

## Distribution Cationique et Distorsion Cristalline dans les Manganites Spinelles $\text{NiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

NICOLE RENAULT, NOËL BAFFIER ET MICHEL HUBER

*Laboratoire de Chimie Appliquée et Métallurgie  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris,  
11, rue Pierre et Marie Curie, 75 — Paris 5°, France*

Received January 27, 1972

The atomic distribution in the spinels  $\text{NiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  has been studied by X ray scattering. All these compounds, except  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , have a cubic structure, after quenching from temperature preparation (800°C) to 25°C. Lattice distortion only occurs for Cr-rich compounds and for temperatures lower than 25°C. The irregular parameter variation with the composition may be interpreted by the absence of manganese in the B sites, for the range  $1.5 \leq x \leq 2$ .

### Introduction

La présence d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  de configuration  $3d^4$  dans un environnement octaédrique est responsable de la distorsion tétragonale de nombreux manganites spinelles. On a pu montrer qu'une fraction minimum d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  doit occuper les sites B pour que la distorsion de type Jahn-Teller produise un effet coopératif. Cette concentration "critique" est en général comprise entre 0.58 et 0.65 suivant la nature des autres ions dans le réseau (1) à (10).

L'étude des chromo-manganites de nickel  $\text{NiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , en particulier de leur distribution, a été envisagée dans le but de déterminer l'influence du manganèse sur la distorsion tétragonale du chromite de nickel.

Ce dernier présente en effet une distorsion du type Jahn-Teller due à la présence des ions  $\text{Ni}^{2+}$  de configuration  $3d^8$  dans un environnement tétraédrique (11) à (15). La température de transition tétragonal-cubique (T/C) de ce spinelle normal est voisine de 310°K selon Whipple et Wold (15) et Kino et Miyahara (13), ou de 300°K selon Kubo (16) et Vishnevskii, Alapin et Skripak (17).

Le manganite de nickel  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  a également été étudié par de nombreux auteurs qui se sont efforcés de déterminer sa distribution et la répartition des charges sur les différents sites. Ce spinelle contient très probablement à la fois

des ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , ce qui lui confère des propriétés électriques (18, 19) et magnétiques (20) particulières. Si O'Keefe (21), Larson, Arnott et Wickham (22), Sabane, Tare et Sinha (18) et Kshirsagar et Biswas (5) proposent un modèle de spinelle inverse, il semble certain d'après Villers et Buhl (23) et Boucher, Buhl et Perrin (24) qui ont effectué une étude très complète par diffraction des neutrons, que le degré d'inversion de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  varie avec la température de trempé. Compte tenu de ces résultats (18, 24), la distribution des charges serait la suivante pour un échantillon trempé à 800°C:



Le composé reste cubique, car le nombre d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  dans les sites octaédriques n'atteint pas la concentration critique.

L'introduction de manganèse dans  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  devrait permettre de savoir dans quelle mesure sera inhibé l'effet distordant des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les sites tétraédriques.

### Préparation des Composés

La difficulté de préparation en phase unique de certains manganites a été très souvent soulignée (9, 22, 23, 25-27). Pour notre part, la synthèse des mixtes  $\text{NiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  suivant la méthode classique (mélange d'oxydes  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  aux alentours de 940°C) a toujours abouti à la

présence d'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  libre, à côté de la phase spinelle; la présence de  $\text{NiO}$  libre est d'ailleurs assez difficile à détecter, du fait de la quasi identité des distances réticulaires des deux phases.

Pour les composés riches en manganèse, la préparation à partir des nitrates ( $800$  à  $850^\circ\text{C}$ ) conduit à un produit pur: les oxydes réagissent à plus basse température, du fait de leur forme finement divisée. Par contre, les composés riches en chrome ( $x > 1.8$ ) supportent une préparation à  $940^\circ\text{C}$ .

Les manganites sont ensuite très rapidement trempés dans l'eau glacée.

