

Etudes par Diffraction Neutronique et RMN de ZnMn_3C et $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$

D. FRUCHART ET E. F. BERTAUT

*Laboratoire des Rayons X, C.N.R.S., B.P. No. 166—38042—Grenoble—Cedex et
Laboratoire de Diffraction Neutronique, C.E.N.G., B.P. No. 85—38041—Grenoble—Cedex*

B. LE CLERC, LE DANG KHOÏ, ET P. VEILLET

Institut d'Electronique Fondamentale Bât. 220, Faculté des Sciences, 91400—Orsay

G. LORTHIOIR, MME E. FRUCHART, ET R. FRUCHART

Centre d'Etudes de Chimie Metallurgique 15, rue G. Urbain, 94400—Vitry/Seine

Received February 21, 1973

Above a temperature θ_T the perovskite type compounds ZnMn_3C and $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ are ferromagnetic as GaMn_3C studied previously. Below θ_T the magnetic structures of ZnMn_3C and $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ are tetragonal noncollinear, with a ferromagnetic component along the tetragonal Oz axis and an antiferromagnetic component in the Oxy plane while GaMn_3C is a collinear antiferromagnet below θ_T . The two compounds ZnMn_3C and $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ show with respect to GaMn_3C the common feature of a reduction of the number of electrons, but obtained in substantially different ways, by the substitution $\text{Ga} \rightarrow \text{Zn}$ in ZnMn_3C , by the production of vacancies in $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$. By NMR we have observed resonances on ^{69}Ga and ^{71}Ga which can be attributed to neighborhoods of zero, one and two C-vacancies in $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ resonances on ^{67}Zn in ZnMn_3C and resonances on ^{55}Mn .

There is a good agreement between the symmetry changes observed by neutron diffraction and NMR, between the thermal variation of the ferromagnetic components, determined by the same techniques and by magnetic measurements.

Au-dessus d'une température θ_T les composés pérovskites ZnMn_3C et $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ sont ferromagnétiques comme GaMn_3C étudié antérieurement. Au-dessous de θ_T les structures magnétiques de ZnMn_3C et de $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ sont quadratiques non colinéaires ayant une composante ferromagnétique selon l'axe quaternaire Oz et une composante antiferromagnétique dans le plan Oxy. Par rapport à GaMn_3C qui est un antiferromagnétique colinéaire au-dessous de θ_T les deux composés ZnMn_3C et $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ ont en commun une réduction du nombre d'électrons, obtenue cependant de manière très différente, soit par la substitution $\text{Ga} \rightarrow \text{Zn}$ dans ZnMn_3C , soit par la création de lacunes C dans $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$. La RMN a permis d'observer des résonances sur ^{69}Ga et ^{71}Ga attribuables aux voisinages à zéro, une et deux lacunes dans $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$, les résonances sur ^{67}Zn dans ZnMn_3C , ainsi que les résonances de ^{55}Mn et d'en déduire les champs hyperfins directs et transférés ainsi que les gradients de champ électrique.

Il y a un bon accord entre les changements de symétrie observés par RMN et par diffraction neutronique magnétique et entre les composantes ferromagnétiques, déterminées par diffraction neutronique, par mesures magnétiques et déduites des champs hyperfins en RMN ainsi que de leur variation thermique.

Introduction

Les pérovskites métalliques du manganèse, ferromagnétiques, ZnMn_3C ($\theta_c = 375$ K) et $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ ($\theta_c = 263$ K) se singularisent toutes deux aux basses températures par une transition θ_T située respectivement à 233 K (1-3) et 147 K (4, 5): celle-ci se caractérise dans la

variation thermique de l'aimantation par un changement de pente. Au dessous de θ_T la saturation de l'aimantation n'est plus obtenue (5). $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ présente une structure cubique à toute température (4, 5), par contre ZnMn_3C subit une déformation dont l'amplitude, nulle à la transition, augmente régulièrement au refroidissement ($c/a = 0.9932$ à 4.2 K). La structure

magnétique de ZnMn_3C déterminée précédemment (2) n'est pas confirmée, nous proposons une nouvelle structure que nous comparons à celle de $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$. Les résultats de la diffraction neutronique sont confrontés avec ceux de la RMN. La résonance de ^{55}Mn , ^{67}Zn , ^{69}Ga , ^{71}Ga a été observée dans des échantillons de poudre par la méthode des échos de spin.

