

## Composés Isomorphes $MeX_2O_4$ : Dilatation thermique anisotrope et ordre magnétique dans $MnSb_2O_4$

J. R. GAVARRI, G. CALVARIN, ET B. CHARDON\*

*Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, E.R.A. au C.N.R.S. N° 456, Ecole Centrale des Arts et Manufactures et Université Paris XIII, 92290 Châtenay-Malabry*

Received August 4, 1982; in revised form November 17, 1982

Using X-ray diffraction data, the anisotropic thermal expansion coefficients  $\alpha_a$  and  $\alpha_c$  of two isomorphous compounds  $MnSb_2O_4$  and  $NiSb_2O_4$  are linked to the anisotropic elastic constants of these tetragonal structures and compared to the  $ZnSb_2O_4$ ,  $SnPb_2O_4$  thermal expansion coefficients. The anomalous thermal expansion observed for  $MnSb_2O_4$  in the 6–115 K range (maximum of  $\alpha_c$  at 70 K) is related to the ordering of  $Mn^{2+}$  ion magnetic moments. Using neutron diffraction, two kinds of antiferromagnetic order are observed for  $MnSb_2O_4$  and  $NiSb_2O_4$ . At 6 K the value of the resultant moment is approximately  $1.8 \mu_B$  for  $NiSb_2O_4$  and  $3.8 \mu_B$  for  $MnSb_2O_4$ . A critical temperature of  $T_c = 115$  K is proposed for  $MnSb_2O_4$  based on the use of X-ray diffraction data alone.

A partir de données de diffraction de rayons X, les valeurs des coefficients de dilatation thermique anisotropes ( $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ ) de deux composés isomorphes  $MnSb_2O_4$  et  $NiSb_2O_4$  sont discutées en relation avec l'élasticité anisotrope des structures quadratiques isomorphes de  $ZnSb_2O_4$  et  $SnPb_2O_4$ . L'anomalie de dilatation observée entre 6 et 115 K pour  $MnSb_2O_4$ , avec un maximum pour  $\alpha_c$  à 70 K, est reliée à l'ordre des moments magnétiques des ions  $Mn^{2+}$ . Par diffraction de neutrons, l'existence de deux types distincts d'ordre antiferromagnétique est mise en évidence dans ces deux composés isomorphes; à 6 K le moment résultant vaut environ  $1,8 \mu_B$  pour  $NiSb_2O_4$  et environ  $3,8 \mu_B$  pour  $MnSb_2O_4$ . Une température critique  $T_c = (115 \pm 10)$  K est proposée pour  $MnSb_2O_4$  à partir des seules observations faites par diffraction de rayons X.

### I. Introduction

A partir de données structurales obtenues par diffraction de rayons X et de neutrons, nous avons explicité lors de l'étude des composés isomorphes  $MeX_2O_4$  ( $Pb_3O_4$ ,  $SnPb_2O_4$ ,  $ZnSb_2O_4$ ,  $NiSb_2O_4$ ) de multiples corrélations entre paramètres structuraux (1–6). Ainsi que nous l'avons déjà développé (6), les études d'évolution structurale en fonction de la température réalisées sur

des composés polycristallins permettent, dans certains cas, de déterminer de manière indirecte les températures de Debye anisotropes, certaines constantes élastiques  $S_{ij}$ , le coefficient de compressibilité isotrope  $\chi$ , les constantes de Gruneisen  $\gamma$  (7).

Parmi tous les composés  $MeX_2O_4$  étudiés et préparés au Laboratoire à la suite de Sven Ståhl (8), certains de ces oxydes sont susceptibles de présenter des propriétés magnétiques intéressantes, analogues à celles observées pour  $FeSb_2O_4$  (9, 10), composé pour lequel Gonzalo *et al.* (10) ont

\* C.E.A., DPHG, 91191 GIF s/Yvette Cedex.

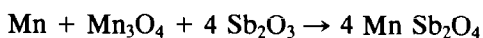
proposé un ordre antiferromagnétique probable entre 4 et 77 K.

Nous présentons ici les premières corrélations établies entre ordre magnétique et dilatation thermique (11) dans le composé isomorphe  $MnSb_2O_4$ ; nous comparons en outre le comportement structural de ce composé à celui observé pour  $NiSb_2O_4$  qui est lui aussi magnétiquement ordonné à basse température; puis nous comparons ces évolutions structurales à celles des composés isomorphes  $ZnSb_2O_4$  et  $SnPb_2O_4$ . Rappelons que les composés  $MeX_2O_4$  admettent une description structurale moyenne à partir du groupe spatial  $P4_2/mbc$ , que certains d'entre eux ont un réseau légèrement distordu par la présence de défauts cristallins ( $Pb_3O_4$ ,  $SnPb_2O_4$ ) et que  $Pb_3O_4$  (1) présente une transition de phase quadratique  $\rightarrow$  orthorhombique d'origine ferroélastique à 170 K.

## II. Définition des composés

Les composés  $MeX_2O_4$  étudiés sont obtenus sous forme polycristalline par chauffage sous atmosphère d'azote d'un mélange de poudres préalablement compacté, les températures étant situées suivant les composés, entre 480 et 600°C (8).

