

## Les antimonites antiferromagnétiques $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ et $\text{NiSb}_2\text{O}_4$

J. R. GAVARRI

*E.R.A. au CNRS n° 456, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay-Malabry et Université Paris 13, 93430 Villetaneuse, France*

et A. W. HEWAT

*I.L.L., Avenue des Martyrs, 156 X, 38042 Grenoble Cedex, France*

Received February 14, 1983

Des études par diffraction de neutrons ont été réalisées afin de préciser l'évolution de l'ordre antiferromagnétique des spins dans  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  et dans  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ . Les températures de Néel valent, respectivement, 60 et 46 K et les effets magnétostrictifs sont interprétés. L'antimonite  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  a été synthétisé par voie hydrothermale. Les distorsions de nature orthorhombique du réseau sont reliées aux seuls défauts structuraux.

Neutron diffraction has been used to study the variation of antiferromagnetic order in the antimony isomorphous  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  ( $T_N \sim 60$  K) and  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  ( $T_N \sim 46$  K). The magnetic moments have been related to the  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  spins and magnetostrictive effects have been interpreted. The influence of the method of synthesis is mentioned: polycrystalline  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  has been obtained from hydrothermal synthesis. Orthorhombic distortions are not connected with magnetic interactions but with structural defects.

L'étude systématique des antimonites  $\text{MeSb}_2\text{O}_4$  a été entreprise au laboratoire dans le cadre général des relations entre propriétés thermoélastiques et évolution structurale à basse température (1 à 3). Par diffraction de rayons X et de neutrons, nous avons mis en évidence l'existence de deux types distincts d'ordre antiferromagnétique dans  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ , composés isomorphes de  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$  (4). Ainsi que nous l'avons déjà montré (1-3), l'analyse de l'évolution structurale à basse température de ces matériaux obtenus essentiellement sous forme polycristalline permet de caractériser certaines de leurs propriétés anisotropes, compte-tenu de leurs conditions de synthèse et d'histoire thermique: en effet, la présence de résidus

de synthèse rend souvent aléatoire les mesures physiques macroscopiques.

### I. Résultat antérieurs

Dans  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  et à  $T = 6$  K, les spins des ions  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ,  $L = 3$ ) sont tous parallèles à l'intérieur d'une même chaîne d'octaèdres  $[\text{NiO}_6]$ ; les distances Ni-Ni de 3 Å le long de l'axe c peuvent être associées à une interaction d'échange  $J_1^{\parallel}$ . Mais entre deux chaînes voisines et dans un même plan (ab) ces spins sont antiparallèles, avec des distances Ni-Ni de 5,9 Å environ et une interaction de superéchange  $J_2^{\parallel}$ .

Dans  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  les spins des ions  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ,  $L = 0$ ) appartenant à une même chaîne d'octaèdres sont antiparallèles (in-