Nota: Nous distinguerons les sites métalliques I et II, le premier de symétrie cubique est occupé par le zinc ou le gallium, le second de symétrie ponctuelle D_{4h} par les atomes de manganèse conformément à la formule $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{C}$. La déformation quadratique entraîne la subdivision des Mn^{II} en $\text{Mn}^{\text{II}}_{1,2}$ et Mn^{II}_3 .

Etude par Diffraction Neutronique

Les diffractogrammes ont été enregistrés à diverses températures ($\lambda = 1.11 \text{ \AA}$). ZnMn_3C a été analysé à 4.2 K, 293 K (Fig. 1a) et 413 K. $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$ a été étudié à 77 K, 180 K (Fig. 1b) et 293 K.

Le Tableau I résume les intensités nucléaires observées et calculées dans le but de contrôler la teneur en carbone. Rappelons l'importance de la composition en carbone puisque le composé stoechiométrique GaMn_3C présente une transition du 1^{er} ordre $\text{AF} \rightleftharpoons \text{Ferro}$ qui a fait l'objet d'une étude antérieure par diffraction neutronique (6). Préparé en vue de la composition $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.95}$, le composé effectivement obtenu répond à la formule $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935 \pm 0.015}$ (résidu cristallographique $R = 3.6\%$). La stoechiométrie de

TABLEAU I

INTENSITÉS NUCLÉAIRES OBSERVÉES^a ET CALCULÉES

hkl	Mn_3ZnC		$\text{Mn}_3\text{GaC}_{0.935}$	
	I_{obs}^a	I_{calc}	I_{obs}^a	I_{calc}
1 0 0	0.448	0.504	1.2	1.32
1 1 0	31.51	31	34.37	34.27
1 1 1	10.33	10.56	8.3	7.53
2 0 0	0.16	0.17	0.35	0.37
2 1 0	1.8	2.02	4.55	5.3
$R \approx 1\%$			$R = 3.6\%$	

^a Intensités observées normalisées.