### Etude du Diagramme de Phases

Les phases et les paramètres cristallins sont déterminés à l'aide de diagrammes de poudre Debye-Scherrer (longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  avec filtration du rayonnement de fluorescence).

Tous les composés préparés à  $800^\circ\text{C}$  sont cubiques spinelles ( $0 \leq x \leq 1.975$ ), à l'exception du chromite de nickel ( $x = 2$ ) qui présente une distorsion tétragonale de type  $c/a > 1$  (Fig. 1).

A cette température, l'effet distordant des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les sites tétraédriques est beaucoup plus rapidement inhibé par le manganèse que celui des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le même type de site (27).

On peut établir plus précisément le diagramme de phases au moyen de l'analyse thermique différentielle. L'appareillage dont nous disposons ne nous a pas permis d'effectuer des mesures au-dessous de  $-100^\circ\text{C}$  ( $1.8 < x \leq 2$ ). Cependant on constate sur ce début de courbe (Fig. 2) que seul le chromite de nickel ( $x = 2$ ) peut être

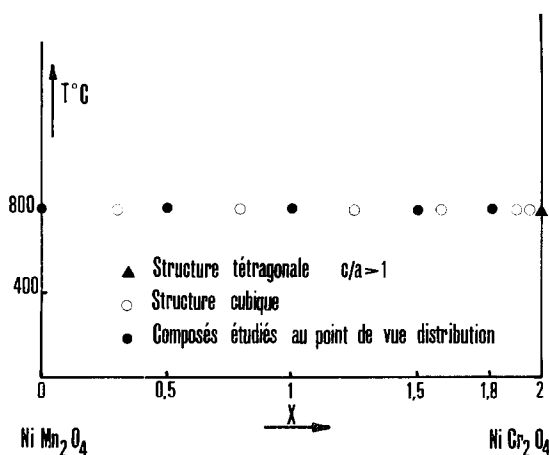


FIG. 1.

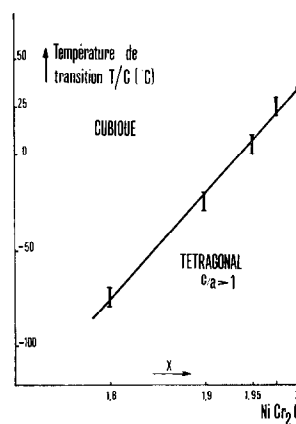


FIG. 2. Variation de la température de transition T/C en fonction de la composition.

tétragonal à  $25^\circ\text{C}$ . La température de transition de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ( $30^\circ\text{C}$ ) que nous avons déterminée est en accord avec les résultats publiés par Kubo (16) et Vishnevskii, Alapin et Skripak (17) qui ont utilisé une méthode statique plus précise (diffraction des rayons X à haute et basse température). La température de transition T/C varie régulièrement avec la composition. Il serait très intéressant de pouvoir poursuivre ces mesures au-dessous de  $-100^\circ\text{C}$  ( $x < 1.8$ ).

La mobilité des atomes étant trop faible dans le domaine de températures où se produit le changement structural T/C, il est nécessaire que la transformation ait lieu, non pas par diffusion des atomes dans le réseau mais par déformation des polyèdres d'oxygène; l'atome d'oxygène de référence a pour coordonnées:

$$1/4 + \epsilon, \quad 1/4 + \epsilon, \quad 1/4 + \epsilon$$

dans la structure cubique (Fig. 3a et b) et

$$0, \quad 1/2 + \epsilon', \quad 1/4 + \epsilon''$$

dans la structure tétragonale (Fig. 4a et b) compte tenu du changement d'axes.

L'oxygène acquiert donc un degré de liberté dans la transformation, et l'octaèdre de coordination, rhomboédrique dans la forme cubique, devient orthorhombique dans la forme tétragonale.

### Variation des Paramètres Cristallins

Les paramètres cristallins sont mesurés avec une précision de  $0.005 \text{ \AA}$ .