Alors que sous flux d'azote la réaction:  $NiO + Sb_2O_3 \rightarrow NiSb_2O_4$  est rapide (trois à quatre jours) et nécessite peu de recuit pour éliminer la plupart des produits résiduels ( $Sb_2O_3$ ), la synthèse



est réalisée en ampoule scellée sous vide à 500°C environ et après broyage et compactage du mélange. Diverses températures (480–550°C) et divers temps de chauffage ont été mis en oeuvre. La meilleure préparation a été obtenue après deux cycles de chauffage (huit jours et onze jours) à 475°C<sup>1</sup>: un produit vert clair est obtenu (la

<sup>1</sup> Au delà de 520°C il y aurait apparition de  $MnSb_2O_6$ .

couleur variant suivant les temps de recuit). Une analyse préliminaire par diffraction de rayons X permet de définir un matériau  $MnSb_2O_4$  polycristallin comportant une proportion faible de  $Sb_2O_3$  et pour une moindre part de résidus Mn,  $Mn_3O_4$ , dans une proportion de 10% environ au maximum pour l'ensemble des résidus (%  $Mn_3O_4 < 2$ ).<sup>2</sup>

Le composé  $MnSb_2O_4$  ainsi obtenu est très bien cristallisé: les raies de diffraction ( $hkl$ ) sont fines, les élargissements relatifs à la distorsion "orthorhombique" du réseau quadratique sont très faibles, comparables à ceux observés dans d'autres isomorphes (largeur à mi-hauteur:  $4/100^\circ\theta$  à  $20^\circ\theta$  environ). Ces élargissements dépendent essentiellement de l'histoire du produit (voir (1, 2, 6)).

## III. Etude de $MnSb_2O_4$ par diffraction de rayons X

Diverses mesures par diffraction de rayons X ont été entreprises au Laboratoire dans le domaine 5–300 K. L'appareillage de diffraction utilisé (12) est constitué d'un goniomètre prototype de haute précision angulaire associé à une anticathode tournante de cuivre ayant une puissance maximale de 12 kW. Les caractéristiques de cet appareillage ont déjà été largement détaillées ou résumées dans diverses publications du laboratoire.

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  sont indiquées dans le Tableau I, ainsi que la liste des raies ( $hkl$ ) utilisées dans l'affinement. Les valeurs (1) reportées dans ce tableau et représentées sur les Figs. 1a–c correspondent à un échantillon ayant une histoire thermique différente: les valeurs absolues des paramètres  $a$  et  $c$  à 150 et 220 K sont peu décalées (moins de  $1.10^{-3}$  Å) par

<sup>2</sup> L'analyse microscopique révèle la présence, dans le produit synthétisé, de petits amas bruns isolés et peu nombreux.

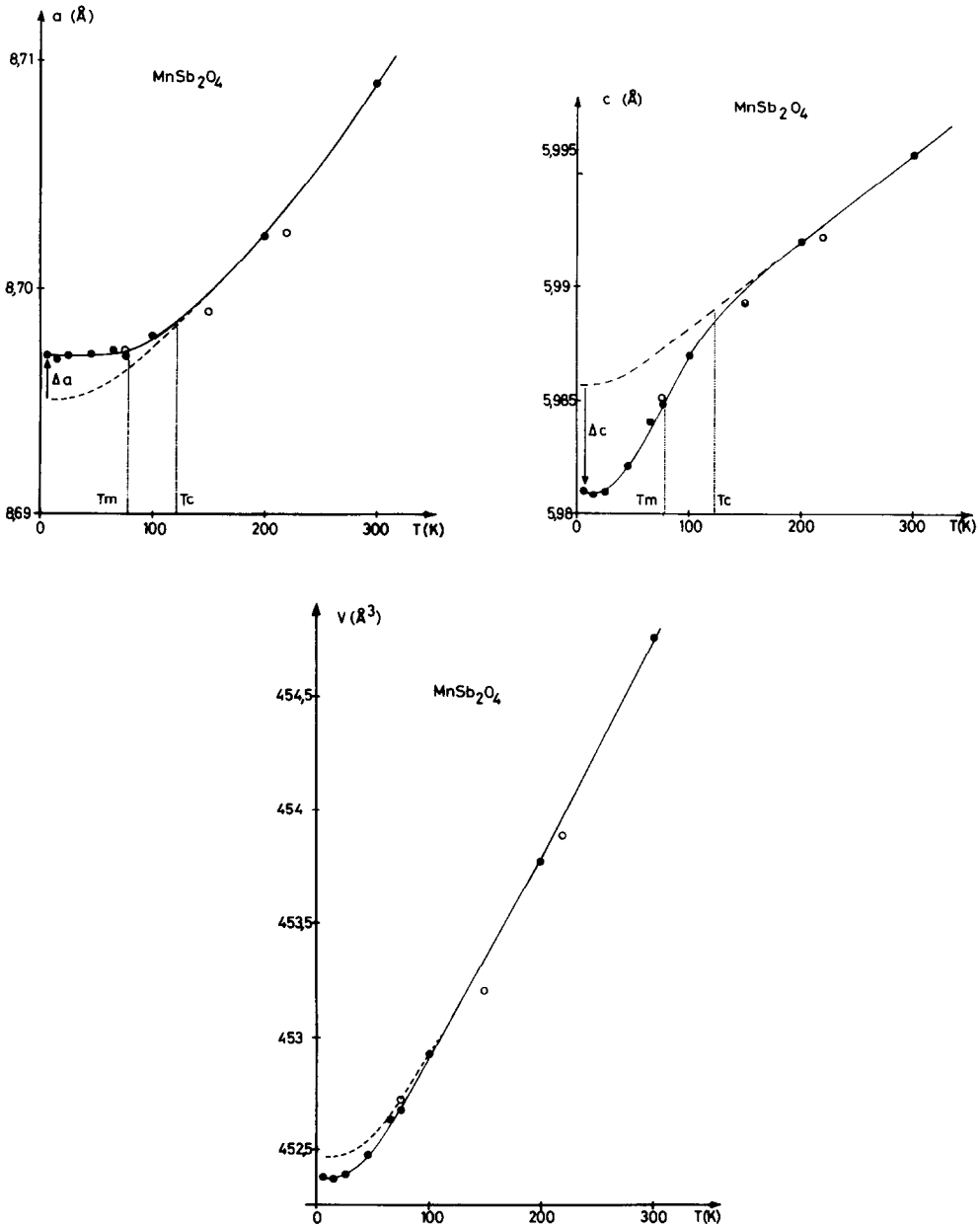


FIG. 1a-1c. Variations des paramètres  $a$ ,  $c$  et du volume  $V$  de la maille quadratique de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ . (---): lois de variations extrapolées selon le modèle de Debye ( $\Theta_a = 350$  K;  $\Theta_c = 400$  K;  $\gamma_a = \gamma_c = 0,4$ ;  $S_{11} + S_{12} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ;  $S_{13} = -0,410 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ;  $S_{33} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ).

