

## Distorsion Cristalline et Distribution des Cations Dans les Spinelles de la Serie $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

JEAN-LUC BERNARD, NOËL BAFFIER ET MICHEL HUBER

*Laboratoire de Chimie Appliquée et Métallurgie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France*

Received December 11, 1972

By using neutron diffraction together with anomalous dispersion X-ray diffraction, it has been possible to ascertain the distribution of close atomic numbered cations in  $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  system spinels.

At 950°C, these compounds have a cubic structure in the range  $0 \leq x \leq 1.25$  and exhibit a macroscopic tetragonal distortion as soon as 60% of the  $\text{Mn}^{3+}$  ions occupy octahedral sites.

The great mobility of cobalt between both types of sites has been pointed out; it can be related to oxidation and reduction phenomena. In these compounds,  $\text{Fe}^{3+}$  iron remains neutral towards four or six coordinences.

### A. Introduction

Les propriétés électriques et magnétiques des spinelles des métaux de transition, qui suscitent d'importantes applications, sont étroitement liées à la distribution dans les sites cristallographiques et à l'état d'oxydation des ions dans ces composés.

Diverses études théoriques permettent dans une certaine mesure de prévoir le comportement d'un ion métallique vis-à-vis de tel ou tel site. Ainsi, l'approximation du champ cristallin (1, 2) (déstabilisation relative des orbitales 3d sous l'action du champ créé par le réseau anionique) ou mieux la théorie du champ de ligands (3) (formation d'orbitales moléculaires entre les orbitales des atomes d'oxygène et celles des atomes métalliques) accordent une stabilisation octaédrique nette pour les ions à l'état  $d^3$  ou  $d^8$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), moins nette pour les ions à l'état  $d^4$  ou  $d^9$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), une indifférence de sites pour les ions à l'état  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  ou  $d^{10}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ).

On peut en outre observer pour ces composés une déformation coopérative par allongement ou contraction de la maille due à l'effet Jahn-Teller (4). Les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  ainsi stabilisés dans les sites octaédriques conduisent à une déformation tétragonale  $c/a > 1$ ; les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  stabilisés dans les sites tétraédriques conduisent l'un à un allongement de la maille ( $c/a > 1$ ), l'autre à une contraction de la maille ( $c/a < 1$ ).

Dans le cas des structures contenant uniquement des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , et dans les cas des structures contenant des ions  $\text{Mn}^{3+}$ , on a pu montrer expérimentalement qu'une concentration critique minimum était nécessaire à l'apparition d'une distortion tétragonale macroscopique: 55 à 65% d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  dans les sites octaédriques B ( $c/a > 1$ ) (5), 80% d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les sites B ( $c/a > 1$ ) (6), 60% d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les sites tétraédriques A ( $c/a < 1$ ) (6).

L'étude des ferro-manganites de cobalt  $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  a été envisagée uniquement sous l'angle de la distribution dans le but de déterminer l'influence de l'introduction de manganèse dans un ferrite statistique comme le ferrite de cobalt où l'emplacement des ions composants,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ , a priori indifférents vis-à-vis des deux sortes de sites du réseau spinelle, ne peut être prévu par une étude théorique seule.

Les arrangements magnétiques complexes dans de tels composés ne peuvent d'ailleurs être résolus qu'à partir de la connaissance de la répartition des cations et de la déformation du réseau anionique (7-9).

### B. Préparation des Composés

Les manganites  $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  sont obtenus en phase unique à partir de réactifs à l'état dissous (nitrates en milieu acide). Après calcination et broyage, les échantillons sont soumis à un traitement thermique comportant un premier chauffage à 800°C pendant 24 hr suivi d'un

broyage, et un deuxième chauffage à  $950^\circ\text{C}$  pendant 5 jours pour parachever la réaction.