TABLEAU I

Composés	$MnSb_2O_4$	$NiSb_2O_4$
<b>Constantes élastiques<sup>a</sup></b> (en $10^{-11} Pa^{-1}$ )		
$s_{11} + s_{12}$	1,2	1,23
$s_{13}$	-0,40	-0,46
$s_{33}$	1,5	1,23
<b>Paramètres de maille à 300 K</b> (en Å)		
$a$	8,709	8,372
$c$	5,996	5,907
<b>Synthèse</b>	Mélange de poudres Ampoule scellée sous vide	Mélange du poudres sous flux d'azote
<b>Produits initiaux</b>	Mn + $Mn_3O_4$ + $4Sb_2O_3$	NiO + $Sb_2O_3$
<b>Température</b>	480°C	500°C
<b>Temps (synthèse + recuit)</b>	20 jours	4 jours
<b>Résidus</b>	$Mn_3O_4$ + $Sb_2O_3$ (<10%)	<2%?
<b>Modes magnétiques</b>	$A_x = S_1(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) - S_2(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ + $S_3(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}) - S_4(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$	$C_z = S_1(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) + S_2(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ - $S_3(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}) - S_4(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$
<b>Moments <math>M</math> (<math>\mu_B</math>)</b>		
$T = 6 K$	(3,8 0 0) $\pm$ 0,8	(0 0 1,8) $\pm$ 0,3
$T = 44 K$	(2,45 0 0) $\pm$ 0,8	(0 0 $\epsilon$ ?) $\pm$ 0,3
<b>Anomalies de dilatation</b>	à $T = 70 K$ , $\alpha_c = \frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$ est maximum;	Pas d'anomalie
	à $T = 6 K$ : $\frac{\Delta c}{c_0} = -0,83 \cdot 10^{-3}$	
<b>Groupe spatial (cf. (1 à 3))</b>	$P4_2/mbc$	$P4_2/mbc$ ( $Pbam$ )
<b>Distorsions orthorhombiques</b> ( $a - b$ )/ $a_0$ (1 à 3)	Faibles ( $\sim 10^{-3}$ )	Faibles ( $\sim 10^{-3}$ )
<b>Positions atomiques (<math>P4_2/mbc</math>):</b>	$Me^{2+}(d) 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; Sb^{3+}(h) x, y, 0; O_1(g) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}; O_2(h) x, y, 0$	

<sup>a</sup> Ces constantes sont calculées à partir des seules données d'évolution structurale (dilatations de  $a$  et  $c$ , facteurs  $B_{ij}$  d'agitation thermique anisotrope, etc.: voir la Réf. (2)).

teraction  $J_1^{\uparrow\downarrow}$ ) mais à l'intérieur d'un plan ( $ab$ ) et entre chaînes voisines (distances de 6,1 Å, superéchange  $J_2^{\uparrow\uparrow}$ ) les spins sont parallèles. Pour cet oxyde, deux températures critiques ont été définies: la température  $T_m = 70 K$  où  $\alpha_c = (1/c)(dc/dT)$  est maximum, et la température  $T_c = 115 \pm 15 K$ . Des effets magnétostrictifs ont été mis en évidence dans  $MnSb_2O_4$  seulement, et le long de l'axe  $c$ , jusqu'à cette température  $T_c$ .

Le Tableau I rassemble les divers résultats antérieurs.

## II. Résultats complémentaires

### Echantillons

La synthèse hydrothermale des antimonites magnétiques  $MeSb_2O_4$  a été entreprise afin d'obtenir des monocristaux de meilleure qualité et de tailles suffisantes (5). Plusieurs essais préliminaires ont con-

duit au choix du mélange  $\text{MnO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$  chauffé à  $510^\circ\text{C}$  pendant 10 jours sous 1000 bar environ. Des cristaux vert clair ont été obtenus sous forme d'aiguilles irrégulières, maclées, ou agglomérées ( $10\ \mu\text{m}$  à  $2\ \text{mm}$ ). Les variations de couleur (clair à foncé) sont dues à la phase  $\text{MnO}$  résiduelle qui recrystallise ou apparaît sous forme d'inclusions vert foncé au sein de certains gros cristaux ( $1$  à  $2\ \text{mm}$  de long) de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ . Après tamisage et tri magnétique, un mélange des deux seules phases  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  est obtenu; la phase orthorhombique résiduelle  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  présente sous forme de cristaux blancs, est alors éliminée. Un broyage modéré permet de bien découpler les réseaux (les compressibilités sont en outre très différentes:  $0,7 \cdot 10^{-11}\ \text{Pa}^{-1}$  pour  $\text{MnO}$ ,  $2 \cdot 10^{-11}\ \text{Pa}^{-1}$  environ pour  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ ).

L'échantillon de  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  est celui-là même utilisé lors des études antérieures (1, 2) (préparé sous flux d'azote à partir de  $\text{NiO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ ).