Nos résultats sont conformes à ceux de Boucher, Buhl et Perrin (24) en ce qui concerne le manganite de nickel:  $a = 8.400 \text{ \AA}$  pour un

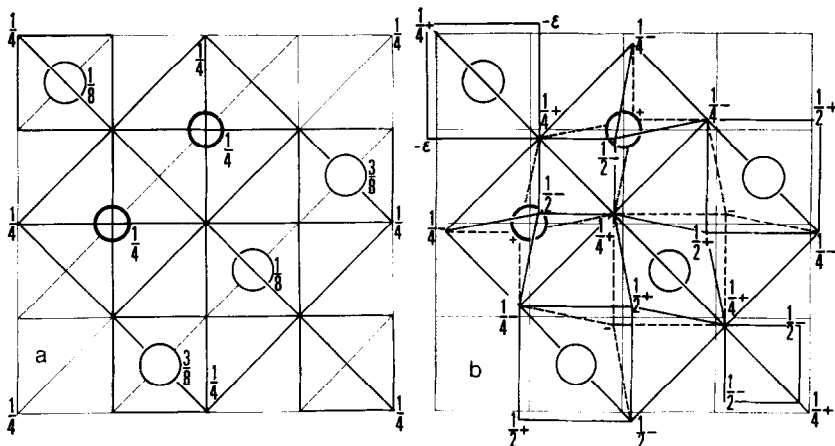


FIG. 3. Projection sur le plan  $(x,y)$  de la maille spinelle cubique vue suivant l'axe  $A_4$  (origine au centre de symétrie). On a seulement représenté les atomes métalliques dont la cote  $z$  est inférieure à  $1/2$ ; les petits cercles noirs: atomes dans les sites octaédriques, les gros cercles: atomes dans les sites tétraédriques. (a) Cas de la structure cubique idéale: atome d'oxygène de référence en  $1/4, 1/4, 1/4$ . (b) Déformation du réseau des atomes d'oxygène: atome de référence en  $1/4 + \epsilon, 1/4 + \epsilon, 1/4 + \epsilon$ .

composé trempé à  $800^\circ\text{C}$ , et à ceux de Vishnevskii, Alapin et Skripak (17) en ce qui concerne le chromite de nickel tétragonal à  $25^\circ\text{C}$ :  $a = 8.25 \text{ \AA}$ ;  $c = 8.45 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1.024$ . La racine cubique du volume de la maille de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  tétragonal est égale à  $8.316 \text{ \AA}$ , en accord avec le paramètre de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  cubique à  $47^\circ\text{C}$  (17). Cependant, à  $125^\circ\text{C}$ , on a constaté une diminution du paramètre cubique de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ :  $a = 8.305 \text{ \AA}$ .

La Fig. 5 représente la variation des paramètres cristallins en fonction de la composition  $x$ . On remarque un changement de pente très net pour  $x = 1.5$ . D'autre part la maille ( $8.380 \text{ \AA}$ ) du composé  $\text{NiCrMnO}_4$  ( $x = 1$ ) est très différente de

celle déterminée par Jogalekar et Sinha (28):  $a = 8.27 \text{ \AA}$ . Cette différence provient probablement de la méthode de préparation utilisée.

## Détermination de la Distribution

### 1. Principe de la Méthode et Résultats

La détermination de la distribution par diffraction des rayons X a été effectuée sur les composés les plus significatifs correspondant aux valeurs suivantes de  $x$ : 0; 0.5; 1; 1.5 et 1.8 (Fig. 1). On utilise la longueur d'onde  $K\alpha$  du fer qui permet, en attribuant un facteur atomique de diffusion pratiquement identique au chrome et