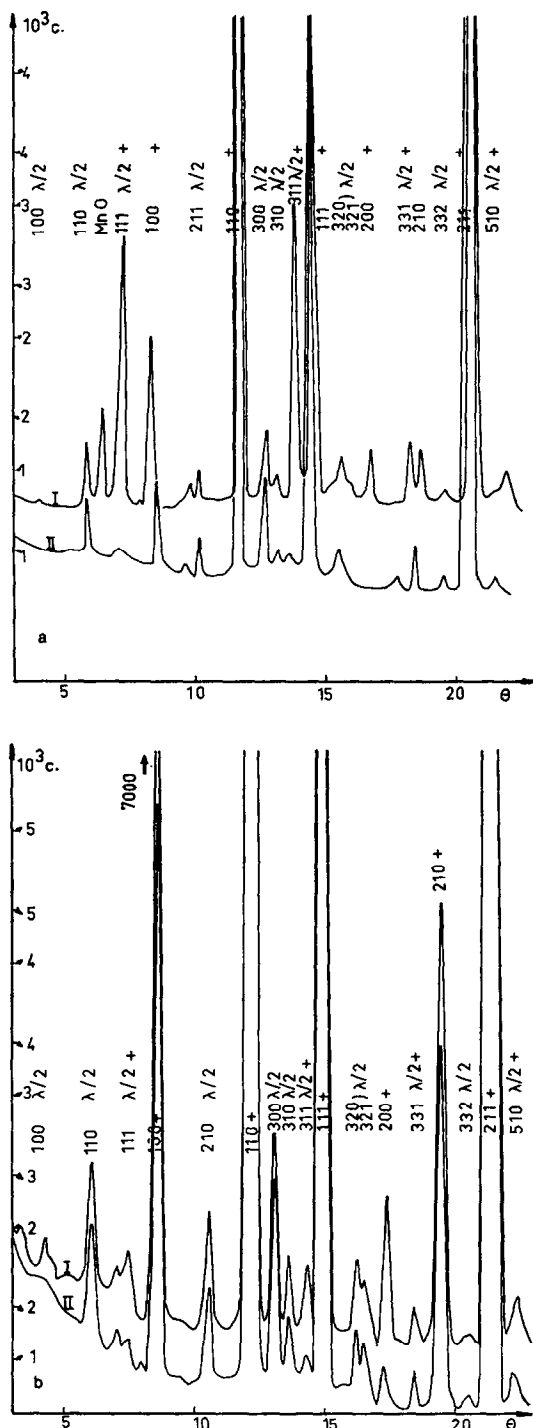


FIG. 1. (a) Diagrammes de diffraction neutronique de ZnMn_3C ; I A 4.2 K; II A 413 K dans l'état paramagnétique. (b) Diagrammes de diffraction neutronique de $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$; I A 77 K; II A 203 K dans l'état paramagnétique. Le sens des flèches des échelles d'ordonnée signifie pour \curvearrowright : courbe I et pour \curvearrowleft : courbe II.

lentement et semble disparaître pour $H = 17.5$ kOe tandis qu'il apparaît de très larges "bosses magnétiques" dans le spectre aux angles faibles, que nous attribuons aux effets du champ sur une large distribution d'orientation offerte par les grains de poudre de l'échantillon et que nous réservons à une étude ultérieure. L'étude sous champ nécessiterait l'utilisation d'un monocristal.

Etude par R.M.N.

Etude de $\text{Zn}^{\text{I}}\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{C}$

(a) *Identification des Raies Nucléaires dans le Domaine Ferromagnétique.* ZnMn_3C est alors Cubique

Spectre de résonance du Mn^{II} . Le signal d'écho d'une raie anisotrope est généralement plus facile à détecter dans les domaines plutôt que dans les parois de Bloch (8-10). Compte tenu de la symétrie D_{4h} du site II, le spectre de résonance complexe observé (Fig. 3) a été attribué au Mn^{II} en raison du champ hyperfin anisotrope et du gradient de champ électrique que l'on peut attendre de la symétrie axiale du site. L'observation de deux spectres de résonance avec des poids statistiques 1:2 montre que la symétrie axiale est imposée par l'axe C-Mn-C et que les spins sont orientés suivant la direction [100] ou équivalente. On déduit du spectre à 260 K une constante de couplage quadrupolaire $e^2qQ/h = 80$ MHz, la partie isotrope du champ $H_c = -122$ kOe et la partie anisotrope $H_d = -28$ kOe (les indices c et d désignent respectivement coeur et dipolaire, l'action du champ extérieur a montré qu'ils étaient négatifs). Le champ dipolaire sommé sur une sphère de Lorentz de 30 mailles atteint 1.6 kOe, il en résulte que le champ anisotrope et le gradient de champ électrique proviennent de la symétrie axiale de la répartition des électrons et du manganèse.

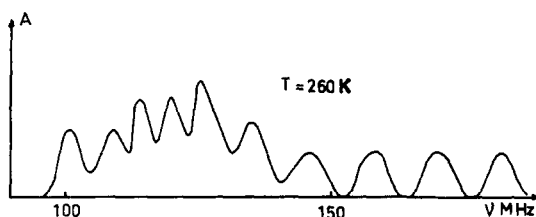


FIG. 3. Spectre de résonance du manganèse dans ZnMn_3C .

Spectre de résonance du Zn^{I} . La raie de résonance observée à 41 MHz à la température ambiante correspond au zinc situé dans un entourage de symétrie cubique. Son champ transféré est négatif.