### Diffraction de neutrons

Deux séries de diagrammes de diffraction

de neutrons ont été obtenues sur le diffractomètre D1A de l'Institut Laue Langevin avec une longueur d'onde de  $1,909\ \text{\AA}$  et dans un domaine angulaire de  $6$  à  $66$  degrés  $2\theta$ . L'évolution des principales raies magnétiques (2) en fonction de la température ( $2,5$  à  $80\ \text{K}$ ) a été analysée, en tenant compte des déterminations antérieures (1) et (2) des divers paramètres cristallographiques et à partir du programme d'affinement Rietveld (6, 7). Les composantes du moment  $M$  ( $M_x, M_y, M_z$ ) sont ainsi connues avec une bonne précision (écarts-types de  $0,10\ \mu_B$ ). L'évolution du moment  $M(T)$  permet de définir des températures de Néel (8) extrapolées. Ces températures sont définies à partir des lois de variations empiriques très différentes, adaptées aux points expérimentaux  $M(T)$ , indiquées dans le Tableau II:  $T_N(\text{MnSb}_2\text{O}_4) = 60 \pm 5\ \text{K}$  et  $T_N(\text{NiSb}_2\text{O}_4) = 46 \pm 2\ \text{K}$ .

Le Tableau II donne les principaux résultats.

Dans  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ , les effets magnétostrictifs observés à partir d'une anomalie de dilatation [(2) et Tableau I], fonction de la

TABLEAU II

Composé Modes magnétiques	$\text{MnSb}_2\text{O}_4$		$\text{NiSb}_2\text{O}_4$	
	$A = S_1 - S_2 + S_3 - S_4$		$C = S_1 + S_2 - S_3 - S_4$	
$T(\text{K})$	$I_{001}$	$M\ (\mu_B)$	$I_{100}$	$M\ (\mu_B)$
2,5 ( $\pm 0,2$ )	—	—	20 345	2,17
4,5	1253	5,1	—	—
10	—	—	19 747	2,07
20	—	—	18 849	1,92
25	—	—	17 503	1,83
30	603	3,75	16 904	1,72
45 ( $\pm 1$ )	363 <sup>a</sup>	2,8	6 730	1,1
60	0	0	0	0
70	0	0	—	—
80	0	0	—	—
Fonction empirique $M(T)$	$M = M_0 \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta$ $\beta = 0,50 \pm 0,10$ $M_0 = 5,3 \pm 0,3$ $T_N = 60 \pm 5\ \text{K}$		$M = M_0 \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta$ $\beta = 0,12 \pm 0,03$ $M_0 = 2,2 \pm 0,2$ $T_N = 46 \pm 2\ \text{K}$	
Vecteur $\mathbf{M}$ ecart-type $\sigma_M$	$T\ 4,5\ \text{K}$ (3,5–3,5 0,2) 0,10		$T = 2,5\ \text{K}$ (–1,0 1,0 1,8) 0,10	

<sup>a</sup> Intensité de la bosse diffuse à  $45\ \text{K}$ :  $I' = 908$ . La somme  $I_{001} + I'$  correspond à la valeur  $I_{001}$  à  $4,5\ \text{K}$ . L'élargissement à mi-hauteur de la bosse diffuse correspond à des domaines de  $50\ \text{\AA}$  à  $T = 45\ \text{K}$ .

température, semblent directement associés à l'existence simultanée de deux phases ordonnée et désordonnée, lorsque la température augmente de 30 à 80 K. Une bosse apparaît en effet au pied de la raie (001) magnétique dès 30 K: la surface (pic + bosse) reste à peu près constante et la bosse (pic diffus) s'élargit régulièrement lorsque la température augmente; son centroïde est décalé vers les petits angles  $2\theta$ . Elle est observable à 80 K, au-delà de  $T_N$ ; les zones associées à cette diffusion auraient des dimensions linéaires de 50 Å environ à 45 K, ces dimensions diminuant lorsque la température augmente; l'élargissement du pic diffus est supposé dû au seul effet de taille.