rapport aux lois de variation  $a(T)$  et  $c(T)$ . La précision ainsi obtenue est caractéristique de l'appareillage utilisé, d'autant plus

que les raies ( $hkl$ ) utilisées sont situées dans un domaine angulaire ( $2\theta < 90^\circ$ ) où la précision obtenue sur les paramètres cris-

TABLEAU I  
VALEURS AFFINEES DES PARAMETRES  $a$  ET  $c$  DE  
 $MnSb_2O_4$  ENTRE 6 ET 300 K<sup>a</sup>

$T$ (K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
6	8.69696	5.98100	452.386
15	8.69679	5.98084	452.356
25	8.69702	5.98096	452.388
35	8.69761	5.98173	452.509
45	8.69695	5.98207	452.466
65	8.69720	5.98413	452.648
65	8.69697	5.98402	452.616
77	8.69695	5.98485	452.676
77(I)	8.69729	5.98516	452.735
100	8.69788	5.98695	452.931
150(I)	8.69886	5.98925	453.208
200	8.70237	5.99206	453.787
220(I)	8.70244	5.99226	453.809
300	8.70896	5.99588	454.763
Ecarts-types:	0.00025 (Å)	0.00024 (Å)	0.032 (Å <sup>3</sup> )
Ecart-type pondéré sur les angles $\theta$ : $\bar{\sigma} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\theta$			
Ecarts-types (I) 0.00034 (Å)	0.00031 (Å)	0.042 (Å <sup>3</sup> )	
Ecart-type pondéré sur les angles $\theta$ : $\bar{\sigma} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\theta$			

<sup>a</sup> Les mesures (I) sont indépendantes et moins précises; l'histoire de l'échantillon (I) est différente. Raies ( $hkl$ ) utilisées: (211) (220) (002) (310) (112) (202) (411) (213) (402) (332) (004) (530) (512) (600) (413) (541).

tallins n'est pas optimale a priori. On remarque ainsi des écarts-types significatifs de 2 à 3  $10^{-4}$  Å pour les paramètres  $a$  et  $c$ .

#### IV. Anomalies de dilatation thermique

Les figures 1a–c représentent les lois de variations expérimentales des paramètres  $a$  et  $c$  et du volume  $V$  de  $MnSb_2O_4$  entre 6 et 300 K. L'analyse des grandeurs dérivées obtenues à partir des courbes lissées  $a(T)$ ,  $c(T)$ , et  $V(T)$  révèle plusieurs faits caractéristiques.

(1) Le coefficient  $\alpha_c$  de dilatation thermique ( $\alpha_c = 1/c \cdot dc/dT$ ) présente un maximum situé à  $T = 70$  K avec une valeur  $\alpha_c(T_m) = (15 \pm 3)10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

(2) Une anomalie de dilatation thermique de moindre importance se manifeste pour le coefficient  $\alpha_a = 1/a \cdot da/dT$  entre 6 et 100 K (avec une valeur quasi nulle de  $\alpha_a$  dans ce domaine).

(3) Une très faible anomalie est observée sur la dilatation volumique  $\alpha_V = 1/V \cdot dV/dT$ ;

à 6 K on peut évaluer un écart  $\Delta V/V$  de l'ordre de  $(3 \pm 1)10^{-4}$  entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées selon le modèle de Debye en utilisant une température de Debye  $\Theta_D$  comparable à celle observée dans les autres isomorphes (400 K) (voir Annexe 1).

(4) Le début de l'anomalie de dilatation thermique se situerait à  $T_c = 115 \pm 10$  K (voir Fig. 1).

Rappelons que les coefficients  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  sont reliés aux grandeurs élastiques ( $s_{ij}$ ) et thermodynamiques ( $\gamma_a$ ,  $\gamma_c$ ,  $\Theta_a$ ,  $\Theta_c$ ) selon les relations déjà développées antérieurement (7, 6, 15):

$$\alpha_a(T) = (s_{11} + s_{12}) \cdot q_a(T) + s_{13} \cdot q_c(T) \quad (1)$$

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

Les fonctions  $q_i(T)$  sont telles que  $q_i = 3 \cdot V^{-1} \cdot C(\Theta_i)$ ;  $\gamma_i = - (d \log \Theta_i / d \log V)$ ;  $C(\Theta_i)$  est la fonction chaleur spécifique, exprimée ici en J/mole/K (cf. Annexe).

Ainsi, toute anomalie directionnelle (le long de l'axe  $c$  dans le cas de  $MnSb_2O_4$ ) portant sur une caractéristique thermoélastique (par exemple  $s_{33} \times q_c(T)$ ) se traduit dans les autres directions de l'espace par une anomalie compensatrice (composante  $s_{13} \times q_c(T)$ ) dans l'expression de  $\alpha_a(T)$ .

Comme pour les isomorphes  $MeX_2O_4$  (6) étudiés antérieurement, on a la relation expérimentale approchée:  $s_{33} \approx -3 s_{13}$ . On en déduit une compensation  $\Delta\alpha_a$  telle que:  $\Delta\alpha_a = \Delta(s_{13}q_c) = -1/3 \Delta(s_{33}q_c) = -1/3 \Delta(\alpha_c)$ .