Raie supplémentaire. Une raie fine observée à l'ambiante à 86 MHz a finalement été attribuée à une faible proportion de Mn^{I} substitué au zinc. La formule du composé serait proche de la composition $(\text{Zn}_{0.992}^{\text{I}} \text{Mn}_{0.008}^{\text{I}}) \text{Mn}_3^{\text{II}}\text{C}$. L'analyse d'un échantillon plus substitué $(\text{Mn}_{0.10}^{\text{I}} \text{Zn}_{0.90}^{\text{I}}) \text{Mn}_3^{\text{II}}\text{C}$ a levé toute ambiguïté. Contrairement au Mn^{II} , la fréquence de résonance du Mn^{I} croît sous l'action d'un champ extérieur.

(b) Etude en Fonction de la Température

Les raies de résonance identifiées précédemment évoluent en fonction de la température selon la Fig. 4. Le champ transféré aux noyaux de zinc vaut -213 kOe à 4.2 K. Il ne varie pratiquement pas entre 4.2 K et $\theta_T = 233$ K, mais au delà il décroît normalement dans le domaine ferromagnétique. La fréquence de résonance de Mn^{I} varie de manière semblable à celle du zinc au dessous de θ_T . Au dessus de θ_T la faible variation thermique de la fréquence de résonance de Mn^{I} montre que le champ d'échange sur Mn_1 est plus

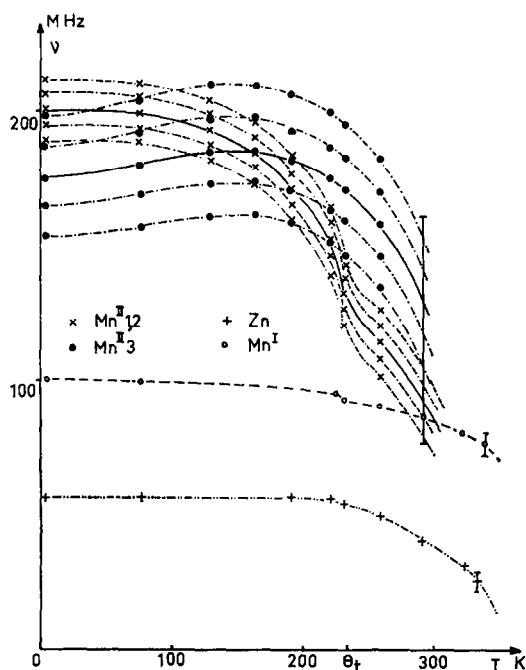


FIG. 4. Evolution thermique des fréquences de résonance de ZnMn_3C .

grand que celui des Mn_{II} non voisins de Mn_I . Il en résulte que le point de Curie augmente avec la proportion de Mn^I dans $(Mn_xZn_{1-x})Mn_3C(I)$. L'évolution du spectre caractéristique de Mn^{II} est beaucoup plus complexe comme le laissent prévoir d'une part les résultats de la diffraction neutronique et d'autre part l'effet de la déformation quadratique. Le caractère du 2^o ordre de la transition θ_T se confirme par la continuité des diverses fréquences de résonance au passage de la transformation.

Etude de $GaMn_3C_{0.935}$

Les spectres de RMN de $GaMn_3C_{0.935}$ et $ZnMn_3C$ diffèrent sur deux points qui ne remettent pas en cause l'analogie des structures magnétiques établie par l'étude aux neutrons:

(a) Effets des Lacunes de Carbone

En raison du caractère lacunaire du composé $GaMn_3C_{0.935}$, plusieurs sites de Ga et Mn non équivalents ont été détectés (Fig. 5). Si x est le % de lacunes de carbone, la probabilité de trouver n lacunes sur les 8 atomes de carbone premiers voisins est

$$P(n) = \binom{8}{n} x^n (1-x)^{8-n}$$

Les fréquences de résonance de ^{69}Ga observée vers 134, 137, 153 MHz à 188 K sont attribuées aux trois distributions $P(0)$, $P(1)$, et $P(2)$ respectivement dans la proportion

