

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE DE MnGeN_2 PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

M. Wintenberger

Laboratoire de Diffraction Neutronique, CEN-G, BP 85, 38-Grenoble

et

J. Guyader et M. Maunaye

Laboratoire de Chimie Minérale C, Faculté des Sciences de Rennes, 35-Rennes

(Reçu le 13 septembre 1972 par E.F. Bertaut)

Par diffraction neutronique on a précisé les coordonnées des atomes Mn et N, antérieurement déterminées par rayons X, dans MnGeN_2 . La structure magnétique est semblable à celle du composé isotype βFeNaO_2 : chaque atome a son moment antiparallèle à celui de ses quatre premiers voisins.

INTRODUCTION

LE COMPOSÉ MnGeN_2 a été préparé pour la première fois par Guyader, Maunaye et Lang.¹ Il a une structure² tétraédrique, dérivée de celle de la wurtzite par une mise en ordre des atomes Mn et Ge, avec pour groupe spatial $Pna2_1$ et $Z = 4$. Il est ainsi isotype de βFeNaO_2 .³

Suivant les conditions de préparation le rapport Mn/Ge peut varier. L'étude de la susceptibilité indique que le composé est antiferromagnétique avec T_N voisin de 175°C. A cet antiferromagnétisme se superpose un léger ferromagnétisme, l'intensité d'aimantation variant d'un échantillon à l'autre, probablement par suite des différences de composition, mais sans s'annuler lorsque Mn/Ge est le plus voisin de l'unité.

Ce composé étant le premier exemple d'un nitrure à structure tétraédrique contenant un métal de transition, il nous a paru intéressant d'en étudier la structure magnétique par diffraction neutronique. Au cours de ce travail nous avons été amenés à retoucher légèrement les coordonnées des atomes.

L'échantillon de poudre utilisé pour la diffraction neutronique avait un rapport Mn/Ge égal à 1,03. Les diagrammes ont été enregistrés à 250°C, à température ambiante et à 4,2 K avec une longueur d'onde de 1,15 Å.

Nous noterons tout de suite que, contrairement à βFeNaO_2 dont la dilatation thermique est élevée et nettement anisotrope, le nitrure ne présente pas de déformation perceptible de la maille en fonction de la température.

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

L'accord entre les intensités des raies nucléaires observées à 250°C et les intensités calculées avec les coordonnées de la référence (2) n'est pas très bon, le résidu $R_n = (\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|) / (\sum I_{\text{obs}})$ étant de 0,22. Les atomes d'azote sont les plus difficiles à localiser par rayons X, alors qu'ils ont la longueur de Fermi la plus élevée pour les neutrons ($b = 0,94 \cdot 10^{-12}$ cm). Par ailleurs les atomes Mn et Ge ont des pouvoirs diffusants très proches pour les rayons X et très différents pour les neutrons ($b_{\text{Ge}} = 0,84 \cdot 10^{-12}$ cm, $b_{\text{Mn}} = -0,36 \cdot 10^{-12}$ cm). Enfin, étant donnée la structure

magnétique qui sera décrite dans le paragraphe suivant, le rapport des intensités des raies magnétiques 100 et 101 ne dépend que de la coordonnée x de Mn. Nous avons pu ainsi déterminer celle ci directement, et avons obtenu $x = 0,076$.

Pour préciser la structure cristalline nous avons utilisé 23 raies nucléaires, dont certaines sont confondues sur le diagramme. Il ne nous était pas possible dans ces conditions d'affiner toutes les coordonnées. Nous nous sommes donc bornés à améliorer les coordonnées des atomes d'azote puis la coordonnée y de Mn. Les nouvelles coordonnées ainsi obtenues étant alors maintenues constantes les coordonnées de Ge ont été à nouveau affinées en utilisant les données de rayons X de Maunay *et al.*² On obtient ainsi les paramètres du Tableau 1, avec des résidus respectifs R_n pour les neutrons et R_x pour les rayons X, tous deux égaux à 0,07.