Connaissant les valeurs  $\alpha_a^*$ ,  $\alpha_c^*$  extrapolées selon le modèle de Debye, on obtient à 70 K un ordre de grandeur  $\Delta(\alpha_c)^{\text{exp}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ce qui donne  $\Delta(\alpha_a) = -4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . A  $T = 70$  K, la valeur normale  $\alpha_a^*$  est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; la valeur  $\alpha_a$  résultante vaut donc  $\alpha_a^* + \Delta\alpha_a = -1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ; compte-tenu des incertitudes de mesures, la valeur quasiment nulle observée pour  $\alpha_a$  est donc bien interprétée.

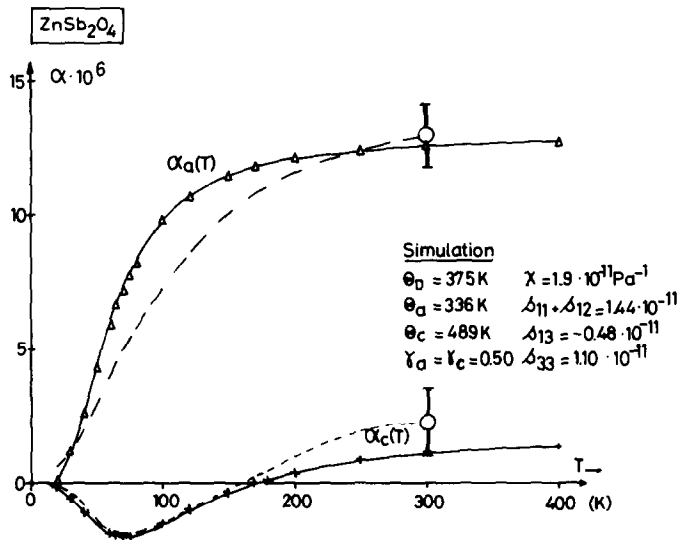
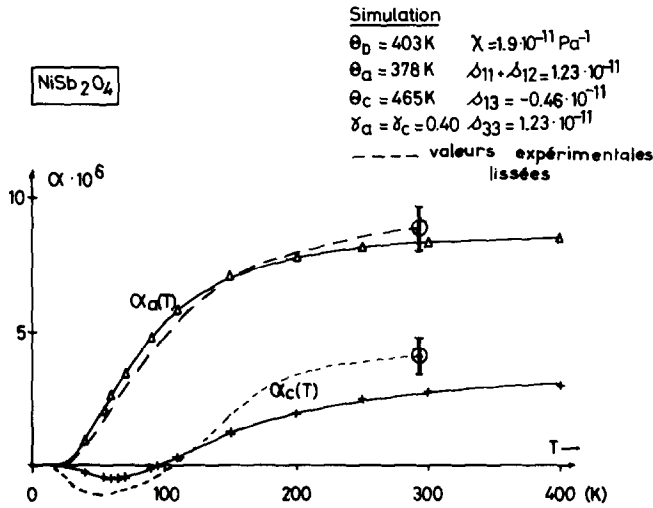


FIG. 2. Comparaison des graphes expérimentaux lissés  $\alpha_a$  (—) et  $\alpha_c$  (---) et des graphes simulés  $\alpha_a(T)$  (- Δ -) et  $\alpha_c(T)$  (- + -) correspondant à NiSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. On remarque que l'anisotropie de dilatation thermique est aussi caractérisée par des valeurs négatives de  $\alpha_c$  à basse température, justifiées par le calcul ( $\alpha_c(T)$ ).

FIG. 3. Comparaison des graphes expérimentaux lissés  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  et des graphes simulés  $\alpha_a(T)$  et  $\alpha_c(T)$  correspondant au composé non magnétique ZnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. On remarque la forte anisotropie de dilatation avec des valeurs négatives de  $\alpha_c(T)$  à basse température.

L'anomalie sur le paramètre  $c$  se traduit bien par une anomalie sur  $a$  dans le cas de MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En outre on peut calculer l'écart  $\Delta V/V = 2 \Delta a/a + \Delta c/c$ . On trouve une valeur de

$3,7 \cdot 10^{-4}$  qui correspond bien au faible écart directement observé sur la Fig. 1c ( $3 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ ).

Aux anomalies de dilatation thermique observées pour MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il n'a pas été

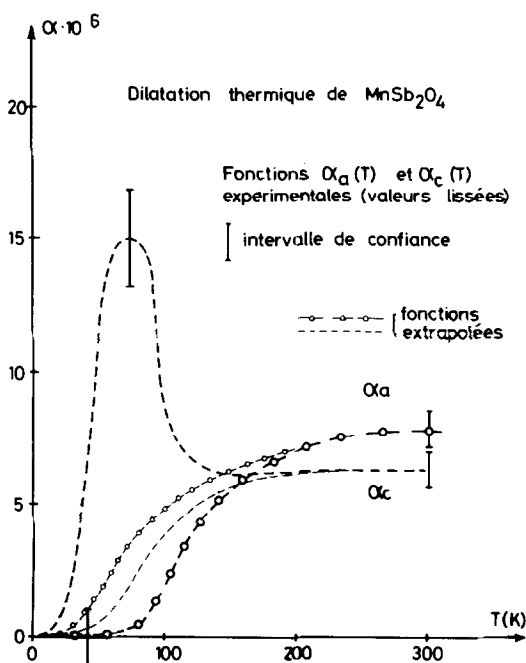
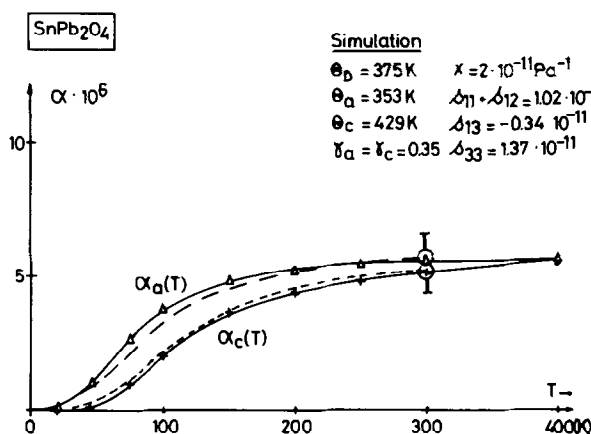


FIG. 4. Comparaison des graphes expérimentaux lissés  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  et des graphes simulés  $\alpha_a(T)$  et  $\alpha_c(T)$  correspondant au composé isomorphe  $SnPb_2O_4$  (dilatation isotrope).