$$\frac{P(2)}{P(0) + P(1)} = 0,1 \pm 0,02.$$

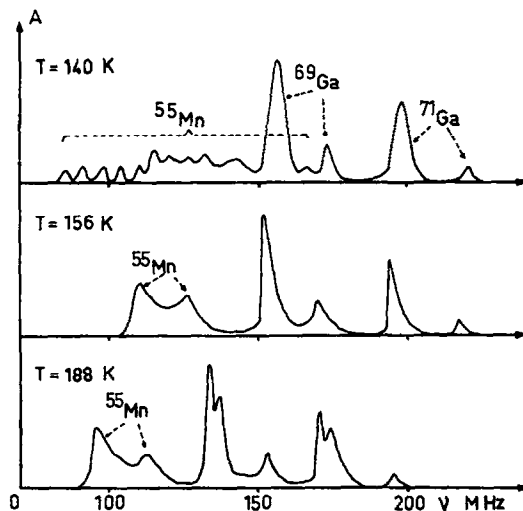


FIG. 5. Spectres de résonance de $GaMn_3C_{0.935}$.

Le pourcentage de lacune que l'on déduit $7 \pm 1\%$ est en bon accord avec la détermination aux neutrons. A 4.2 K, le champ transféré sur le gallium est de -161 kOe (compte tenu des mesures sous champ).

(b) Effet de la Transition sur la Structure Fine du Manganèse

Au dessus du point de transition θ_T . La structure fine du manganèse disparaît brusquement au dessus de θ_T (Fig. 5 et 6). Nous avons déjà interprété précédemment l'absence de structure fine dans $GaMn_3C$ (11) par l'orientation des spins dans la direction $[111]$: le passage à la symétrie ternaire fait disparaître la décomposition du spectre du manganèse liée à l'orientation des spins suivant l'axe d'ordre 4 d'une part, $(\vec{Hd} \perp \vec{Hc})$, d'autre part la décomposition quadrupolaire est alors fortement réduite (elle serait nulle si Hd était nul).

Nota: Nous signalons une erreur dans la publication (11), les spectres en R.M.N. de $GaMn_3C$ et $GaMn_3C_{0.95}$ ont été déterminés à 215 K et non à 196 K.

Au dessous du point de transition θ_T . La structure non colinéaire présente une composante ferromagnétique orientée suivant l'axe $[001]$:

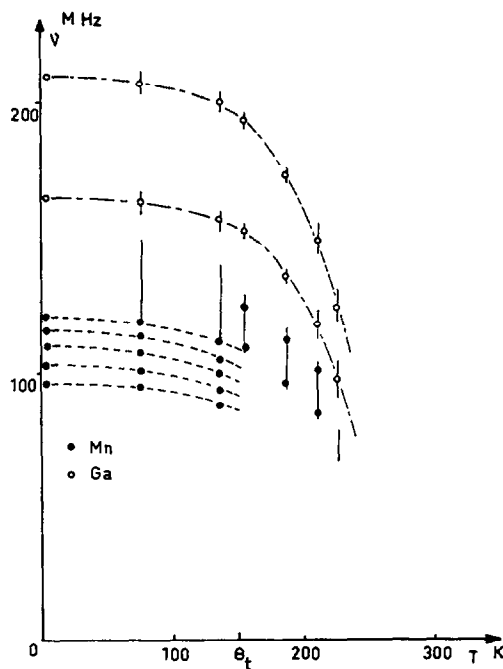


FIG. 6. Evolution thermique des fréquences de résonance de $GaMn_3C_{0.935}$.

nous observons par conséquent la structure fine du manganèse. Malheureusement l'interférence des spectres des différents types de manganèse résultant de la présence de lacunes en carbone rend difficile l'analyse. Cependant la structure fine attribuable au $\text{Mn}_{1,2}$ est résolue sur le spectre à $T = 140$ K (Fig. 5).

