

DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  [1]

D. FRUCHART, E. F. BERTAUT  
L. E. P. M., C. N. R. S., Grenoble, France

R. MADAR, R. FRUCHART  
C. E. C. M., C. N. R. S., Vitry, France

**Résumé.** — Le nitrure  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  de structure pérovskite présente deux transitions magnétiques de premier ordre : para  $\leftrightarrow$  a. f. à  $T_{N1} = 183^\circ\text{K}$ , a. f.  $\leftrightarrow$  a. f. à  $T_{N2} = 140^\circ\text{K}$ . Dans cette dernière structure magnétique (maille quadruplée de symétrie quadratique  $I_p$ ) il y a deux sous-réseaux de manganèse, chacun antiferromagnétique et colinéaire, orthogonaux entre eux. Les valeurs des moments sont de  $0,61 \mu_B$  pour  $\text{Mn}_I$  et de  $1,03 \mu_B$  pour  $\text{Mn}_{II}$ . Entre  $140^\circ\text{K}$  et  $183^\circ\text{K}$ , nous retrouvons un état antiferromagnétique triangulaire déjà rencontré dans  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  [2]. La valeur du moment est alors de  $1,21 \mu_B$  par manganèse.

**Abstract.** — The nitride  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  of perovskite structure type shows two first order magnetic transitions : para  $\leftrightarrow$  a. f. at  $T_{N1} = 183^\circ\text{K}$ , a. f.  $\leftrightarrow$  a. f. at  $T_{N2} = 140^\circ\text{K}$ . This last magnetic structure (fourfold cell of the tetragonal symmetry  $I_p$ ) has two sub-lattices of manganese, each antiferromagnetic and colinear, orthogonal between themselves. The values of moments are  $0.61 \mu_B$  on  $\text{Mn}_I$  and  $1.03 \mu_B$  on  $\text{Mn}_{II}$ . We find again between  $140^\circ\text{K}$  and  $183^\circ\text{K}$ , an antiferromagnetic triangular state already been met with  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  [2]. The value of moment is there  $1.21 \mu_B/\text{manganese}$ .

**I. Introduction.** — Le nitrure  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  est de structure pérovskite (groupe d'espace  $\text{Pm } 3 \text{ m}$ ) les trois atomes Mn sont aux centres des faces en  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} [1]$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} [2]$ , et  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 [3]$ , N est en  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , et Zn en  $0 0 0$ .

$\text{Mn}_3\text{ZnN}$ ,  $a = 3,902$  à  $293^\circ\text{K}$  reste cubique à toutes les températures, à la précision de nos mesures aux rayons X, mais une dilatation brutale du paramètre intervient à  $T_1 = 183^\circ\text{K}$  ( $\Delta a = 17 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ ) suivie d'une contraction aussi brusque à  $T_2 = 140^\circ\text{K}$  ( $\Delta a = 23 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ ). Ces phénomènes cristallographiques accompagnent deux transitions magnétiques du premier ordre ; la première est une transition paramagnétique  $\leftrightarrow$  antiferromagnétique et la deuxième sépare deux états antiferromagnétiques [3].

**II. Diffraction neutronique.** — Sur un échantillon de quelques dizaines de grammes nécessaires en diffraction neutronique, nous avons constaté, par des mesures magnétiques et neutroniques qu'un faible écart de stœchiométrie (déficit en N) abaisse très rapidement la température  $T_2$  et peut même faire disparaître l'état magnétique de « basse température ».

Nous avons enregistré des diagrammes de diffraction neutronique au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, aux températures de  $4,2^\circ\text{K}$ ,  $159^\circ\text{K}$ ,  $293^\circ\text{K}$ , et à la longueur d'onde  $\lambda = 1,1 \text{ \AA}$  (Fig. 1).