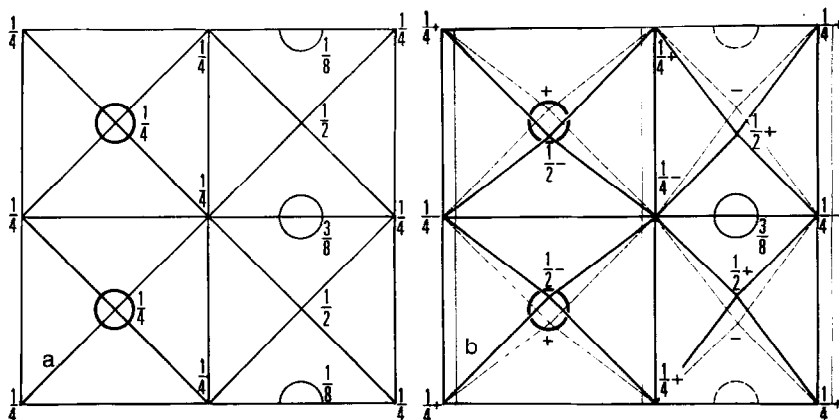


FIG. 4. Projection sur le plan  $(x,y)$  de la maille spinelle tétragonale (compte tenu du changement d'axes). (a) Structure tétragonale idéale: atome d'oxygène de référence en  $0, 1/2, 1/4$ . (b) Déformation du réseau des atomes d'oxygène: atome de référence en  $0, 1/2 + \epsilon', 1/4 + \epsilon''$ .

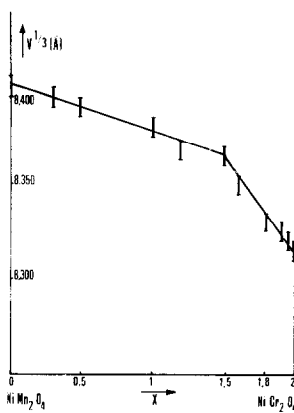


FIG. 5. Variation des paramètres cristallins en fonction de la composition.

au manganèse, de déterminer le degré d'inversion du nickel (29). Le chrome est supposé occuper en totalité les sites 16d du groupe d'espaces  $Fd3m$ ; cette hypothèse a été vérifiée lors de l'étude de très nombreux chromites, et en particulier, par diffraction des neutrons, dans le cas de chromites de formule voisine (8, 10, 27). La méthode de traitement des intensités en vue de la détermination de la déformation du réseau et de la localisation des cations a été exposée dans de précédents articles (9, 29). Les degrés d'inversion des atomes métalliques sont donnés à 5% près.

Nos résultats sont résumés dans le Tableau I.  $\beta$  est le degré d'inversion du nickel,  $y$  le paramètre de position de l'oxygène. Toutes les distributions sont rapportées à un huitième de maille (4 oxygènes). Les parenthèses de gauche indiquent la population des sites tétraédriques.  $R$  représente le facteur d'accord; il est égal à  $\sum |F_c - F_o| / \sum |F_o|$ ,  $F_c$  et  $F_o$  étant, respectivement, les facteurs de structure calculés et observés.

Une première remarque s'impose: en ce qui concerne le composé  $\text{NiCr}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$  ( $x = 1.8$ ), on trouve un degré d'inversion de 36% pour le nickel. Par conséquent, 9% des atomes de

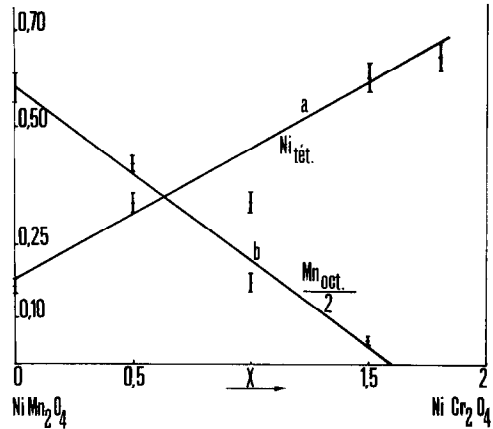


FIG. 6. Variation, en fonction de la composition, du nombre d'atomes de nickel dans les sites 8a (a) et de la moitié du nombre d'atomes de manganèse dans les sites 16d (b).