Détermination des caractéristiques H_c , H_d , e^2qQ/h . L'absence de discontinuité sur la fréquence de résonance du gallium confirme le caractère du 2^o ordre de la transformation, ce qui permet de penser que le changement brusque des spectres de résonance du manganèse à la transition résulte uniquement de la rotation des spins. Dans ce cas, le champ interne est pratiquement égal à $(H_c^2 + H_d^2/2)^{1/2}$ au dessus de la transition; il vaut $(H_c - Hd/2)$ au dessous de la transition. Les valeurs déduites du spectre à 140 K sont

$$e^2qQ/h \simeq 75 \text{ MHz}; H_c \simeq -111.5 \text{ KOe}; \\ Hd = -26 \text{ KOe}.$$

Discussion

L'interaction quadrupolaire de $\text{Mn}_{1,2}$ ne s'annule pas dans ZnMn_3C à une température

intermédiaire entre 233 K et 4.2 K bien que l'angle ϕ de déviation des spins croisse par rapport à la direction [001], depuis 0 à la transition θ_T pour atteindre environ 65 degrés à 4.2 K. Cette situation semble être analogue à celle observée et interprétée par Hihara et coll. (13) au cours de l'étude par R.M.N. de la structure non colinéaire de $\beta_1\text{-MnZn}$. En fait le gradient de champ électrique selon la ligne de jonction C-C (parallèle à [100] ou [010]) reste toujours perpendiculaire aux spins $\text{Mn}_{1,2}$ se trouvant dans le plan médiateur de C-C de sorte que le facteur angulaire restant constant, l'interaction quadrupolaire des spins $\text{Mn}_{1,2}$ reste elle aussi pratiquement constante en fonction de la température, sa valeur étant deux fois plus faible que celle de Mn_3 .

Le champ transféré aux noyaux de zinc reste sensiblement constant entre 4.2 K et 233 K. Il est proportionnel à la composante ferromagnétique des moments du manganèse, qui ne varie pratiquement pas comme l'ont montré les résultats de la diffraction neutronique et les mesures d'aimantation (12) (Tableau IV).

Les champs hyperfins sur le manganèse Mn^I (substitué en petite quantité au zinc) et sur le

TABLEAU IV
MOMENTS MAGNÉTIQUES PAR MANGANÈSE

ZnMn ₃ C	Résultats de diffraction neutronique			Mesures d'aimantation (12)
	site 4c	site 8f		
Structure non colinéaire (4.2 K)	1.60 μ_B	composante ferro: 1.15 μ_B composante AF: 2.45 μ_B résultante: 2.70 μ_B	résultante ferromagnétique 1.30 μ_B	(H = 26 600 Oe) à 20.4 K 1.16 μ_B
Structure ferromagnétique (293 K)		1.35 μ_B		à 240 K 1.28 μ_B

GaMn ₃ C _{0.935}	Résultats de diffraction neutronique			Mesures d'aimantation (5)
	site 4c	site 8f		
Structure non colinéaire (77 K)	1.45 μ_B	composante ferro: 0.34 μ_B composante AF: 0.92 μ_B résultante: 0.98 μ_B	résultante ferromagnétique 1.10 μ_B	(H = 26 600 Oe) à 20.4 K 1.19 μ_B
Structure ferromagnétique (180 K)		1.30 μ_B		à 150 K 1.23 μ_B

Mn^{II} sont de signes contraires: cette situation que l'on trouve dans la pérowskite ferrimagnétique Mn₄N permet de penser que l'interaction d'échange entre Mn^I et Mn^{II} est également négative dans la solution solide (Zn_{1-x}Mn_x)Mn₃C. Abe et coll. (14) ont déduit d'une étude en RMN de Mn₄N les coefficients A_{ij} de la matrice reliant les champs hyperfins H_i aux moments

deux manières très différentes qui ont pour point commun de réduire le nombre d'électrons sur GaMn₃C, soit par la création de lacunes de carbone, soit par la diminution du nombre d'électrons sur le métal (Ga → Zinc).