**1. ETAT MAGNÉTIQUE « HAUTE TEMPÉRATURE ».** — Nous avons retrouvé, à partir des clichés à  $159^\circ\text{K}$  et  $293^\circ\text{K}$ , une structure magnétique isotype de celle de  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  [3]. Nous pouvons décrire cette structure antiferromagnétique comme une succession de plans identiques (111) dans lesquels les spins situés dans ces plans forment trois sous-réseaux à  $120^\circ$ , selon  $(1 \bar{1} 0)$ , et les directions équivalentes  $(0 1 \bar{1})$ ,  $(\bar{1} 0 1)$ . Avec un moment  $M = 1,21 \mu_B$  par manganèse, nous obtenons un bon accord entre les intensités observées et calculées. Notons que dans la structure magnétique  $\text{Mn}_3\text{GaN}$ , le moment est du même ordre, soit

$$M = 1,17 \mu_B$$

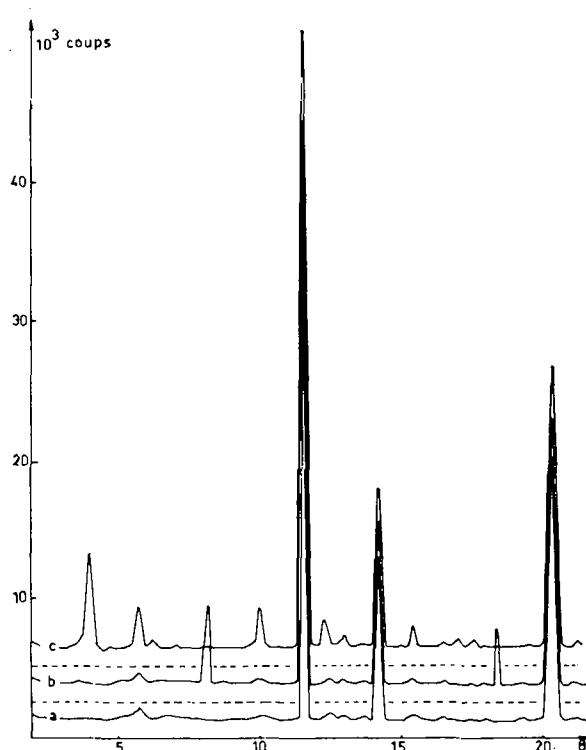


FIG. 1. — Diffractogrammes aux neutrons :

a — à  $293^\circ\text{K}$   
b — à  $159^\circ\text{K}$   
c — à  $4,2^\circ\text{K}$

par manganèse (\*) : le résidu cristallographique vaut alors  $R = 6,7 \%$ .

**2. ETAT MAGNÉTIQUE « BASSE TEMPÉRATURE ».** — A  $4,2^\circ\text{K}$ , le diffractogramme montre la disparition

(\*) Dans la référence [2], il faut lire « la valeur du moment magnétique est de  $M = 1,17 \mu_B$  par manganèse » et non pas « la valeur du spin est de  $S = 1,17 \mu_B$  par manganèse ».

de la phase haute température et l'apparition de nombreuses raies magnétiques nouvelles indexables dans une maille doublée selon X, Y, et Z ; deux indices sont de même parité, le troisième étant toujours de parité différente. En supposant alors que les triplets d'indices sont de la forme (pair, pair, impair) et (impair, impair, pair), (ce qui revient à supposer une symétrie quadratique) on est amené à introduire deux vecteurs de propagation, à savoir  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  pour les réflexions  $(i, i, p)$  et  $\mathbf{k}_2 = (0 0 \frac{1}{2})$  pour les réflexions  $(p, p, i)$ . La comparaison des intensités observées et calculées selon divers modèles montre que les spins  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  expliquent les réflexions dues à  $\mathbf{k}_2$  et doivent être égaux, tandis que  $\mathbf{S}_3$  appartient au vecteur de propagation  $\mathbf{k}_1$ .

Arrivés à ce stade, nous avons pu décrire la structure magnétique dans une maille magnétique plus petite, de paramètre  $a\sqrt{2}$ ,  $a\sqrt{2}$ ,  $2a$ . La règle d'extinction des raies magnétiques dans la nouvelle maille :  $(h k l)$  n'existe qu'avec  $h + k + l = 2n + 1$ , indiquant une maille quadratique anticentrée, donc appartenant au groupe de translation  $I_p$ . Nous avons cherché parmi les sous-groupes quadratiques de  $\text{Pm } 3m$ , ceux qui permettent un couplage de tous les spins dans une même représentation. Nous avons exclu  $I 4/mmm$  où les spins  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  en position  $8f$  appartiennent à une représentation impaire  $\Gamma_u$  tandis que les spins  $\mathbf{S}_3$  en position  $4c$  appartiennent à une représentation paire  $\Gamma_g$ . Dans  $I_{422}$  où les spins  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  se trouvent en  $8j$  :  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$  et  $\mathbf{S}_3$  en  $4c$   $(0 0 0, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ , le couplage est possible dans les représentations unidimensionnelles  $\Gamma_2^-$  et  $\Gamma_4^-$  et dans la représentation à deux dimensions  $\Gamma_5^-$  (le signe  $-$  indique le caractère  $-1$  de l'antitraslation  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ). Le meilleur accord est obtenu dans  $\Gamma_5^-$  qui autorise des couplages de composantes  $x, y, z$  des spins  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  avec les composantes  $x$  et  $y$  des spins  $\mathbf{S}_3$ . Une composante  $z$  des spins du site  $8j$ , bien qu'autorisée par la théorie des groupes n'est pas observée.