FIG. 5. Dilatation thermique de  $MnSb_2O_4$ : Fonctions  $\alpha_a(-0-0-)$  et  $\alpha_c(- - -)$  expérimentales (lissées) et fonctions extrapolées selon le modèle de Debye: allure générale.

possible d'associer un abaissement de la symétrie (groupe quadratique  $P4_2/mbc$ ) à basse température: aucun élargissement de raies en fonction de la température n'a été observé.

Cette dilatation thermique anormale est

très différente de celle observée lors de l'étude de  $NiSb_2O_4$  (3, 6) entre 5 et 300 K (voir Annexe 2). La Fig. 2 donne le graphe expérimental (ligne pointillée) lissé obtenu en cumulant les données antérieures (3, 6) par diffraction de neutrons, et des données ob-

tenues par diffraction de rayons X (14) au laboratoire, pour les grandeurs  $\alpha_a(T)$  et  $\alpha_c(T)$  de ce composé à basse température (5–300 K). L'incertitude sur  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  est indiquée sur la figure. Ce graphe expérimental lissé est superposé à des valeurs ( $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ ) calculées à partir d'une simulation sur ordinateur utilisant des résultats antérieurs (6).

Les valeurs numériques sont indiquées sur la Fig. 2. On constate donc que les valeurs expérimentales négatives observées pour le coefficient de dilatation  $\alpha_c$  de  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  entre 5 et 150 K sont conditionnées essentiellement par la rigidité anisotrope de ce composé avec  $\alpha_a$  supérieur à  $\alpha_c$  à 300 K.

#### Composés de référence non-magnétiques

Cette anisotropie est à rapprocher de celle observée pour le composé isomorphe  $\text{ZnSb}_2\text{O}_4$  (6) dont l'évolution structurale complète a été définie par diffraction de neutrons et de rayons X entre 5 et 300 K. Nous avons précédemment pu définir les diverses grandeurs thermoélastiques relatives à ce composé (6); une simulation utilisant le modèle de Debye a permis d'obtenir un bon accord entre graphes  $\alpha_a(T)$   $\alpha_c(T)$  calculés et les graphes expérimentaux lissés correspondants. La Fig. 3 donne ces divers graphes en indiquant les diverses grandeurs physiques utilisées pour la simulation. De faibles distinctions entre ces grandeurs suffisent à expliquer les anisotropies plus ou moins importantes suivant les ions engagés (formule  $\text{MeX}_2\text{O}_4$ ).

Une autre simulation est donnée sur la Fig. 4 pour le composé  $\text{SnPb}_2\text{O}_4$  dont la dilatation thermique est isotrope à basse température (2, 6).

D'un composé à l'autre, les grandeurs  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ ,  $\Theta_a$ , et  $\Theta_c$ , les constantes élastiques  $s_{ij}$ , sont toutes du même ordre de grandeur.

Par conséquent on ne peut définir d'anomalie de dilatation pour  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ , alors que pour  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ , les fonctions  $\alpha_a(T)$  et  $\alpha_c(T)$

ne peuvent être simulées à l'aide d'un seul jeu de ces grandeurs thermoélastiques. La Fig. 5 indique l'allure des fonctions  $\alpha_a(T)$  et  $\alpha_c(T)$  expérimentales (lissées) pour  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ .

Afin de préciser l'origine de l'anomalie de dilatation thermique de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ , une série d'expériences de diffraction de neutrons a été réalisée à l'Institut Laue Langevin.

#### V. Ordre Magnétique dans $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ et $\text{NiSb}_2\text{O}_4$

Les composés  $\text{MeX}_2\text{O}_4$  présentent une structure moyenne de symétrie quadratique  $P4_2/mbc D_{4h}^{13}$ . Les atomes sont dans les positions particulières suivantes:

Me( $\text{Pb}^{\text{IV}}$ , $\text{Sn}^{\text{IV}}$ , $\text{Mn}^{\text{II}}$ , $\text{Ni}^{\text{II}}$ )	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ site (d)
X( $\text{Pb}^{\text{II}}$ , $\text{Sb}^{\text{III}}$ )	$(x_1, y_1, 0)$ site (h)
O <sub>1</sub>	$(x_2, \frac{1}{2} + x_2, \frac{1}{2})$ site (g)
O <sub>2</sub>	$(x_3, y_3, 0)$ site (h)

Lors de l'étude de  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ , les auteurs (10) ont proposé un ordre magnétique probable pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  au-dessous de 77 K, sans pouvoir définir avec certitude toutes les composantes des moments **M**. Un groupe spatial associé à la structure magnétique,  $Pmc2_1$ , est proposé, avec une maille orthorhombique telle que  $a' = c$ ,  $b' = a$ ,  $c' = b$  où  $a$ ,  $b$ , et  $c$  sont les côtés de la maille quadratique ( $P4_2/mbc$ ). Les auteurs précisent qu'aucune distorsion de réseau imputable au magnétisme (striction d'échange (11)) n'est observable pour ce composé. L'ordre des spins serait non colinéaire et consisterait en une combinaison de trois modes antiferromagnétiques ( $A_x G_y C_z$ ), le mode principal étant le mode A (composante orthogonale à l'axe  $c$  quaternaire), le moment résultant valant approximativement  $3,8 \mu_B$  à 4,2 K.