Par contre, aucune observation de ce genre n'est faite pour  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ : or cet antimonite n'est le siège d'aucun effet magnétostrictif observable; en outre, les lois de variation  $M(T)$  sont très différentes dans ces deux antimonites (Tableau II). Ces différences peuvent être reliées à la nature même de ces transitions para-antiferromagnétiques. Des mesures de chaleurs spécifiques et de susceptibilité sont prévues et permettront de préciser cette question au moins dans le cas de  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  dont la synthèse polycristalline est bien maîtrisée.

### III. Discussion

Les modes magnétiques antérieurs sont donc confirmés (mode A pour  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  et C pour  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ , conformément au Tableau I où nous reprenons les notations des auteurs (4). Les directions des moments qui sont colinéaires, sont précisées (voir Tableau II). Les modules des moments  $M$  diffèrent des résultats antérieurs dans le cas de  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ , composé obtenu ici par synthèse hydrothermale ( $5,1 \pm 0,3 \mu_B$  à  $T = 4,5$  K): en fait les mesures antérieures étaient moins précises (erreur estimée:  $\pm 0,8 \mu_B$ ). L'échantillon utilisé alors était moins bien cristallisé et contenait d'autres résidus de synthèse. L'état de cristallisation est ici meilleur car il s'agit de monocristaux

broyés; les raies de diffraction sont d'ailleurs plus fines, les deux phases polycristallines  $\text{MnO}$  et  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  étant bien séparées. Ces nouvelles valeurs correspondent bien au spin de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  (état S). Il en est de même pour l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  ( $M = 2,1 \pm 0,3 \mu_B$  à  $T = 2,5$  K), dont le moment orbital est bloqué.

Notons que la température  $T_N = 60 \pm 5$  K définie ici pour  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  correspond au maximum  $T_m = 70 \pm 10$  K du coefficient  $\alpha_c$  de dilatation thermique (2). Au-delà de  $T_c = 115 \pm 15$  K les effets magnétostrictifs deviendraient négligeables.

#### Intégrales d'échange

Connaissant les températures de Néel, on peut évaluer les relations entre intégrales d'échange  $J_1$  et de superéchange  $J_2$  en faisant appel à l'approximation du champ moléculaire (8):

$$\frac{3}{2}kT_N = -S(S+1)[Z_1J_1 + Z_2J_2].$$

Chaque ion  $\text{Me}^{2+}$  a ici deux plus proches voisins ( $Z_1 = 2$ ) et chaque chaîne admet quatre chaînes voisines ( $Z_2 = 4$ ). Il vient donc

$$[1] \text{ pour } \text{MnSb}_2\text{O}_4, \text{ avec } S = 2,5: (2J_1^\dagger + 4J_2^\dagger)/k_B = -10,2 \text{ K}$$

$$[2] \text{ pour } \text{NiSb}_2\text{O}_4, \text{ avec } S = 1: (2J_1^\dagger + 4J_2^\dagger)/k_B = -36,0 \text{ K.}$$

Remarquons ainsi que dans le cas de  $\text{MnO}$  (9 à 11) ( $T_N = 118,5$  K) on a selon les auteurs (9, 10) et dans l'approximation du champ moléculaire,  $J_1/k_B = -7,2$  K et  $J_2/k_B = -3,4$  K, les interactions de superéchange Mn-O-Mn étant alors associées à des distances Mn-Mn de 4,5 Å, au lieu de 6,1 Å dans  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ . En supposant  $J_2 \approx 0$  dans  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ , on obtient  $J_1/k_B = -5,1$  K, valeur tout à fait comparable à celle obtenue pour  $\text{MnO}$ .

Par contre dans  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$ , les valeurs des intégrales d'échange  $J_1^\dagger$  et de superéchange  $J_2^\dagger$  sont plus grandes si l'on se réfère à la valeur classique  $T_N = 523$  K caractéristique de  $\text{NiO}$ .