Tableau 1. Coordonnées réduites dans MnGeN_2

	x	y	z
Mn	0,076	0,615	0
Ge	0,076	0,117	-0,008
N _I	0,063	0,113	0,356
N	0,098	0,642	0,405

Les intensités nucléaires observées et calculées sont portées dans le Tableau 2. Le Tableau 3 indique les distances interatomiques. Les distances moyennes Mn-N et Ge-N apparaissent plus différentes que dans l'étude antérieure, mais sont en meilleur accord avec les rayons tétraédriques de N (0,70 Å) Ge (1,22 Å) et Mn (1,38 Å) donnés par Wyckoff.⁴

STRUCTURE MAGNETIQUE

Nous avons déterminé la structure magnétique à partir du diagramme enregistré à température ambiante, obtenu avec le même appareillage que le diagramme à 250°C. Le diagramme obtenu à 4,2K avec un autre dispositif nous a servi à mesurer le moment du manganèse à saturation.

Tableau 2. Intensités nucléaires calculées et observées à 250 C

hkl	$I_{\text{calculé}}$	$I_{\text{observé}}$
1 1 0 } 0 1 1 }	126	141
0 2 0 } 1 1 1 }	34,4	34,2
1 2 0	76,6	69
2 0 0	48	56
0 0 2	110	113
2 1 0 } 1 2 1 }	221	220
2 0 1	99,5	113
2 1 1	24	24
1 1 2	30,5	29,5
2 2 0	0,2	0
0 2 2 } 1 3 0 }	60,7	48,5
0 3 1 } 2 2 1 }		
1 2 2 } 1 3 1 }	200	195
2 0 2 }		
2 1 2	16,2	19
3 1 0	18	24
2 3 0	55	39

Les caractéristiques du diagramme magnétique sont les mêmes que pour βFeNaO_2 .⁵

- (a) la maille magnétique est identique à la maille chimique,
- (b) les raies (200), (002), (012) et (201) n'ont pas de contribution magnétique,
- (c) les raies (001) et (010) sont absentes.

En numérotant les atomes de 1 à 4 dans l'ordre suivant

$$\begin{aligned} &x, y, z \\ &x, y, 1/2 + z \\ &1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z \\ &1/2 + x, 1/2 - y, z \end{aligned}$$

et définissant les modes

$F(++++)$, $G(+--+)$, $C(++--)$ et $A(++--)$ on peut déduire des observations ci-dessus que la structure se décrit par un mode Gz comme celle de βFeNaO_2 , le groupe magnétique étant $Pn'a2'_1$.

Tableau 3. Distances interatomiques. Les atomes sont numérotés de 1 à 4 comme indiqué dans le texte

Voisinage de Mn			Voisinage de Ge		
Mn(1)	N _{II} (1)	2,14	Ge(1)	N _I (1)	1,92
Mn(1)	N _{II} (2)	2,03	Ge(1)	N _I (2)	1,85
Mn(1)	N _I (2)	2,14	Ge(1)	N _{II} (3)	1,94
Mn(1)	N _I (3)	2,14	Ge(1)	N _{II} (2)	1,95
Moyenne Mn - N = 2,11			Moyenne Ge - N = 1,91		
N _{II} (2)	N _{II} (1)	3,41	N _I (1)	N _I (2)	3,10
N _{II} (2)	N _I (2)	3,53	N _I (1)	N _{II} (3)	3
N _{II} (2)	N _I (3)	3,40	N _I (1)	N _{II} (2)	2,92
N _{II} (1)	N _I (2)	3,44	N _I (2)	N _{II} (2)	3,32
N _{II} (1)	N _I (3)	3,46	N _I (2)	N _{II} (3)	3,32
N _I (2)	N _I (3)	3,29	N _{II} (3)	N _{II} (2)	3,10
Moyenne N - N 3,42			Moyenne N - N 3,17		