Les mixtes sont ensuite très rapidement trempés dans l'azote liquide. Les échantillons soumis à des recuits étagés de  $300$  à  $700^\circ\text{C}$ , d'une durée de 6 jours, sont trempés dans les mêmes conditions.

### C. Le Diagramme de Phases du Système $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Les clichés de rayons X sont réalisés au moyen d'une chambre de type Seeman-Bohlin associée à un monochromateur à lame de quartz, réglé sur la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre. On filtre le rayonnement de fluorescence à l'aide d'une feuille de nickel de  $2/100$  mm d'épaisseur et d'un film d'argent.

On détermine ainsi la nature des phases en présence (tétraogonale et cubique) et les paramètres cristallins (mesurés avec une précision de  $0.005 \text{ \AA}$ ).

Blasse (7) avait trouvé sur des produits trempés à  $1200^\circ\text{C}$  un système cubique pour  $0 \leq x \leq 1$  et tétraogonale pour  $x \geq 1.5$ . La racine cubique du volume de la maille variait d'une manière sensiblement linéaire de  $8.39 \text{ \AA}$  pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à  $8.47 \text{ \AA}$  pour  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .

Les résultats que nous avons obtenus pour les composés trempés à  $950^\circ\text{C}$  (Fig. 1) se divisent en trois groupes:

- $0 \leq x < 1.25$ : une seule phase cubique C;
- $1.25 < x \leq 1.55$ : zone biphasée C + T;
- $x > 1.55$ : une seule phase tétraogonale T.

A  $300^\circ\text{C}$ , on constate un déplacement du domaine biphasé vers la zone riche en fer:

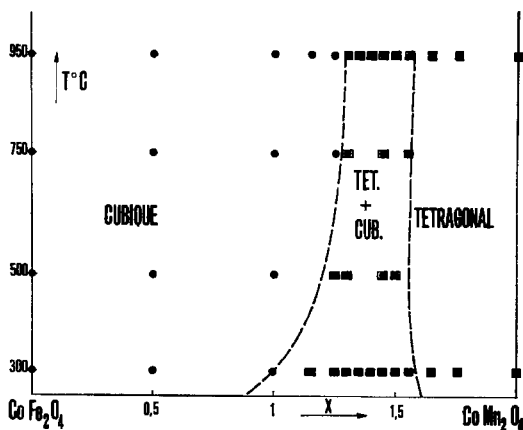


FIG. 1. Diagramme de phases du système  $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ .

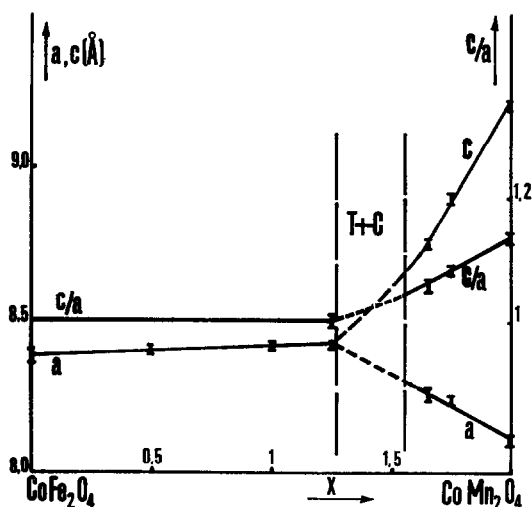


FIG. 2. Variation des paramètres avec la composition à  $950^\circ\text{C}$ .

l'effet Jahn-Teller l'emporte sur l'effet dû à l'agitation thermique et des composés moins riches en manganèse peuvent être tétraogonaux. Contrairement à Buhl (10), nous n'avons pas décelé l'existence de cobaltite de manganèse  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  lors des recuits à basse température ( $300$  et  $600^\circ\text{C}$ ) des composés riches en manganèse.

Sur la Fig. 2, nous avons tracé la variation des paramètres avec la composition pour des composés trempés à  $950^\circ\text{C}$ .