*Magnétostriction*

Dans  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$ , les effets magnétostrictifs peuvent être interprétés à partir d'expressions simplifiées des énergies élastiques et magnétiques (10), rapportées à une unité formulaire  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  de volume  $V$

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2} C_{33} \cdot \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 \cdot V \quad \text{et} \\ \Delta E_m = 2 \cdot \bar{S}^2 \cdot j_1 \cdot J_1 \cdot \frac{\Delta c}{c}$$

Ces expressions ont été obtenues par adaptation des formulations (9, 10) classiques, à des structures uniaxes quadratiques. On a supposé l'absence de tout effet magnétostrictif dans le plan (**ab**) avec  $j_2 = 0$ ; par définition  $j = dJ/J : dr/r$ ,  $r$  est la distance Me-Me concernée. Le rapport  $\Delta c/c$ , défini antérieurement ((2) et Tableau I) caractérise, pour une température donnée, la magnétostriction le long de l'axe  $c$ ;  $\Delta c$  mesure l'écart par rapport à une loi de Debye classique extrapolée (2). La constante d'élasticité  $C_{33}$  est reliée à la constante élastique  $s_{33}$  évaluée en (2) selon:

$$C_{33} = \left[ s_{33} - \frac{2s_{13}}{s_{11} + s_{12}} \right]^{-1}$$

Après minimisation de l'énergie totale  $E_{\text{el}} + \Delta E_m$  par rapport à  $\Delta c/c$  il vient

$$\frac{\Delta c}{c} = -\frac{2S^2}{V} \cdot j_1 \cdot J_1 \cdot C_{33}^{-1} (j_1 < 0 \quad J_1 < 0)$$

La mesure de  $\Delta c/c$  ( $= -0,83 \cdot 10^{-3}$ ) (Tableau 1) a été obtenue à partir de l'échantillon utilisé en (2) et pour lequel la température de Néel extrapolée à partir des deux seules mesures à 6 et 44 K est voisine de celle obtenue dans la présente étude ( $\approx 70$  K). En utilisant toutefois les valeurs plus fiables de la présente étude  $S = 2,5$  et  $J_1/k = -5,1$  K, on obtient la valeur numérique suivante à  $T = 4,5$  K ( $C_{33} = 1,2 \cdot 10^{11}$  Pa,  $V = 103 \text{ \AA}^3$ ):  $j_1 = -12 \pm 4$ . Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour  $\text{MnO}$  (9, 10) dans l'approximation du champ moléculaire ( $j_1 = -21$ ); mais ces divers résultats dépendent fortement des constantes élastiques qui varient elles-mêmes avec la température.

TABLEAU III

Composé	Référence	Distorsion <sup>c</sup> ( $a - b$ )/ $a_0$ (à 300 K)	Couleur	Moment $M$ ( $\mu_B$ )
$\text{MnSb}_2\text{O}_4$	(2)	$5 \cdot 10^{-3}$	Vert clair	$3,8 \pm 0,8^d$ $T = 6$ K
$\text{MnSb}_2\text{O}_4$	<sup>a</sup>	$1 \cdot 10^{-3}$	Vert	$5,1 \pm 0,3^d$ $T = 4,5$ K
$\text{NiSb}_2\text{O}_4$	<sup>a</sup>	$1 \cdot 10^{-3}$	Jaune-vert	$2,1 \pm 0,3$ $T = 2,5$ K
$\text{ZnSb}_2\text{O}_4$	(1)	$5 \cdot 10^{-3}$	Blanc-gris	Non magnétique
$\text{SnPb}_2\text{O}_4$	(3)	$1 \cdot 10^{-3}$	Jaune clair	Non magnétique
$\text{Pb}_3\text{O}_4$	(1) <sup>b</sup> (12)	5 à $50 \cdot 10^{-3}$	Orange/rouge	Non magnétique

<sup>a</sup> Présente étude; cristaux broyés.