Quatre diagrammes de diffraction à quatre températures (6, 44, 95, et 135 K) ont donc été enregistrés pour  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  et trois

pour  $NiSb_2O_4$  (5, 44, et 95 K). L'appareillage à haute résolution  $D1A$  a été sollicité (16): le domaine angulaire a été limité à  $66^\circ 2\theta$ , la longueur d'onde étant de 1,384 Å. A 6 K des raies nouvelles apparaissent pour chacun de ces composés: le groupe spatial nucléaire étant  $P4_2/mbc$ , les conditions générales d'existence des raies sont  $(h0l) h = 2n$  et  $(hhl) l = 2n$ . Dans  $MnSb_2O_4$ , des raies fortes (001) et (201) apparaissent ou se renforcent à 6 K: leur intensité diminue à 44 K et s'annule à partir de 95 K. Dans  $NiSb_2O_4$ , les raies (100) et (210) sont clairement observables à 6 K et disparaissent à partir de 44 K.

Dans chaque cas, les diagrammes-différences (soustraction de diagrammes à des températures différentes) ont montré que les nouveaux pics sont peu nombreux et essentiellement observables aux petits angles  $2\theta$ . D'autre part lorsque la température augmente le fond continu aux petits angles s'élève de manière importante. Ces diverses constatations sont directement liées à l'existence de moments magnétiques ordonnés d'une part et à leur désordre progressif lorsque la température augmente d'autre part.

$MnSb_2O_4$ . Un affinement du profil de diffraction selon la méthode Rietveld (17, 18), déjà décrite et utilisée antérieurement (1-6), a été réalisé. Les paramètres calculés sont d'une part ceux liés au profil de diffraction, les côtés  $a$  et  $c$  de la maille, le moment magnétique  $\mathbf{M}$  ( $M_x$  0 0) dont la direction est choisie a priori afin de rendre compte de la disparition du vecteur glissement  $(0\ 0\ \frac{1}{2})$  pour les ions magnétiques  $Mn^{2+}$ . Les coordonnées atomiques ne sont affinées qu'en fin de calculs. Comme pour  $FeSb_2O_4$  (10), d'autres dispositions colinéaires ( $A_x$ ) de même type restent possibles. Les valeurs observées des composantes  $M_x$  des moments des ions  $Mn^{2+}$  ( $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$ ) varient de  $M_x = 3,8\ \mu_B$  à 6 K, à  $M_x = 2,45\ \mu_B$  à 44 K pour s'annuler à  $T = 95$  K. Les facteurs de véracité sont de l'ordre 20% pour les struc-

tures nucléaires et magnétiques.<sup>3</sup> Le mode magnétique  $A_x$  ainsi défini est tel que  $A = S_1(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}) - S_2(0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}) + S_3(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}) - S_4(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4})$  pour reprendre les notations des auteurs (10), où  $S$  désigne le spin associé au site dont les coordonnées sont indiquées entre parenthèses.

$NiSb_2O_4$ . La structure nucléaire de ce composé étant bien connue (6), l'affinement a consisté essentiellement à définir les moments magnétiques des ions  $Ni^{2+}$ . Afin de rendre compte de la disparition du vecteur glissement  $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$ , une direction particulière est choisie pour chaque moment  $\mathbf{M}$  ( $0\ 0\ M_z$ ) ( $\mu_B$ ). Le mode magnétique convenable est le mode  $C_z$  pour reprendre les notations (10):  $C_z = S_1(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}) + S_2(0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}) - S_3(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}) - S_4(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4})$ .

Avec un facteur  $R_m = 15\%$  pour la structure magnétique,<sup>3</sup> l'ion  $Ni^{2+}$  ( $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$ ) a une composante  $M_z = 1,8\ \mu_B$  à  $T = 6$  K et cette composante n'est pas mesurable à  $T = 44$  K.

Le Tableau II rassemble les principales valeurs observées et calculées des intensités des raies ( $hkl$ ) pour chacun de ces deux composés, aux températures où se manifeste l'ordre magnétique. La Fig. 6 résume une disposition possible des moments magnétiques dans ces deux structures. En résumé, les moments magnétiques sont antiparallèles le long de l'axe  $c$  dans  $MnSb_2O_4$  (mode  $A_x$ ) mais parallèles le long de cet axe dans  $NiSb_2O_4$  (mode  $C_z$ ). Mais comme pour  $FeSb_2O_4$  (10) (modes  $A_x G_y C_z$ ), il n'est pas possible de définir avec précision toutes les composantes des vecteurs  $\mathbf{M}$ ; les modules de ces vecteurs sont toutefois déterminés avec une précision signifi-

<sup>3</sup> Ces valeurs apparemment élevées sont dues d'une part à la méthode d'affinement de profil de diffraction, d'autre part à la présence de pics ( $hkl$ ) parasites: l'élimination de ces pics abaisse notablement ce facteur  $R$  sans modifier les paramètres calculés. D'autre part les distorsions cristallines ont une incidence importante sur l'accord entre profils observés et calculés: voir (1-6).



TABLEAU II  
INTENSITÉS CALCULÉES ET OBSERVÉES<sup>a</sup>

hkl	MnSb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				NiSb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	T = 6 K		T = 44 K		T = 6 K	
	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>calc</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>calc</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>calc</sub>
100	0	0	0	0	1110	1106
110	<i>b</i>	86	<i>b</i>	127	6423	6594
001	2215	1653	1221	732	0	0
101	0	0	0	0	<i>b</i>	0
200	4608	4458	4926	5090	46	20
111	2076	2275	902	994	0	0
210	38	14	272	12	460	332
201	1884	1600	848	916	322	86
211	2114	2804	2774	2214	1980	1522
220	141	37	156	69	1947	1795
002	981	985	916	1041	1	1
300	0	0	0	0	100	70
102	0	0	0	0	22	16
310	1648	658	1218	1058	374	298
221	672	520	276	219	0	0
112	626	320	710	385	1189	869
301	0	0	0	0	18	0
311	1202	1356	506	916	292	186

<sup>a</sup> Les valeurs en italique sont celles à forte contribution magnétique.