chrome se trouvent dans les sites tétraédriques. Ce résultat est en contradiction avec d'une part notre hypothèse de départ, et d'autre part avec la plupart des travaux publiés sur les chromites. Ohnishi et Teranishi (30) et Kohlmüller et Omaly (31) signalent cependant un degré d'inversion du même ordre pour le chromite de cuivre  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

Les valeurs que nous avons trouvées pour le manganite de nickel ( $x = 0$ ) sont en bon accord avec celles indiquées par Boucher, Buhl et Perrin (24)  $\beta = 0.80$ ;  $y = 0.263$ .

Sur la Fig. 6, nous avons représenté les variations, en fonction de la composition  $x$ , du nombre d'atomes de nickel dans les sites tétraédriques  $\text{Ni}_{\text{tét}}$  (Fig. 6a) et de la moitié du nombre d'atomes de manganèse dans les sites octaédriques  $\text{Mn}_{\text{oct}}/2$  (Fig. 6b). Tandis que la population des sites tétraédriques en ions nickel augmente de façon quasi régulière avec la composition  $x$ , c'est-à-dire avec l'accroissement du nombre de chrome dans les sites B, il y a de moins en moins de sites octaédriques occupés

TABLEAU I

Composé	$\beta$	$y$	100 R	Distribution
$\text{NiMn}_2\text{O}_4$	0.84	0.265	3.7	$(\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.84})(\text{Ni}_{0.84}\text{Mn}_{1.16})\text{O}_4$
$\text{NiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	0.66	0.262	5.4	$(\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.66})(\text{Ni}_{0.66}\text{Mn}_{0.84}\text{Cr}_{0.50})\text{O}_4$
$\text{NiCrMnO}_4$	0.66	0.262	4.7	$(\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.66})(\text{Ni}_{0.66}\text{Mn}_{0.34}\text{Cr}_{1.00})\text{O}_4$
$\text{NiCr}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	0.40	0.262	2.3	$(\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.40})(\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.10}\text{Cr}_{1.50})\text{O}_4$
$\text{NiCr}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	0.36	0.259	4.0	$(\text{Ni}_{0.64}\text{Mn}_{0.20}\text{Cr}_{0.16})(\text{Ni}_{0.36}\text{Cr}_{1.64})\text{O}_4$
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	TET			$\text{Ni}(\text{Cr}_2)\text{O}_4$

par des ions manganèse. Pour  $x > 1.5$ , il n'y a plus de manganèse dans les sites B.

## 2. Interprétation des Résultats

En aucun cas (Fig. 6b), la concentration critique du manganèse n'est atteinte. Ceci explique l'absence de distorsion macroscopique pour tous les composés de la série  $\text{NiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , résultat analogue à celui obtenu par Manhes, Baffier et Huber (32) lors de l'étude des spinelles  $\text{CuFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ .

Les distributions obtenues permettent d'interpréter également le changement de pente observé lors de la variation du paramètre avec la composition au voisinage de  $x = 1.5$ :

a.  $1.5 < x \leq 2$ . Les ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont intégralement remplacés dans les sites B par des ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Il y a donc une migration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  des sites A vers les sites B. Or il existe une très nette différence entre les distances cation-oxygène relatives à la coordinence 6 pour le nickel et pour le chrome. Ceci provoque une augmentation considérable du paramètre (33).

Les ions manganèse se trouvent très probablement sous la forme  $\text{Mn}^{3+}$  dans les sites tétraédriques.

b.  $x \leq 1.5$ . L'augmentation du paramètre est plus faible, car les ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont remplacés à la fois par des ions  $\text{Ni}^{2+}$ , et par des ions manganèse  $\text{Mn}^{3+}$  pour lesquels les distances cation-oxygène relatives à la coordinence 6 sont voisines (33).

