



HAL
open science

Étude par mesures magnétiques et
neutrocristallographiques de l'antiferromagnétique
CaMn₂O₄

Y. Allain, B. Boucher

► **To cite this version:**

Y. Allain, B. Boucher. Étude par mesures magnétiques et neutrocristallographiques de l'antiferromagnétique CaMn₂O₄. Journal de Physique, 1965, 26 (12), pp.789-794. 10.1051/jphys:019650026012078900 . jpa-00206352

HAL Id: jpa-00206352

<https://hal.science/jpa-00206352>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE PAR MESURES MAGNÉTIQUES ET NEUTROCRISTALLOGRAPHIQUES DE L'ANTIFERROMAGNÉTIQUE CaMn_2O_4

Par Y. ALLAIN et B. BOUCHER,

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

Résumé. — Le manganite de calcium CaMn_2O_4 est orthorhombique. Des mesures de susceptibilité en champs faibles et en champs pulsés sur de la poudre et sur un monocristal montrent que ce manganite est antiferromagnétique au-dessous de $T_N = 225^\circ \pm 5^\circ\text{K}$, la direction des moments étant parallèle à $[100]$. Des mesures de diffraction de neutrons confirment ces résultats et montrent que la maille magnétique est double de la maille nucléaire ($2a, b, c$ au lieu de a, b, c). La disposition des moments dans cette maille a été déterminée.

Abstract. — Calcium manganite CaMn_2O_4 is orthorhombic. Susceptibility measurements in weak fields and pulsed fields made on powder and on a single crystal show that this manganite is antiferromagnetic below $T_N = 225^\circ \pm 5^\circ\text{K}$, the moments being parallel to $[100]$. Neutron diffraction measurements confirm these results and show that the magnetic unit cell is twice the chemical cell ($2a, b, c$ instead of a, b, c). The magnetic ordering has been determined.

La marokite est un minéral naturel. Il a été étudié par Gaudefroy, Jouravski et Permingeat [1], qui en ont fait la synthèse ; le produit de synthèse CaMn_2O_4 a été également mis en évidence par Riboud et Arnulf Muan [2]. M^{lles} Couffon, Rocher et M. Protas [3] ont déterminé la structure.

La maille est orthorhombique. Les paramètres sont $a = 3,16 \text{ \AA}$, $b = 10,03 \text{ \AA}$, $c = 9,71 \text{ \AA}$. Il y a quatre molécules par maille, le groupe de recouvrement est $\text{Pbcm}(D_{2h}^{11})$. Dans cette structure l'atome de manganèse est placé en position générale et entouré par un octaèdre très déformé