<sup>b</sup> Présence de raie parasite et évaluation incertaine du fond continu.

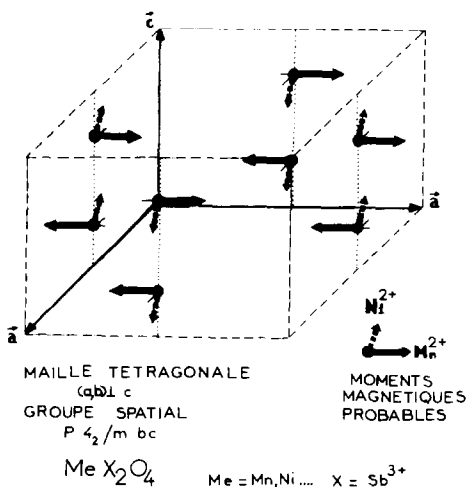


FIG. 6. Ordre antiferromagnétique dans MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et dans NiSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

cative (écart-type de 0,3  $\mu_B$  pour chaque détermination de moment  $\mathbf{M}$ ). L'Annexe 3 précise les coordonnées atomiques affinées pour MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## VI. Discussion—Conclusion

Les températures de Néel semblent donc différentes dans NiSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et dans MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> d'après les observations faites par diffraction de neutrons (annulations des moments magnétiques observées respectivement à 44 et 95 K). Dans le cas de MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> il y a corrélation étroite entre anomalie de dilatation thermique et ordre des spins.

La température  $T_c = 115 \pm 10$  K définie d'après les graphes  $a(T)$  et  $c(T)$  pourrait repérer la température de début d'ordre magnétique.

Dans MnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> les moments des ions Mn<sup>2+</sup> sont antiparallèles ( $M_x, -M_x, \dots$ ) le long de l'axe  $c$ , c'est à dire le long des chaînes d'octaèdres [MnO<sub>6</sub>] infinies où se situent les plus courtes distances ( $=c/2$ ) Mn–Mn. L'ordre antiferromagnétique aurait donc pour corollaire essentiel un effet de contraction de l'axe  $c$  lorsque  $T$  diminue. Le maximum du pic de dilatation  $\alpha_c(T)$  à 70 K correspondrait au maximum du taux de variation  $dM/dT$  du moment magnétique ordonné.

La modification structurale induite le long de l'axe  $c$  ne s'accompagne pas nécessairement d'un changement de symétrie (quadratique  $\rightarrow$  orthorhombique) mais a nécessairement une traduction par compensation élastique sur la dilatation dans le plan ( $a, b$ ) perpendiculaire à l'axe  $c$  quaternaire. Ainsi l'anomalie détectée sur  $\alpha_a(T)$  est une conséquence de l'anomalie principale observée sur  $\alpha_c$  comme cela était signalé en IV.

Dans le cas de NiSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les moments magnétiques sont parallèles le long des chaînes d'octaèdres où se situent les plus courtes distances Ni–Ni, mais antiparallèles entre deux chaînes adjacentes: les dis-

tances Ni–Ni entre deux chaînes adjacentes sont deux fois plus longues que celles observées à l'intérieur d'une même chaîne. L'ordre de grandeur des moments à 6 K,  $M = 1,8 \mu_B$ , est compatible avec d'autres résultats classiques (spin  $S = 1$ ); cette valeur est bien inférieure à celle observée ici pour l'ion  $Mn^{2+}$  ( $M = 3,8 \mu_B$  à 6 K). La striction d'échange est faible et peu observable, comparée à celle qui se manifeste dans  $MnSb_2O_4$ . Cela explique qu'aucune anomalie de dilatation n'ait pu être observée à basse température.

*Remarques.* (1) Le champ cristallin est différent dans  $MnSb_2O_4$  et dans  $NiSb_2O_4$ : les octaèdres  $MnO_6$  sont allongés dans le plan (**a**, **b**) et s'apparentent à ceux du composé  $FeSb_2O_4$  alors que les octaèdres  $NiO_6$  sont presque réguliers.

(2) La connaissance des propriétés élastiques et magnétiques de  $MnO$ , composé étudié de manière extensive par de nombreux auteurs et récemment au Laboratoire, permet une meilleure compréhension des effets magnétoélastiques dans  $MnSb_2O_4$  ( $MnO$ ,  $Sb_2O_3$ ). La transition para-antiferromagnétique de l'oxyde  $MnO$  à 118,5 K correspond à des interactions Mn–Mn conditionnées par la symétrie cubique de la phase paramagnétique. Pour ce monoxyde la magnétostriction correspond à deux intégrales d'échange distinctes et à une contraction linéaire  $\Delta a/a$  à  $T = 5$  K d'environ  $0,9 \cdot 10^{-3}$ . Dans le cas de  $MnSb_2O_4$  une seule intégrale d'échange suffit à expliquer la contraction linéaire  $\Delta c/c$  de  $0,83 \cdot 10^{-3}$  à 5 K.

(3) Les composés non-magnétiques  $SnPb_2O_4$  et  $ZnSb_2O_4$  font office dans cette étude de composés étalons: l'anomalie de dilatation de  $MnSb_2O_4$  et l'absence d'anomalie observable dans  $NiSb_2O_4$ , peuvent ainsi être quantifiées, compte-tenu de l'anisotropie des tenseurs de dilatation thermique.