Nous pouvons également comparer les caractéristiques nucléaires très différentes du Mn^{II} de ZnMde Mn₃C et n^IMn₃N (Mn₄N) (14)

	e^2qQ/h	H_c	H_d	M_{μ_B}	Hd/M	Références
Mn ₄ N 77 K	-29.0* MHz	+25.1 kOe	+7.0 kOe	-0.89** μ_B	-7.8 ₆	*(14) **(15)
ZnMn ₃ C 260 K	+80 MHz	-122 kOe	-28 kOe	+1.35 μ_B	20.7	(ce travail)

portés par les atomes de manganèse M_j. En particulier

$$H_I = -50 M_I - 76 M_{II} \quad (H_I \text{ en kOe} - M_I \text{ en } \mu_B)$$

Nous pouvons appliquer cette relation en négligeant l'effet de la faible variation de paramètre (ZnMn₃C, $a = 3.923$ Å; Mn₄N, $a = 3.871$ Å).

Nous obtenons à partir des valeurs déterminées à 240 K ($H_I = 88$ kOe et $M_{II} \simeq 1.3 \mu_B$)—un moment sur Mn^I = $-3.74 \mu_B$.

Cette valeur est en concordance avec le moment de Mn^I dans Mn₄N: ($M_{II} = 0.89 \mu_B$)—Mn_I = $-3.85 \mu_B$ à 77 K et $-3.53 \mu_B$ à 300 K (15). Il semble donc bien que le champ transféré au site cubique provienne essentiellement des atomes magnétiques premiers voisins.

Le champ transféré au site cubique semble bien provenir essentiellement des atomes magnétiques premiers voisins (12 Mn^{II}) puisqu'il paraît indépendant de la présence du réseau Mn^I (cas de Mn₄N) ou non (cas de ZnMn₃C) sur le site cubique.

Le gradient de champ électrique et le champ dipolaire par magnétons de Bohr nous renseignent sur la symétrie de la répartition des électrons. Sur ce point qui a pu être analysé seulement dans l'état ferromagnétique, il est intéressant de noter la concordance étroite des deux composés. L'isotypie des structures magnétiques non colinéaires n'est donc pas surprenante. Remarquons que ces structures sont induites de

(L'inversion des signes est en relation avec le ferrimagnétisme selon que Mn^I ou Mn^{II} sert de référence).

Bibliographie

1. R. G. BUTTERS ET H. P. MYERS, *Phil. Mag.* 7, 46-132 (1955a).
2. B. N. BROCKHOUSE ET H. P. MYERS, *Can. J. Phys.* 35, 313 (1957).
3. R. MADAR, L. GILLES, A. ROUAULT, J. P. BOUCHAUD, MME E. FRUCHART, G. LORTHOIR, ET R. FRUCHART, *C. R. Acad. Sci. Paris* 264, 308 (1967).
4. J. P. BOUCHAUD ET R. FRUCHART, *C. R. Acad. Sci., Paris* 261, 458 (1965).
5. J. P. BOUCHAUD, *Ann. Chim.* 3, 81 (1968).
6. D. FRUCHART, E. F. BERTAUT, F. SAYETAT, M. NASR EDDINE, R. FRUCHART, ET J. P. SÉNATEUR, *Solid State Comm.* 8, 91 (1970).
7. E. F. BERTAUT, *Acta Cryst.* A24, 1-217 (1968).
8. H. NAGAI, T. HIHARA, ET E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* 29, 622 (1970).
9. LE DANG KHOI, *J. Phys.* 32, C1, 1146 (1971).
10. R. L. STREEVER ET J. P. CAPLAN, *Phys. Lett.* 35A, 8 (1971).
11. LE DANG KHOI, MME E. FRUCHART, ET R. FRUCHART, *Solid State Comm.* 8, 49 (1970).
12. G. LORTHOIR, résultats non publiés.
13. T. HIHARA, M. KASAYA, ET Y. KOI, *J. Phys. Soc. Japan* 27, 329 (1969).
14. H. ABE, M. MATSUURA, A. HIRAI, J. HARUNA, M. MEKATA, *J. Phys. Soc. Japan* 22, 558 (1967).
15. W. J. TAKEI, R. R. HEIKES, G. SHIRANE, *Phys. Rev.* 125, 1893 (1962).