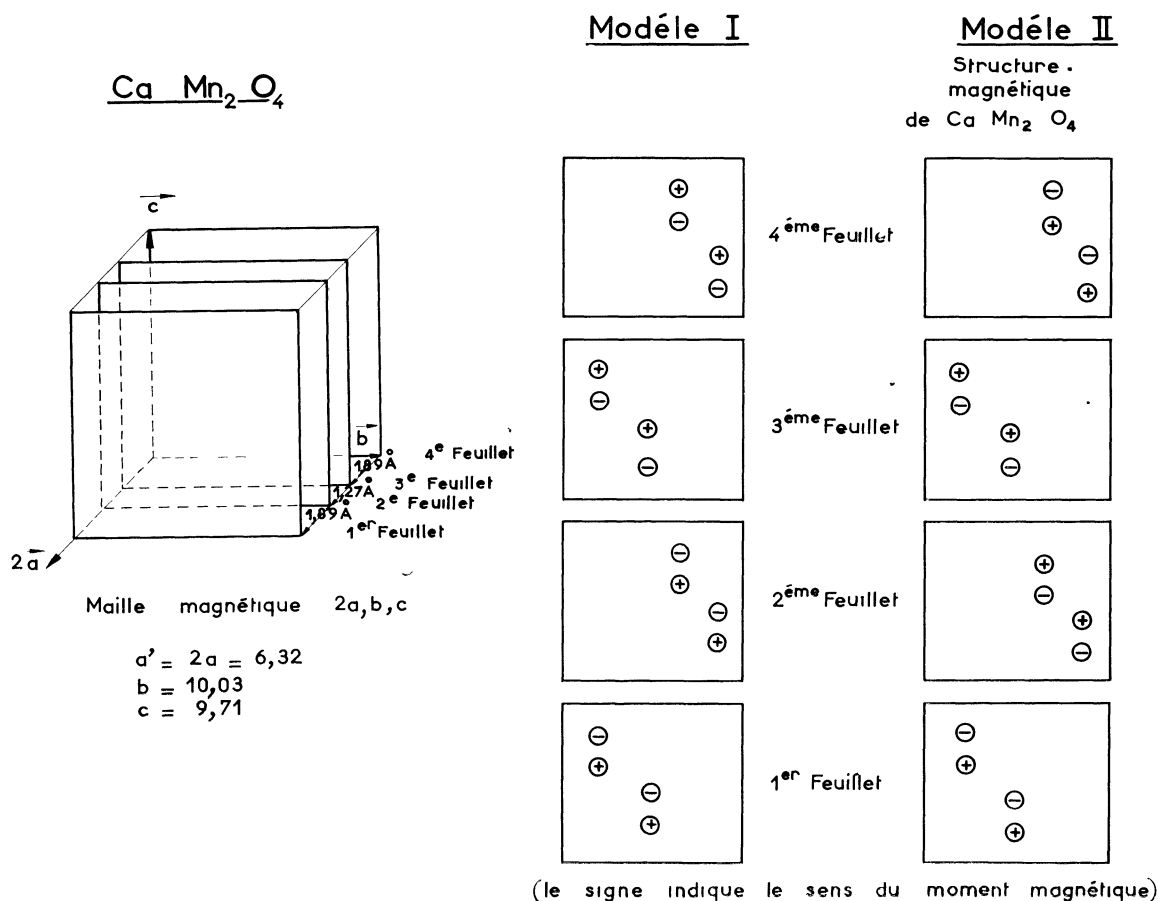


Fig. 1.

d'atomes d'oxygène. Suivant la plus grande diagonale de l'octaèdre, les distances Mn-O sont respectivement 2,39 et 2,46 Å, les quatre atomes d'oxygène étant à des distances comprises entre 1,90 et 1,97 Å.

Il est intéressant de remarquer que les huit atomes de manganèse de la maille sont répartis en deux feuillets perpendiculaires à l'axe **a**. Si nous doublons la maille suivant **a**, comme la périodicité

magnétique l'exigera, nous obtenons une succession de quatre feuillets, la distance de ces feuillets étant alternativement 1,89 Å et 1,27 Å (fig. 1). Les deux atomes de manganèse plus proches voisins, appartenant l'un au feuillet 1, l'autre au feuillet 2, sont distants de 3,21 Å ; ceux des feuillets 2 et 3 sont distants de 2,89 Å seulement (fig. 2).

ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS. — Nous avons fait la synthèse de ce corps à partir des oxydes CaO et Mn₂O₃ intimement mélangés et broyés puis cuits dans l'air 12 heures à 1 400 °C. Le produit ainsi obtenu a été broyé, recuit 4 heures à 1 400 °C dans l'air et refroidi lentement.

Nous avons examiné aux rayons X (anticathode de chrome) le produit ainsi obtenu. Les spectres observés correspondent bien à ceux décrits dans les articles précédents [1], [2]. Aucune raie parasite n'apparaît.

L'étude a été faite à la fois sur ce produit et sur une autre poudre préparée dans des conditions légèrement différentes par M^{lle} Rocher [3]. Les mesures faites ont montré que ces produits présentaient les mêmes propriétés.