Dans le domaine cubique  $0 \leq x \leq 1.25$ , le paramètre du cube croît linéairement jusqu'à la composition  $x = 1.25$  correspondant à l'apparition de la distorsion.

Dans le domaine tétraogonal  $x > 1.55$ , le rapport  $c/a$  est supérieur à 1, ce qui indique une distorsion octaédrique certainement due à la présence d'ions  $\text{Mn}^{3+}$ .

On constate d'autre part que lorsque  $x$  diminue,  $c$  décroît plus rapidement que  $a$  ne croît. Les deux courbes se rejoignent pour une valeur commune correspondant à  $\text{CoFe}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_4$  (première composition non distordue).

Les variations de  $a$  avec la composition sont reportées sur la Fig. 3 (pour  $x > 1.65$ , on a porté  $(a^2c)^{1/3}$ ). Globalement, la variation du paramètre est linéaire avec la composition et obéit à la loi de Vegard (la taille des ions impose seule la variation de la maille). Le paramètre de  $\text{CoFeMnO}_4$   $a = 8.315 \pm 0.005 \text{ \AA}$  est sensiblement du même ordre que celui déterminé par Yagnik et Mathur (11):  $a = 8.309 \text{ \AA}$ .

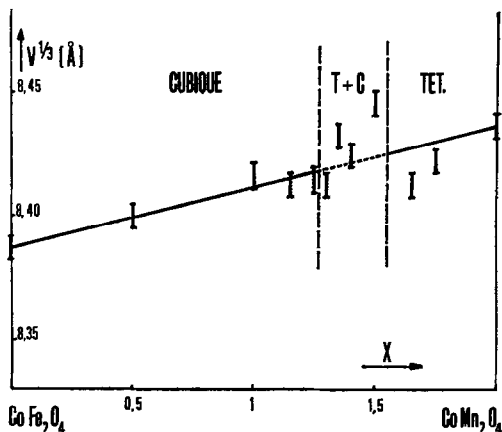


FIG. 3. Variation de  $V^{1/3}$  avec la composition à 950°C.

#### D. Détermination de la Distribution des cations

##### 1. Principe de la Méthode

La détermination de la distribution par l'utilisation conjuguée de la diffraction des rayons X et de la diffraction des neutrons (12, 13) a été effectuée dans le but de suivre l'évolution d'une part de la distribution, et d'autre part de la distorsion en fonction de la composition. Nous avons choisi pour cela d'étudier les compositions  $\text{CoFe}_{0.35}\text{Mn}_{1.65}\text{O}_4$  et  $\text{CoFe}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_4$  situées de part et d'autre de la distorsion, et les compositions  $\text{CoFe}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$  et  $\text{CoFeMnO}_4$ .

La longueur d'onde Fe  $K\alpha$  est celle pour laquelle le facteur de diffusion du manganèse diffère le plus de ceux du fer et du cobalt. On peut ainsi atteindre le degré d'inversion du manganèse et une première valeur approximative pour le paramètre de position de l'oxygène. Les calculs basés sur la minimisation du facteur d'accord, ont été effectués sur ordinateur (14).

La diffraction des neutrons permet de lever l'indétermination concernant la localisation du fer et du cobalt et précise la position des atomes d'oxygène. On utilise une méthode graphique basée sur la variation de l'ensemble des droites  $F(I)^{1/2}$  en fonction de l'amplitude de diffusion des atomes en sites octaédriques (14).

##### 2. Résultats expérimentaux

Les degrés d'inversion sont connus avec une précision de 5%. Les distributions définitives, adoptées après l'étude de tous les mixtes par rayons X et neutrons, sont consignées dans le Tableau I.  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  sont respectivement les degrés d'inversion du fer, du cobalt et du manganèse,  $R$  le facteur d'accord calculé sur les facteurs de structure,  $u$  et  $v$  les paramètres de position de l'oxygène,  $C_{Mn}$  la concentration des ions manganèse dans les sites B. Pour les composés extrêmes,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , les valeurs que nous avons mesurées coïncident avec celles obtenues antérieurement (10) (15).