<sup>b</sup> Les échantillons commerciaux peuvent présenter de très importantes distorsions; après recuit la distorsion diminue sans s'annuler totalement ( $10^{-3}$ ): Cf. la Réf. (12).

<sup>c</sup> Le paramètre  $(a - b)/a_0$  est calculé à partir des élargissements des raies ( $hkl$ ) avec  $h \neq k$ . La morphologie de croissance cristalline (aiguilles) peut induire un effet de taille, observable sur les raies ( $hhl$ ), les raies ( $00l$ ) restant fines.

<sup>d</sup> Compte-tenu des erreurs, la distorsion augmenterait lorsque le moment moyen  $M$  s'écarte de la valeur idéale c'est-à-dire lorsqu'il y a déficit d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ ; la non-stoechiométrie se traduit par des déformations angulaires d'octaèdres ( $\text{MnO}_6$ ) et des déplacements relatifs de chaînes d'octaèdres, ce qui explique la distorsion orthorhombique du réseau.

### *Influence de la synthèse*

Contrairement aux autres isomorphes  $MeX_2O_4$ , la synthèse polycristalline de  $MnSb_2O_4$  présente de sérieuses difficultés; les deux types de synthèses utilisées mettent chacune en jeu soit la phase  $Mn_3O_4$  soit la phase  $MnO$ , toutes deux très stables dans ces conditions d'élaboration. Il est connu que les réactions solide-solide impliquant des ions  $Mn^{2+}$  sont très lentes.

Les deux échantillons de  $MnSb_2O_4$  étudiés présentent du fait de leur élaboration des distorsions du réseau quadratique différentes et reliées à l'état de cristallisation et à la stoechiométrie. Ces distorsions orthorhombiques continues (3) sont systématiques dans cette famille  $MeX_2O_4$  et varient suivant les histoires thermiques: elles sont totalement découplées des effets magnétostrictifs. Le Tableau III compare les diverses distorsions que nous observons en moyenne dans divers isomorphes, magnétiques ou non. Par contre, si le défaut d'ions  $Mn^{2+}$  est l'une des causes de la distorsion du réseau, alors la mesure du moment magnétique moyen  $M$  permettrait aussi de caractériser la non stoechiométrie. Nous traiterons ultérieurement de cette éventualité.

Les techniques d'évolution structurale (rayons X, neutrons) sur poudres permettent ainsi une approche avantageuse de diverses propriétés anisotropes, ce que n'autorisent pas les méthodes macroscopiques directes du type susceptibilité magnétique ou capacité calorifique.

### **Remerciements**

La synthèse hydrothermale des isomorphes  $MeX_2O_4$  est actuellement entreprise au Centre Scientifique et Polytechnique de l'Université Paris Nord (Laboratoire de Chimie Physique: Professeur Pommier et Professeur Lucazeau). Elle a fait appel aux compétences de Françoise Genet que nous tenons à remercier tout particulièrement.

### **Références**

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, J. P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **36**, 81 (1981).
4. J. A. GONZALO, D. F. COX, ET G. SHIRANE, *Phys. Rev.* **147**(2), 415 (1966).
5. E. KOYAMA, I. NAKAI, ET K. NAGASHIMA, *Nippon Kagaku Kaishi* **8**(6), 793 (1979).
6. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
7. A. W. HEWAT ET I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 463 (1976).
8. L. NEEL, *Ann. Phys.* **8**, 237 (1937).
9. D. BLOCH, P. CHARBIT, ET R. GEORGES, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. B* **266** (1968).
10. D. BLOCH AND R. MAURY, *Phys. Rev. B* **7**(11), 4883 (1973).
11. M. E. LINES AND E. D. JONES, *Phys. i. Rev.* **139**(4A), 1313 (1965).
12. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **26**, 357 (1978).