a été mis à contribution afin d'analyser la variation des paramètres de maille, la distorsion orthorhombique de la maille (effet couramment observé dans cette famille d'isomorphes et lié principalement aux conditions de synthèse et de cristallisation des échantillons), l'évolution des coordonnées atomiques et éventuellement, celle du moment magnétique et de l'ordre magnétique.

Le groupe spatial moyen est le groupe $P4_2/mbc$; le sous groupe orthorhombique $Pbam$ a été utilisé à chaque température.

Aucune distorsion supplémentaire liée à l'ordre magnétique à $T < T_N$ n'a pu être détectée. Les positions atomiques sont Ni(d): $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$; Sb^{III}(h): $x, y, 0$; O₁(g): $x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$; O₂(h): $x, y, 0$.

Le mode magnétique observé à $p = 0$ est le mode C pur (compte-tenu de nos données) $C = S_1 (0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}) + S_2 (0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}) - S_3 (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}) - S_4 (\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4})$. A $T = 2$ K et $p = 3,6$ kbar, il a été possible d'interpréter les résultats en mettant en jeu un nouveau mode $G = S_1 - S_2 - S_3 + S_4$.

Afin de conserver à $p = 0$ la symétrie quadratique une composante M_Z a été affinée dans le mode C ; à $p = 3,6$ une compo-

sante M_X a été affinée dans le mode G alors que la composante M_Z reste liée au mode C .

Le Tableau 1 rassemble les principaux résultats: la pression $p = 0$ correspond à une expérience sous pression atmosphérique.

Les résultats reportés dans ce tableau sont issus d'affinements effectués en tenant compte de l'ensemble des données entre $6^\circ\theta$ et $156^\circ 2\theta$. Afin de vérifier l'absence de décalages accidentels et systématiques de l'ensemble des diagrammes, de multiples essais ont été réalisés à partir de fractions de ces diagrammes. Quelle que soit la fonction d'appareillage (dépendant du domaine angulaire d'étude) les variations $\Delta a/\Delta p$ restent inchangées, ce qui assure une bonne fiabilité des résultats.

Compressibilité

Les compressibilités anisotropes de NiSb₂O₄ à 2, 60, et 240 K ont été calculées et sont reportées dans le Tableau 2. On a $\chi_0 = -(1/V)\Delta V/\Delta p$, $\chi_a = -(1/a)\Delta a/\Delta p$, et $\chi_c = -(1/c)\Delta c/\Delta p$ ($\Delta p > 0$); χ est exprimé en Pa⁻¹.

Ces compressibilités anisotropes expérimentales χ_{exp} sont en fait des valeurs à pression non nulle. Elles peuvent toutefois dans un premier temps, être comparées aux valeurs modélisées (χ_{calc}).

Compte-tenu des diverses incertitudes expérimentales on a donc à $T = 240$ K:

TABLEAU I
ÉCARTS TYPES ENTRE PARENTHÈSES

	p (kbar)					
	0	0	0	$3,6 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$
$T(K)$	2	60	240	2	60	240
$a(\text{Å})$	8,3547(7)	8,3546(11)	8,3688(8)	8,3379(7)	8,3323(8)	8,3483(7)
$c(\text{Å})$	5,8999(3)	5,8982(5)	5,9052(3)	5,8919(3)	5,8897(4)	5,8969(3)
$V(\text{Å}^3)$	411,82	411,69	413,58	409,61	408,91	410,98
$M_Z(C)(\mu_B)$	2,2(0,2)			2,0(0,06)		
$M_X(G)(\mu_B)$				1,2(0,2)		
$ M (\mu_B)$	2,2(0,2)			2,3(0,2)		

TABLEAU 2

$T(K)$	$\chi_a^{\text{exp}} \times 10^{11}$	$\chi_a^{\text{calc}} \times 10^{11}$	$\chi_c^{\text{exp}} \times 10^{11}$	$\chi_c^{\text{calc}} \times 10^{11}$	$\chi_0^{\text{exp}} \times 10^{11}$	$\chi_0^{\text{calc}} \times 10^{11}$
2	0,56 ^a		0,37 ^a		1,48 ± 0,2 ^a	
63	0,59	0,63	0,32	0,38	1,50 ± 0,1	1,64
240	0,60	0,63	0,35	0,38	1,54 ± 0,1	1,64

^a Valeur corrigée et moins précise.

$\chi_0^{\text{exp}} = (1,54 \pm 0,10) \times 10^{-11}$ et χ_0^{calc} (modèle) = $(1,64 \pm 0,2) \times 10^{-11}$. L'erreur de $\pm 0,2$ sur la valeur χ_0^{calc} modélisée résulte principalement de l'incertitude sur les températures de Debye anisotropes obtenues expérimentalement entre 5 et 300 K à partir des données de diffraction neutronique.