Ces différents résultats se traduisent d'une part sur la Fig. 4 où sont représentées les variations des rapports  $M_{\text{oct}}/M_{\text{tot}}$  (facteur d'inversion octaédrique) en fonction de la composition et d'autre part sur la Fig. 5 qui représente les variations du nombre d'atomes de fer, cobalt et manganèse dans les sites octaédriques en fonction de  $x$ ; les droites en trait mixte correspondent à une distribution statistique pour chacun des trois types d'atomes métalliques.

L'évolution des valeurs obtenues appelle un certain nombre de remarques:

a. Le remplacement progressif du fer par le manganèse dans  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se traduit par une décroissance régulière de la concentration des ions fer dans les sites B (Fig. 5). Il n'y a plus d'ions fer dans les sites B pour une composition

TABLEAU I

Composition	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$u, v$	$C_{Mn}$	100R	Distribution
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	0.66	0.66	—	0.250	—	3.0	$(\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{0.66})(\text{Co}_{0.66}\text{Fe}_{1.34})\text{O}_4$
$\text{CoFe}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	0.62	0.85	0.23	0.259	0.14	3.5	$(\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.62}\text{Mn}_{0.23})(\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.27})\text{O}_4$
$\text{CoFeMnO}_4$	0.54	0.98	0.44	0.262	0.28	3.4	$(\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{0.54}\text{Mn}_{0.44})(\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.46}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_4$
$\text{CoFe}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_4$	0.40	0.75	0.35	0.265	0.45	5.0	$(\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.35})(\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.90})\text{O}_4$
$\text{CoFe}_{0.35}\text{Mn}_{1.65}\text{O}_4$	0.35	0.65	0.30	$u = 0.258$ $v = 0.372$	0.68	7.0	$(\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.30})(\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{1.35})\text{O}_4$
$\text{CoMn}_2\text{O}_4$	—	0.30	0.30	$u = 0.254$ $v = 0.385$	0.85	5.0	$(\text{Co}_{0.70}\text{Mn}_{0.30})(\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{1.70})\text{O}_4$

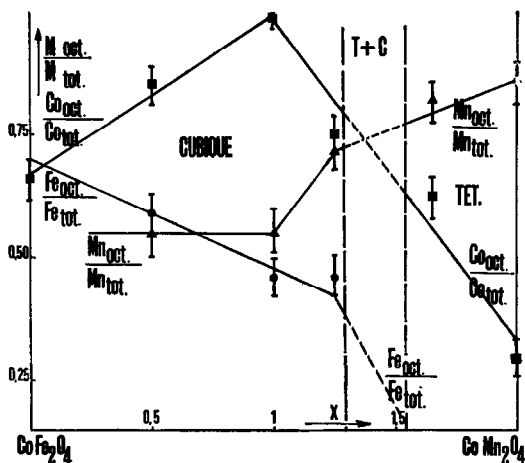


FIG. 4. Variation du facteur d'inversion octaédrique avec la composition.

voisine de  $\text{CoFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  située dans la partie tétragonale du diagramme.

b. On distingue deux comportements différents pour les cations manganèse et cobalt suivant que la composition se situe d'un côté ou de l'autre du composé  $\text{CoFeMnO}_4$  (Fig. 4):

Pour  $0 < x \leq 1$ , le cobalt réparti statistiquement pour  $x = 0$ , devient majoritaire dans les sites B pour arriver à la saturation lorsque  $x = 1$ . Le manganèse semble également partagé entre les deux sortes de sites, avec une certaine préférence pour les sites A.