Tableau 4. Intensités nucléaires calculées et observées à température ambiante

hkl	$I_{\text{calculé}}$	$I_{\text{observé}}$
1 0 0	4,7	4,3
1 1 0	21,8	20,5
0 1 1		
1 0 1	13,6	12,5
0 2 0	18,2	20,8
1 1 1		
1 2 0	0,1	0
2 1 0	8,9	10
1 2 1		
1 0 2	0,8	0
2 1 1	5,6	5,8
1 1 2	3,3	5
2 2 0	5	3,6
0 2 2	15	12,6
1 3 0		
0 3 1		

Le Tableau 4 donne les valeurs des intensités observées et des intensités calculées pour le mode G_z en utilisant pour Mn^{2+} le facteur de forme de Hastings, Elliott et Corliss.⁶ Le résidu vaut 0,13 en prenant en compte toutes les raies magnétiques, dont certaines, surtout celles aux angles les plus grands, sont déterminées par différence et connues avec peu de précision. On trouve à température ambiante un moment de $3,5 \pm 0,3 \mu_B$ par atome de manganèse. A 4,2 K ce moment vaut $4,8 \pm 0,3 \mu_B$.

DISCUSSION

Le mode magnétique G observé est, comme dans le cas de βFeNaO_2 , celui qui s'accorde avec l'hypothèse d'interactions antiferromagnétiques entre chaque Mn^{2+} et ses quatre premiers voisins Mn^{2+} . En ce qui concerne la direction des moments, un calcul d'énergie dipolaire relatif au mode G , utilisant la méthode de Bertaut,⁷ favorise, pour βFeNaO_2 comme pour MnGeN_2 , la direction Oy ; la direction Ox est la plus défavorable. Dans ce cas l'anisotropie n'est pas d'origine dipolaire; la configuration G_z observée indique clairement qu'il doit y avoir un couplage spin-orbite, donc un moment magnétique orbital pas complètement bloqué qui pourrait provenir de la basse symétrie du polyèdre des anions premiers voisins comme dans KMnF_3 .⁸ Les deux composés sont faiblement ferromagnétiques (la composante F est inobservable par diffraction neutronique) et un couplage des modes G_z et F_y est permis par la symétrie. Un tel couplage peut être soit antisymétrique (Dzialoshinski Moriya à deux ions), soit symétrique à un ion. De même que dans FeNaO_2 on peut supposer qu'il s'agisse d'un couplage antisymétrique bien que l'on doive peut-être attendre des mesures magnétiques pour être plus affirmatif.

En conclusion cette étude montre l'analogie du comportement magnétique d'un nitrure à structure tétraédrique normale avec celui d'un oxyde isotype, les liaisons chimiques paraissant ainsi très comparables dans les deux composés.

REFERENCES

1. GUYADER J., MAUNAYE M. et LANG J., *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* **272** c, 311 (1971).
2. MAUNAYE M., MARCHAND R., GUYADER J., LAURENT Y. et LANG J., *Bull. Soc. Franc. minér. Crist.* **94**, 561 (1971).
3. BERTAUT E.F. et BLUM P., *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* **239**, 429 (1954).
4. WYCKOFF R.W.G., *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience (1948).
5. BERTAUT E.F., DELAPALME A. et BASSI G., *J. Phys.* **25**, 545 (1964).
6. HASTINGS J.M., ELLIOTT N. et CORLISS L.M., *Phys. Rev.* **115**, 13 (1959).
7. BERTAUT E.F., *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* **246**, 3335 (1958).
8. PEARSON J.J., *Phys. Rev.* **121**, 695 (1961).

The position parameters of Mn and N atoms in MnGeN_2 have been improved using neutron diffraction data. The magnetic structure is similar to that of the isotypic compound βFeNaO_2 , the moment of each Mn being antiparallel to the moments of its four nearest neighbours.