La figure 2 illustre la structure magnétique. La forme du facteur de structure magnétique ( $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  dans la partie imaginaire,  $\mathbf{S}_3$  dans la partie réelle) ne permet pas de spécifier l'orientation des sous-réseaux formés l'un par  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$ , l'autre par  $\mathbf{S}_3$ .

Tout spin d'un sous-réseau a sur l'autre sous-réseau un nombre égal de voisins équidistants de spins plus et moins, de sorte que les couplages entre les réseaux  $4c$  et  $8j$  sont de nature anisotrope.

La valeur du résidu cristallographique est  $R = 0,03$  pour 11 raies magnétiques, avec les moments respectifs de  $1,03 \mu_B$  par Mn sur le site  $4c$  et de  $0,61 \mu_B$  par Mn sur le site  $8j$ . Le tableau I donne les intensités observées et calculées.

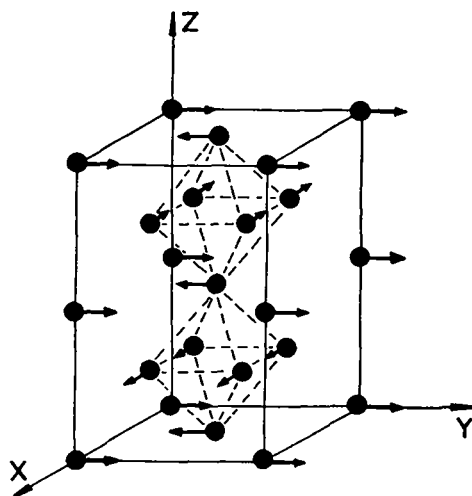


FIG. 2. — Structure magnétique de basse température.

TABLEAU I  
Intensités magnétiques de  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$   
« basse température »

$hkl$	I. M. O.	I. M. C.
—	—	—
0 0 1	357	369
1 0 0	245	244
1 1 1	0	0
1 0 2	600	594
0 0 3	650	630
2 0 1		
2 1 0	235	257
1 1 3	0	0
2 1 2	505	487
2 2 1	550	564
2 0 3		
1 0 4	350	346,5
3 0 0		
3 1 1	0	0

I. M. O. Intensité magnétique observée.

I. M. C. — — calculée et normalisée.

III. Discussion. — Cette structure est nouvelle parmi celles connues dans la série des pérovskites métalliques au manganèse. La comparaison des résultats obtenus pour  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  [2] et  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  [4] permet de noter un « rôle donneur d'électrons » du métalloïde sur la manganèse. Ainsi les moments magnétiques sont respectivement par manganèse de  $1,17 \mu_B$  et  $1,8 \mu_B$ . Il semble difficile de conclure quant à l'effet du métal — Zn ou Ga — situé par rapport au manganèse à une distance  $a\sqrt{2}$  plus grande que celle  $a/2$  du métalloïde.

#### Bibliographie

- [1] FRUCHART (D.), Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle, Septembre 1970.
- [2] BERTAUT (E. F.), FRUCHART (D.), BOUCHAUD (J. P.), FRUCHART (R.), *Solid State Comm.*, 1968, 6, 251.
- [3] MADAR (R.), GILLES (L.), ROUAULT (A.), Mme FRUCHART (E.), LORTHOIR, FRUCHART (R.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1967, 264, c. 308.
- [4] FRUCHART (D.), BERTAUT (E. F.), SAYETAT (F.), NASR EDDINE (M.), FRUCHART (R.), SÉNATEUR (J. P.), *Solid State Comm.*, 1970, 8, 91.