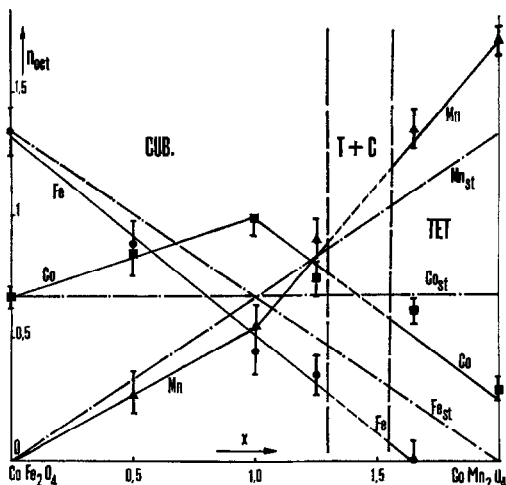


FIG. 5. Variation du nombre d'atomes de fer, cobalt et manganèse avec la composition. En trait mixte: les distributions statistiques pour chacun des trois types d'atomes métalliques.

Pour  $1 < x < 2$ , la concentration du cobalt dans les sites B décroît. La concentration en manganèse octaédrique varie brusquement de 0.54 à 0.75 à partir de  $x = 1.2$  pour rester à peu près constante jusqu'à  $x = 2$  ( $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ).

Les répartitions réelles peuvent être comparées aux répartitions statistiques sur la Fig. 5. On relève la préférence constante des atomes de fer pour les sites A ainsi que l'infléchissement de la courbe  $n_{\text{Co}}$ . En ce qui concerne le manganèse, sa tendance vis-à-vis des sites A s'inverse aux environs de  $x = 1$  (la courbe  $n_{\text{Mn}} = f(x)$  coupe la droite de répartition statistique en présentant une discontinuité brusque de pente).

c. La distorsion du réseau des oxygènes augmente avec la teneur en manganèse dans toute la zone cubique ( $0 \leq x \leq 1.25$ ). La variation de  $u$ , depuis 0.250 jusqu'à 0.265 (Tableau I), correspond à une variation relative de 6% de la distance cation B—oxygène qui passe de 2.10 à 1.98 Å.

## E. Discussion et Problème des Charges des Cations

### I. Discussion des Résultats

La distorsion tétragonale du réseau, qui apparaît sur le diagramme de phases basse température pour une composition voisine de  $\text{CoFeMnO}_4$   $x = 1$  (Fig. 1) se traduit sur la Fig. 4 par une brusque variation du rapport  $\text{Mn}_{\text{oct}}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  qui passe de 0.54 à 0.72. Baffier et Huber (5) ont remarqué une telle variation lors de l'étude des manganites spinelles  $x \text{Mn}_3\text{O}_4 + (1-x) \text{Cu}(\text{FeCr})\text{O}_4$ .

Dès qu'on atteint la concentration correspondant à l'apparition de la zone biphasée ( $x$  légèrement supérieur à 1.25), il y a dismutation en deux composés: l'un, cubique,  $\text{CoFe}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_4$  pour lequel la concentration en manganèse octaédrique ( $C_{\text{Mn}} = 0.45$ ) est inférieure à la valeur critique  $C_{\text{Mn}} = 0.60$ , l'autre, tétragonal,  $\text{CoFe}_{0.33}\text{Mn}_{1.65}\text{O}_4$  pour lequel  $C_{\text{Mn}}$  (0.67) est supérieure à la valeur critique.

Dans la partie cubique du diagramme ( $0 \leq x \leq 1.25$ ), l'augmentation de l'écart de position des oxygènes par rapport à leur position idéale montre que le nombre d'octaèdres  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$  localement déformés croît avec la teneur en manganèse jusqu'à la déformation macroscopique.

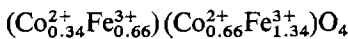
Nos conclusions recourent donc les études antérieures consacrées aux manganites (10, 16-19).