Cette "compensation" entraîne une rupture de pente dans la variation du paramètre avec la composition.

L'occupation des sites B par le manganèse devrait se traduire, d'après les résultats de Sabane, Tare et Sinha (18), par une variation de l'état d'oxydation des ions manganèse:  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  dans les sites B,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  dans les sites A.

## Conclusion

Les chromo-manganites de nickel  $\text{NiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ne présentent pas de distorsion macroscopique tétragonale, lorsqu'ils sont trempés à  $800^\circ\text{C}$ . Cette absence de distorsion s'explique par une proportion octaédrique de manganèse toujours inférieure à la concentration critique.

La détermination de la distribution permet d'interpréter la variation irrégulière de la maille avec la composition par l'absence de manganèse dans les sites B pour  $1.5 < x < 2$ .

## Références

1. D. G. WICKHAM ET W. J. CROFT, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 351 (1958).
2. K. S. IRANI, A. P. B. SINHA, ET A. B. BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids* **17**, 101 (1960).
3. I. AOKI, *J. Phys. Soc. Jap.* **17**, 53 (1962).
4. M. GRENOT ET M. HUBER, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2441 (1967).
5. S. T. KSHIRSAGAR ET A. B. BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1493 (1967).
6. R. BUHL, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 805 (1969).
7. B. N. NAIK ET A. P. B. SINHA, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **7**, 170 (1969).
8. N. BAFFIER ET M. HUBER, *C.R. Acad. Sci.* **270**, 2048 (1970).
9. N. BAFFIER, Thèse Paris, 1970.
10. N. BAFFIER ET M. HUBER, *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 737 (1972).
11. C. DELORME, *C.R. Acad. Sci.* **241**, 1588 (1955).
12. F. K. LOTGERING, *Philips Res. Reports* **11**, 195 (1956).
13. Y. KINO ET S. MIYAHARA, *J. Phys. Soc. Jap.* **20**, 1522 (1965).
14. Y. KINO ET S. MIYAHARA, *J. Phys. Soc. Jap.* **21**, 2732 (1966).
15. E. WHIPPLE ET A. WOLD, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 23 (1962).
16. T. KUBO, *J. Phys. Soc. Jap.* **28**, 430 (1970).
17. I. I. VISHNEVSKII, B. G. ALAPIN, ET V. N. SKRIPAK, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **6**, 314 (1970).
18. C. D. SABANE, B. TARE, ET A. P. SINHA, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **5**, 213 (1967).
19. D. B. GHARE ET A. P. B. SINHA, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 885 (1968).
20. B. BOUCHER, R. BUHL, ET M. PERRIN, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 363 (1970).
21. M. O'KEEFE, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 172 (1961).
22. E. G. LARSON, R. J. ARNOTT, ET D. G. WICKHAM, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1771 (1962).
23. G. VILLERS ET R. BUHL, *C.R. Acad. Sci.* **260**, 3406 (1965).
24. B. BOUCHER, R. BUHL, ET M. PERRIN, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 2326 (1969).
25. P. K. BALTZER ET J. G. WHITE, *J. Appl. Phys.* **29**, 445 (1958).
26. G. MANHES, N. BAFFIER, ET M. HUBER, *C.R. Acad. Sci.* **272**, 300 (1971).
27. R. MORET, N. BAFFIER, ET M. HUBER, *C.R. Acad. Sci.* **272**, 455 (1971).
28. P. P. JOGALEKAR ET A. P. B. SINHA, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **5**, 9 (1967).
29. N. BAFFIER ET M. HUBER, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 1521 (1969).
30. H. OHNISHI ET T. TERANISHI, *J. Phys. Soc. Jap.* **16**, 35 (1961).
31. R. KOHLMULLER ET J. OMALY, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 4383 (1968).
32. G. MANHES, N. BAFFIER, ET M. HUBER, *C.R. Acad. Sci.* **272**, 389 (1971).
33. P. POIX, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 71 (1965).