*Mesures complémentaires.* De récentes mesures par diffraction de neutrons ont permis de préciser les valeurs des tempé-

tures de Néel de  $MnSb_2O_4$  ( $T_N \sim 60$  K) et de  $NiSb_2O_4$  ( $T_N \sim 48$  K). Des effets d'ordre à courte distance sont observables dans  $MnSb_2O_4$  mais pas dans  $NiSb_2O_4$ . Ces résultats seront publiés prochainement.

### Annexe 1

Les lois de variation  $\alpha_a(T)$ ,  $\alpha_c(T)$ , et  $\alpha_V(T)$  ont été simulées à l'aide d'un programme de calcul automatique explicitant les relations (1) et (2). A l'aide de données antérieures des températures de Debye ( $\Theta_a$  et  $\Theta_c$ ), des coefficients de Grüneisen ( $\gamma_a$  et  $\gamma_c$ ) et de valeurs probables des coefficients  $s_{ij}$ , les lois de variation  $\alpha_a(T)$  et  $\alpha_c(T)$  de  $SnPb_2O_4$ ,  $ZnSb_2O_4$ , et  $NiSb_2O_4$  dans le domaine de 5–300 K sont très proches des lois expérimentales.

Dans les équations (1) et (2), les valeurs des modules  $s_{ij}$  sont reliées aux valeurs des compressibilités isotropes des composés  $MeX_2O_4$  (environ,  $1,8 \cdot 10^{-11} Pa^{-1}$ ). Les coefficients de Grüneisen sont de l'ordre de  $0,5 \pm 0,15$ , les températures de Debye sont situées entre 300 et 500 K avec  $\Theta_a < \Theta_c$ . Les fonctions capacités calorifiques  $C(\Theta_i)$  peuvent être calculées à partir du modèle de Debye. Etant donné les valeurs trouvées pour  $\Theta_i$  et  $\gamma_i$  dans ces composés  $MeX_2O_4$ , les variations attendues pour les températures de Debye dans le domaine 5–300 K sont très faibles (1 K environ). Toute variation de constantes élastiques se traduit par une variation plus ou moins importante des températures  $\Theta_i$  (liées aux fréquences vibratoires) mais aussi par une variation parfois très importante des constantes  $\gamma_i$ .

### Annexe 2

#### *Fonctions $\alpha_a$ et $\alpha_c$ expérimentales lissées*

Le cumul des données concernant  $NiSb_2O_4$  est réalisé à partir d'expériences indépendantes de diffraction de neutrons (3, 6) et de rayons X sur poudres (14) aux-

quelles sont adjointes nos récentes mesures à l'I.L.L., à 6, 44, et 95 K. Chaque ensemble de paramètres a et c fait l'objet d'un lissage graphique. Les valeurs lissées des coefficients  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  sont ensuite obtenues après pondération des diverses valeurs indépendantes. Les valeurs légèrement négatives de  $\alpha_c$  pour  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  entre 5 et 100 K sont confirmées sur le plan expérimental et justifiées par les simulations numériques.

### Annexe 3

#### Coordonnées atomiques affinées

$\text{MnSb}_2\text{O}_4$  à  $T = 5$  K

Sb;  $x = 0,168(2)$   $y = 0,160(2)$

$\text{O}_1$ ;  $x = 0,680(1)$

$\text{O}_2$ ;  $x = 0,088(2)$   $y = 0,649(2)$

$\text{NiSb}_2\text{O}_4$  selon Ref. (3),

à  $T = 5$  K

Sb;  $x = 0,1718(4)$   $y = 0,1627(3)$

$\text{O}_1$ ;  $x = 0,6756(2)$

$\text{O}_2$ ;  $x = 0,0983(3)$   $y = 0,6386(3)$

### Remerciements

Nous remercions A. W. Hewat qui a permis la réalisation des diagrammes de diffraction à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble ainsi que leur exploitation. Nous remercions J. P. Vigouroux qui a contribué à l'étude de  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  à basse température. Nos remerciements s'adressent aussi aux "referees" anonymes qui nous ont fait profiter de leur expérience.

### Références

1. J. R. GAVARRI, D. WEIGEL, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **23**, 327 (1978).
2. J. R. GAVARRI, J. P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **36**, 81 (1981).
3. J. R. GAVARRI, Rapport I.L.L. n° 0521102 (1979) et *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C* **292**, 895 (1981).
4. J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *Acta Crystallogr. Series A* **38**, 195 (1982).
5. J. R. GAVARRI ET C. CAREL, *J. Solid State Chem.* **38**, 368 (1981).
6. J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **43**, 12 (1982).
7. E. GRÜNEISEN, *Hand. Phys.* **10**, 1 (1926).
8. SVEN STÅHL, *Ark. Kemi, Mineral. o. geologi*, n° 5 (1943).
9. R. FISCHER ET F. PERTLIK, *Ischermarks Mineral. Petro. Mitt.*, **22**, 236 (1975).
10. J. A. GONZALO, D. E. COX, ET G. SHIRANE, *Phys. Rev.* **147**, 415 (1966).
11. L. NEEL, *Ann. Phys.* **8**, 237 (1937).
12. J. F. BERAR, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Appl. Cryst.* **13**, 201 (1980).
13. J. F. BERAR, Programmes de calculs, Ecole Centrale.
14. J. P. VIGOUROUX, Thèse Docteur Ingénieur Ecole Centrale (Juin 1980) et communication personnelle.
15. R. S. KRISHNAN, R. SRINIVASAN, ET S. DEVANARAYANAN, in "Thermal Expansion of Crystals" (B. R. Rampin, Ed.) *Int. Series in the Science of the Solid State*, Vol. 12, Pergamon, Elmsford, N.Y. (1979).
16. A. W. HEWAT ET I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 463 (1976).
17. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969); *Reactor Centrum Nederland, Report RCN-104* (1969).
18. A. W. HEWAT, "Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Patterns," Rapport I.L.L. 744, 625 (1974).