Il y a donc un accord déjà très satisfaisant entre valeurs modélisées et valeurs expérimentales de compressibilités anisotropes χ_a et χ_c . Les valeurs expérimentales sont en fait plus faibles; ce décalage peut avoir deux causes.

D'une part les valeurs de χ observées correspondent à des mesures à pression relativement élevée ($p \sim 3-4$ kbar): or le modèle n'est valable qu'à $p = 0$. D'autre part, dans le modèle, le nombre de liaisons effectives N_1 joue un rôle important: en négligeant les interactions Sb-Sb nous avons minoré N_1 : les valeurs calculées des χ_a et χ_c s'en trouvent donc majorées.

Moment magnétique

A $p = 0$ et $T = 2$ K, le mode magnétique déterminé antérieurement est bien le mode C. Aucune autre composante n'a pu être détectée. Le moment moyen vaut $M = 2,2 \pm 0,4\mu_B$. Cette valeur confirme les résultats antérieurs (3, 7).

A $p = 3,6$ kbar et $T = 2$ K, l'intensité de la raie (100) diminue et une autre composante est détectée grâce à l'apparition d'une très faible raie (101); en attribuant au mode G cette double évolution, nous avons affiné une composante $M_Z(C) = 2,0\mu_B$ (plus faible qu'à $p = 0$) et une composante arbitraire

$M_X(G) = 1,2\mu_B$, le moment total restant inchangé.

Cette apparition du mode G est directement attribuable à l'augmentation en valeur absolue de l'interaction d'échange J_1 entre Ni^{2+} proches voisins le long des chaînes d'octaèdres caractéristiques de la structure (Fig. 2).

Rappelons que, dans une description simplifiée des hamiltoniens H , les modes C et G sont ainsi caractérisés

$$H(C) = -2s(s+1)[2J_1 - 4J_2 - 8J_3]$$

$$H(G) = -2s(s+1)[-2J_1 - 4J_2 + 8J_3]$$

avec $J_1^{++} < 0$ dans le cas de NiSb_2O_4 à $p = 0$ (7). A $p > 0$ si la valeur de J_1 augmente en valeur absolue tout en restant négative, $H(C)$ diminue en valeur absolue, alors que $H(G)$ augmente en valeur absolue: plus précisément le mode G devient partiellement stable, contrairement au mode C qui a tendance à se déstabiliser. On peut alors expliquer la "diminution" de $M_Z(C)$ alors que

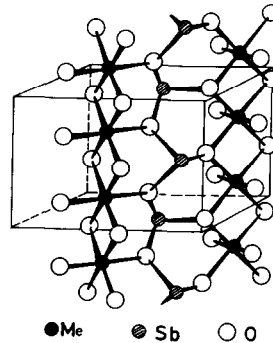


FIG. 2. Structure quadratique de NiSb_2O_4 .

$M_X(G)$ augmente. Une telle interprétation ne contredit pas l'interprétation donnée précédemment des interactions magnétiques dans NiSb₂O₄ (7).

V. Conclusion

Nous avons pour la première fois vérifié la validité de notre modèle de calcul des compressibilités anisotropes.

Les valeurs expérimentales des compressibilités χ_a et χ_c trouvées pour NiSb₂O₄ sont en excellent accord avec le modèle proposé.

Notre méthode de calcul indirect permet donc de prévoir les valeurs des constantes élastiques s_{ij} (voir figure) à partir de matériaux étudiés *uniquement* sous leur forme polycristalline.

Remerciements

Nous tenons à remercier C. Vettier qui a mis à notre disposition le système de mise sous pression à l'ILL.

Bibliographie

1. J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **43**, 12 (1982).
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. R. CHATER ET J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **59**, 123 (1985).
5. R. CHATER, J. R. GAVARRI, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **60**, 78 (1985).
6. J. R. GAVARRI, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. 2* **292**, 895 (1981).
7. R. CHATER, K. CHHOR, J. R. GAVARRI, ET C. POMMIER, *Mat. Res. Bull.* **20**, 1427 (1985) and **21**, 703 (1986).
8. ST. ANDERSON ET A. ASTROM, "Solid State Chemistry, Proceedings 5th MAT Research Symposium," 1972.
9. J. GALY, G. MEUNIER, ST ANDERSON, ET A. ASTRON, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
10. R. CHATER, J. R. GAVARRI, ET F. GENET, *J. Solid State Chem.* **63**, 295 (1986); R. CHATER, Thèse de l'université Paris 6 (1986).
11. A. W. HEWAT ET I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 463 (1976).
12. H. W. RIETVELD, *Acta Crystallog.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Crystallog.* **2**, 65 (1969).
13. A. W. HEWAT, "Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Patterns," Rapport ILL 74H625, 1974.