## 2. Application au Problème des Charges des Cations

La Fig. 6 est à cet égard extrêmement significative. Dans les manganites spinelles, en effet, l'apparition de la distorsion coïncide avec une concentration d'ions  $Mn^{3+}$  dans les sites octaédriques voisine de 0.55 à 0.65. Ceci permet d'affirmer avec une quasi certitude que tous les ions  $Mn^{3+}$  sont stabilisés dans les sites B par effet Jahn-Teller.

### a. Distribution Ionique des Termes Extrêmes.

Le ferrite de cobalt:  $CoFe_2O_4$  a été étudié par de nombreux auteurs. Compte tenu de la distribution statistique qui lui est attribuée (14), nous proposons la formule ionique



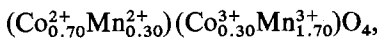
en nous appuyant sur les remarques suivantes:

1. À notre connaissance, les études antérieures n'ont jamais mis en évidence de fer à l'état  $Fe^{2+}$  dans les ferrites de métaux de transition du type  $MFe_2O_4$ .

2. Les ions  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) et  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) ont une énergie de stabilisation à peu près identique dans les deux sortes de sites.

3. Cette formule qui ne comporte pas de  $Fe^{2+}$  est corroborée par Navrotsky (20) qui montre thermodynamiquement qu'il y a moins de 5% d'ions  $Co^{3+}$  dans les sites B.

Le manganite de cobalt:  $CoMn_2O_4$  a un degré d'inversion variable avec la température de trempe (10). A  $950^\circ C$ , 30% des sites A sont occupés par du manganèse; nous proposons la formule ionique.

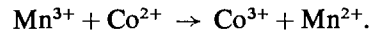


en nous appuyant sur les remarques suivantes:

4. En ce qui concerne le manganèse, tout le manganèse octaédrique est à l'état  $Mn^{3+}$  (effet Jahn-Teller).

5. En ce qui concerne le cobalt, les considérations thermodynamiques de Navrotsky (20) (disparition de la discontinuité dans la variation de l'enthalpie du manganite de cobalt) sont en faveur de la présence d'ions  $Co^{3+}$  en sites B.

6. Le diagramme oxyde de cobalt-oxyde de manganèse (21) montre que la réduction de  $Mn_2O_3$  en  $Mn_3O_4$  à  $800^\circ C$  se fait très facilement dès qu'on ajoute une petite quantité de cobalt. Le cobalt a un pouvoir réducteur sur le manganèse suivant la réaction



Pour les faibles teneurs en cobalt, il semble alors que  $Co^{3+}$  vienne remplacer  $Mn^{3+}$  en sites B.

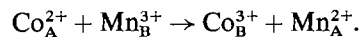
7. Le changement de degré d'inversion avec la température de trempe peut s'expliquer par la formule ionique que nous proposons. Plus la température est élevée, plus il y a d'ions  $Co^{3+}$  et plus l'inversion du manganite est prononcée. En même temps, la valeur de  $c/a$  décroît avec l'augmentation de température, traduisant une diminution du nombre d'ions  $Mn^{3+}$  dans les sites B.

Remarquons que la distribution proposée est en désaccord avec celle déterminée par Wickham et Croft (22), Irani, Sinha et Biswas (16) et Aoki (21):  $(Co^{2+})(Mn_2^{3+})O_4$ . Cette dernière formule ne peut pas être retenue, car elle ne tient pas compte de la répartition réelle.

b. Discussion sur la répartition des charges cationiques dans la série. Nous nous basons pour cela sur la distribution métallique expérimentale et sur la répartition ionique des termes extrêmes (remarques précédentes 1 à 6).

On distingue pour les charges des ions deux comportements différents au cours de la substitution du fer par le manganèse.

