

Etude Cristallographique de CoMnSb. Relation avec la Structure de Type $C1_b$

J. P. SENATEUR, A. ROUAULT, ET R. FRUCHART

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., Vitry, France

ET

D. FRUCHART

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Grenoble, France

Received December 30, 1971

CoMnSb crystallises in the $Fd\bar{3}m$ space group and is different from $C1_b$ type compounds: the unit cell parameters are doubled. The deformation is produced by displacements of Co and Sb atoms from their position in the $C1_b$ structure.

Des travaux récents (1, 2) attribuent au composé CoMnSb, moyennant quelques réserves, la structure cubique ordonnée $C1_b$ (type Mg, Ag, As) qui elle-même dérive de la structure $C1$ (type CaF_2); Endo et al. (1) signalent une évolution continue de la maille dans la solution solide $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ mais par contre une discontinuité dans l'évolution du point de Curie avec la composition, discontinuité qu'ils interprètent par une transformation ordre-désordre, la structure évoluant de $C1_b$ à $C1$. Cette hypothèse est incompatible avec les résultats d'une étude de diffraction neutronique de Natera et al. (2). Ces derniers trouvent deux solutions compatibles avec leurs données expérimentales, la structure $C1_b$ d'une part, la structure $L2_1$ (type Cu_2MnAl) d'autre part. Rappelons que les structures $C1$ et $C1_b$ dérivent de $L2_1$ (Tableau I) par soustraction de l'un des quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées ABCD.

TABLEAU I
RELATION STRUCTURALE ENTRE LES TYPES $C1$,
 $C1_b$ ET $L2_1$

	A_{000}	$B_{1/4\ 1/4\ 1/4}$	$C_{1/2\ 1/2\ 1/2}$	$D_{3/4\ 3/4\ 3/4}$
$L2_1$	Cu	Mn	Cu	Al
$C1$	Ca	F		F
$C1_b$	Ni	Mn		Sb

La relation étroite unissant les structures $L2_1$ et $C1_b$ les amène à envisager dans CoMnSb la coexistence des deux formes à 300°K ainsi qu'une évolution à haute température du type $C1_b$ vers le type $L2_1$, le cobalt se répartissant également sur les deux sites disponibles A et C.

TABLEAU II

hkl	I_{obs} norm	$I_{calc} \cdot 10^{-4}$	hkl	I_{obs} norm	$I_{calc} \cdot 10^{-4}$
3 1 1	83.6	16.1	6 6 2	1318.6	1206.2
2 2 2	798.3	592.3	8 4 0	1333.3	1400.4
4 0 0	589.1 ^a	875.2	7 5 3	299	218.4
3 3 1	256.1	89.6	9 1 1		
3 3 3	301.1	283.8	8 4 4	5001.8	5089.2
5 1 1			7 5 5	333	234.6
4 4 0	5040.5	5095.5	7 7 1		
5 3 1	91.7	12.2	9 3 3	901	955
6 2 2	1192.2	1420	7 7 3		
4 4 4	992.1	762.3	9 5 1	1225	1402
5 5 3	292.6	278.9	10 2 2		
7 3 1			6 6 6	1684.7	1674.2
8 0 0	1524.5	1613.3	8 8 0		
5 5 5	388.5	216.6	9 5 5	190.7	249.6
7 5 1			9 7 1		
7 3 3	259.6	174.3	11 3 1		

^a Évaluation faussée par une impureté. Les réflexions nouvelles ont toutes leurs indices impairs. I_{obs} norm/ I_{obs} = 0.50981.

TABLEAU III

Atome	Répartition									
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}
Sb	32e	c d	e	c d	e	c d	e	c d	e	c d
Mn	16c 16d	e	c d	e	c d	e	c d	e	c d	e
Co occupation $\frac{1}{3}$							f	f		
Co occupation $\frac{1}{2}$	8a 8b 48f	a-b f	f	f	f	f				
Co occupation $\frac{2}{3}$									f	f
Co occupation totale			a	a	b	b	a b	a b		

Le composé CoMnSb obtenu à partir des éléments de pureté supérieure à 99.9% a été fondu dans un creuset d'alumine vers 1200°C sous pression partielle d'argon. Après un traitement d'homogénéisation d'une heure à l'état fondu l'échantillon a été refroidi lentement. Son point de Curie se situe à 484°K.

L'analyse cristallographique d'un échantillon en poudre a été effectuée au diffractomètre (λK_{α_1} du fer—les intensités ont été mesurées par analyse des raies au pas de .01°—temps d'exploration 30

sec) (Tableau II). Nous observons en plus des raies propres à la structure $C1_b$ une série de raies nouvelles d'intensité plus faible qui s'indexent toutes dans une maille cubique $a = 11.746 \text{ \AA}$ de paramètre double de celui de la maille $C1_b$ jusqu'ici proposée. Les règles d'extinction sont compatibles avec la symétrie du groupe $Fd3m$.