$0 \leq x \leq 1$ : Dans la réaction fictive de substitution correspondant à  $x$  croissant, on ajoute des ions  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ) au ferrite de cobalt statistique. Etant donné l'occupation croissante des sites B par le cobalt (Fig. 5), on peut supposer que les ions  $Co_A^{2+}$  vont être déplacés dans les sites B, avec changement d'état d'oxydation, suivant:



La constance de l'occupation des sites A par les ions  $Fe^{3+}$ , malgré la diminution du taux de fer dans les composés, s'expliquerait en fait par le processus global:

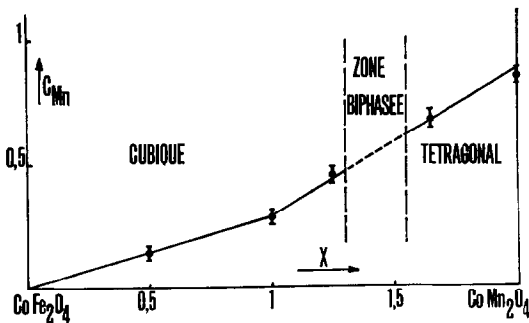
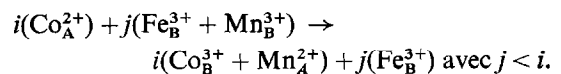
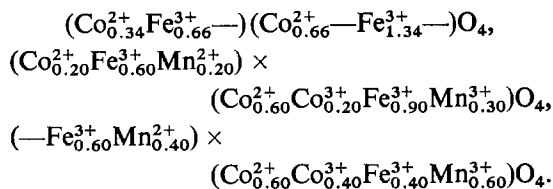


FIG. 6. Variation de la concentration en manganèse dans les sites B en fonction de la composition.

Pour les composés correspondant à  $x=0$ ,  $x=1/2$  et  $x=1$ , les formulations seraient les suivantes:

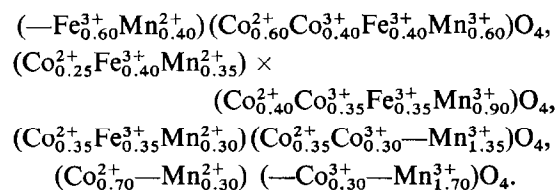


La formulation du dernier composé est contraire aux résultats de Yagnik et Mathur (10), et du point de vue de la distribution des atomes métalliques qui n'a pas été déterminée, et du point de vue de la répartition des charges: il faudrait admettre selon ces auteurs que tout le manganèse se trouve dans les sites B à l'état d'oxydation +2.

$1 < x \leq 2$ : Le mécanisme global supposé pour les faibles taux de substitution se trouverait stoppé par l'augmentation rapide de l'occupation des sites B par le manganèse (la concentration du manganèse dans les sites A restant pratiquement constante) et la décroissance des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans les deux types de sites.

La diminution corrélative du nombre d'atomes de cobalt dans les sites octaédriques pourrait s'expliquer par le processus suivant: passage des ions  $\text{Co}^{2+}$ , sans changement d'état d'oxydation, des sites B vers les sites A jusqu'à la limite correspondant à la répartition des charges dans  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .

Ainsi, pour les composés correspondant à  $x=1$ ,  $x=5/4$ ,  $x=1.65$  et  $x=2$ , les formulations seraient les suivantes:



La Fig. 7, qui représente les variations du nombre des divers ions fer, cobalt et manganèse dans les sites A et B en fonction de la composition, illustre ces interprétations.

En résumé,

1. Pour les taux de substitution inférieurs à 1, le remplacement du fer par le manganèse peut se traduire par une oxydo-réduction partielle cobalt-manganèse, accompagnée d'un transfert des ions dans les deux sortes de sites, par l'intermédiaire des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . La concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$  reste stationnaire dans les sites B.

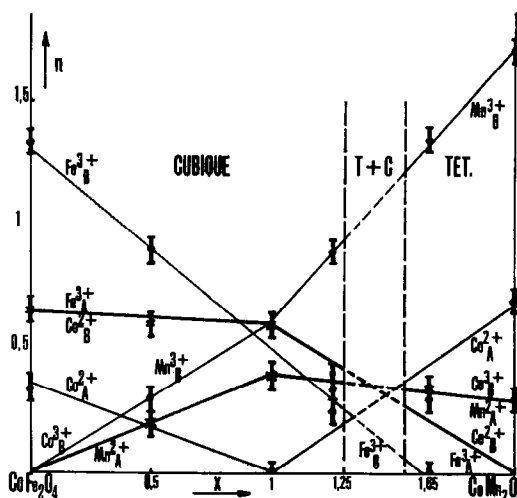


FIG. 7. Variation du nombre des divers ions fer, cobalt et manganèse dans les sites A et B en fonction de la composition.

2. Pour les taux de substitution supérieurs à 1, le remplacement du fer par le manganèse se traduit par l'occupation progressive des sites B par les ions  $\text{Mn}^{3+}$ , accompagnée du transfert des ions  $\text{Co}^{2+}$  des sites B vers les sites A. La concentration des ions  $\text{Co}^{3+}$  reste stationnaire dans les sites B.

## Conclusion

Cette étude consacrée à la distribution des ferri-manganites de cobalt  $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  a permis de mettre en évidence les phénomènes suivants:

Une concentration d'ions distordants  $\text{Mn}^{3+}$  de l'ordre de 60% en sites B est nécessaire pour observer une déformation macroscopique de la maille par effet Jahn-Teller.

La quasi indifférence du fer  $\text{Fe}^{3+}$  pour les coordinences 4 ou 6.

La grande facilité pour le cobalt de passer d'une site à l'autre, en relation probablement avec des phénomènes d'oxydation ou de réduction.

## Acknowledgments

Nous tenons à remercier Monsieur P. Meriel, Ingénieur au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, auquel nous sommes redevables des spectres de diffraction de neutrons.

## References

1. D. S. MACLURE, *J. Phys. Chem. Solids* 3, 20 (1957).
2. J. D. DUNITZ ET L. E. ORGEL, *J. Phys. Chem. Solids* 3, 311 (1957).

3. G. BLASSE, thèse, Leiden, 1963.
4. H. A. JAHN ET E. TELLER, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **161**, 220 (1937).
5. N. BAFFIER ET M. HUBER, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 737 (1972).
6. H. OHNISHI ET T. TERANISHI, *J. Phys. Soc. Jap.* **16**, 35 (1961)
7. G. BLASSE, *Phys. Res. Rep.* **20**, 528 (1965).
8. B. BOUCHER, R. BUHL ET M. PERRIN, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 363 (1970).
9. B. BOUCHER, R. BUHL, R. DI BELLA ET M. PERRIN, *J. Phys. (Paris)* **31**, 113 (1970).
10. R. BUHL, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 805 (1969).
11. C. M. YAGNIK ET H. B. MATHUR, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **6**, 211 (1968).
12. M. GRENOT ET M. HUBER, *C. R. Acad. Sci.* **261**, 5124 (1965).
13. N. BAFFIER ET M. HUBER, *C. R. Acad. Sci.* **268**, 1521 (1969).
14. N. BAFFIER, thèse, Paris, 1970.
15. G. D. RIECK ET F. C. M. THIJSEN, *Acta Crystallogr., Sect. B* **24**, 7, 982 (1968).
16. K. S. IRANI, A. P. B. SINHA ET A. B. BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 711 (1962).
17. L. CERVINKA, *Czech. J. Phys.* **15**, 747 (1965).
18. S. T. KSHIRSAGAR ET A. B. BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1493 (1967).
19. B. N. NAIK ET A. P. B. SINHA, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **7**, 170 (1969).
20. A. NAVROTSKY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 59 (1969).
21. I. AOKI, *J. Phys. Soc. Jap.* **17**, 53 (1962).
22. D. G. WICKHAM ET W. J. CROFT, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 351 (1958).