Le cliché de NiMnSb (type $C1_b$) préparé dans des conditions analogues suggère que la structure de CoMnSb résulte d'une déformation de la structure $C1_b$, de légers déplacements d'atomes

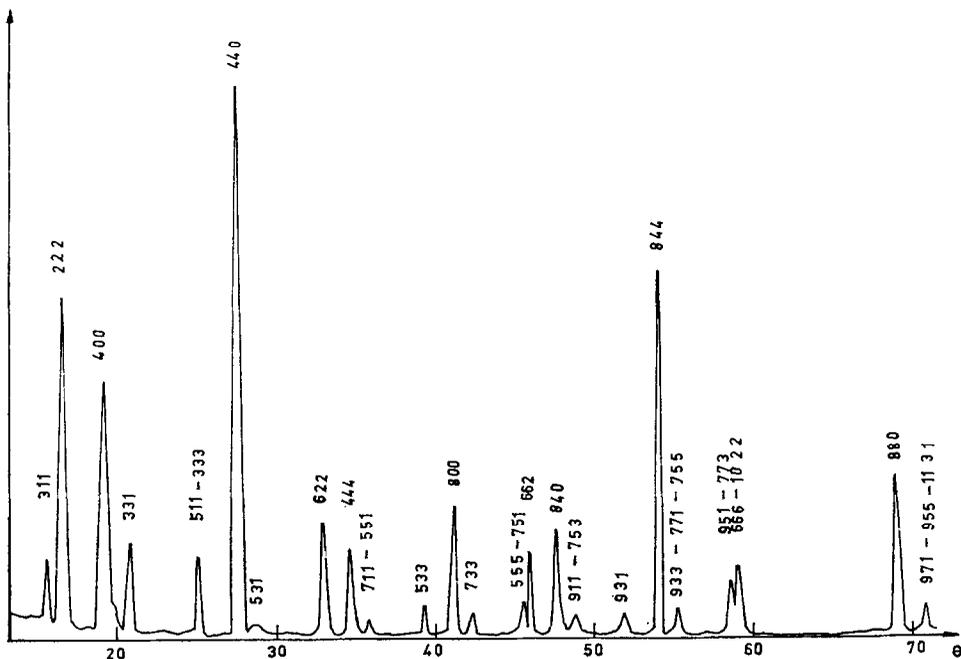


FIG. 1.

TABLEAU IV

Sb	32e	$x = 0.2563 \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$B \sim 0.1$
Mn	16e		$B \sim 2.1$
	16d		
Co	8a		$B \sim 0.5$
Co	48f	$x = 0.3613 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$B \sim 1.8$

TABLEAU V

hkl	R_1	R_3	R_7	R_9	I_{obs} pondérées non normalisées
3 1 1	2.3	16.1	2.3	2.8	20.0
3 3 1	24.4	89.6	24.2	20	113

amenant le doublement de la maille. L'analyse cristallographique d'échantillons trempés dont la composition globale correspond aux formules $\text{Co}_{1.5}\text{MnSb}$ et $\text{Mn}_{1.2}\text{CoSb}$ montrent que seule la première préparation correspond à une phase unique présentant toutes les raies observées dans CoMnSb . Cet examen établit la possibilité propre au cobalt d'occuper dans la structure au moins partiellement les sites vacants. La relation avec la structure $L2_1$ est ainsi soulignée.

Compte tenu des analogies avec les structures $C1_b$ et $L2_1$ dix répartitions des atomes ont été envisagées et soumises à un affinement de position. Ces dix répartitions ($R_1, 2 \dots 10$) sont données dans le Tableau III. Les affinements de positions atomiques différencient les modèles à indices pairs et impairs: le résidu cristallographique pour le premier groupe se situe entre 40 et 50% et entre 17 et 19% pour le second groupe. Nous continuons l'étude sur les répartitions R_1, R_3, R_7 et R_9 , en remarquant que la répartition R_5 se déduit de R_3 par la translation $t(1/21/21/2)$.

L'expression $I_{\text{observée}}/I_{\text{calculée}}$ décroît systématiquement en fonction de $I_{\text{observée}}$. Une pondération des intensités observées qui se justifie physiquement par l'extinction secondaire (3) et mathématiquement comme la fonction d'erreur d'une gaussienne (profil de raies observées) a été effectuée selon $K \cdot (I_{\text{observée}})^{-1/2}$. De nouveaux affinements de positions atomiques faisant intervenir les facteurs de Debye-Waller différencient la répartition R_3 (résidu cristallographique $r = 9.5\%$) des répartitions R_1, R_7, R_9 , où r est voisin de 12.7%.

Nous obtenons les paramètres du Tableau IV pour la solution R_3 .

Cependant plus que ces écarts de résidu, ce sont les contributions respectives des sites de

cobalt aux raies hkl (avec hkl impairs) qui tranchent en faveur de R_3 . La contribution du manganèse à ces réflexions est nulle dans tous les modèles, elle est nulle pour le cobalt occupant identiquement les sites 8a et 8b mais devient très importante si un seul de ces sites est occupé. L'apport de Sb est variable mais généralement faible. Cet effet est illustré dans le Tableau V relatif aux raies 311 et 331 (contribution du Sb faible, mesure facilitée par le L.P.).

Le Tableau II donne les intensités observées normalisées non pondérées et les intensités calculées. La normalisation favorable aux raies importantes montre la nécessité de la pondération.

Nous avons vérifié que les raies hkl (hkl impairs) ont en diffraction neutronique une valeur calculée très inférieure à la précision des mesures de (2). Avec les raies fortes (hkl pairs) le résidu cristallographique est encore à l'avantage de la répartition R_3 .

Nos résultats expérimentaux nous conduisent à une maille cubique de paramètre $a = 11.746 \text{ \AA}$, de groupe d'espace $Fd3m$. Les atomes d'antimoine sont en 32e, de manganèse en 16c et 16d, 8 atomes de cobalt sont en 8a, le site 48f étant partiellement occupé par 32 atomes de cobalt.

Références

1. K. ENDO, Y. FUJITA, R. KIMURA, T. OHYAMA, M. TERADA, *J. Phys.* 32 (Suppl. 2-3), C1-74 (1971). (Conférence Internationale de magnétisme, Grenoble, Sept. 1970).
2. N. C. NATERA, M. R. L. N. MURTHI, R. J. BEGUM, AND S. C. SATYA HURTHY, *Phys. Status Solidi A* 3, 959 (1970).
3. W. H. ZACHARIANSEN, "Theory of X-ray Diffraction in Crystals," Dover, New York.