Enfin nous avons fait des mesures sur un monocristal de 0,06 g prélevé dans un bloc de marokite provenant du gisement de Tachgagalt (Anti-Atlas, Maroc). Cet échantillon contenait quelques impuretés qui ont été dosées sur des échantillons provenant du même gisement [1] et présentait des cristallites légèrement désorientés les uns par rapport aux autres comme les rayons X l'ont montré.

I. Mesures magnétiques. — 1. LA SUSCEPTIBILITÉ. — Nous avons mesuré la susceptibilité sur

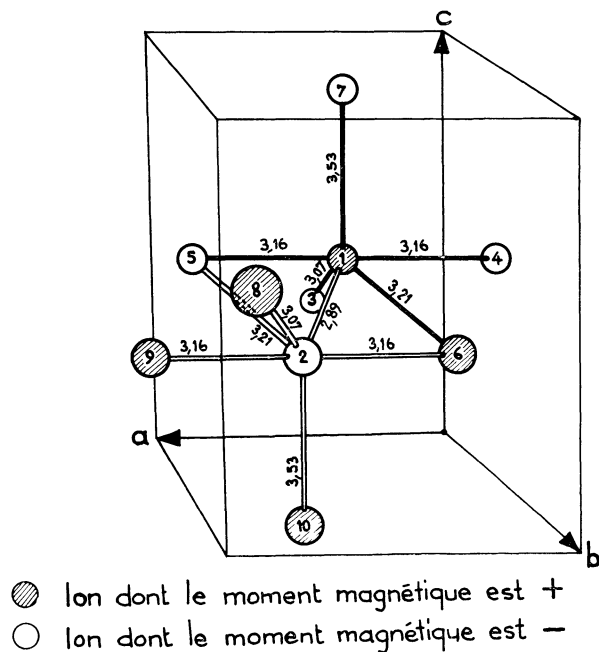


FIG. 2. — CaMn₂O₄. Entourage magnétique de deux ions (1 et 2) manganèse proches voisins.

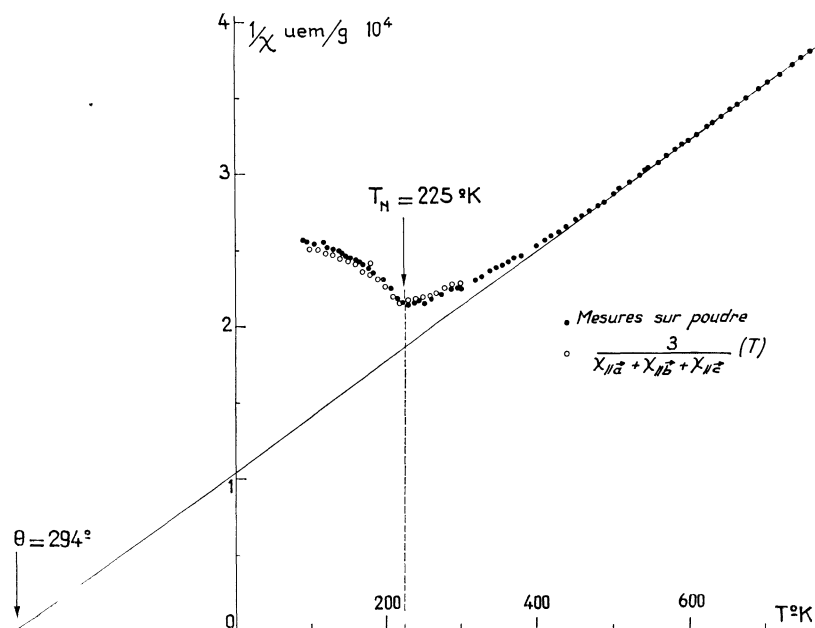


FIG. 3. — CaMn₂O₄.

une poudre entre 90° et 900 °K pour deux valeurs du champ (2 650 et 4 620 gauss). Nous avons corrigé les valeurs ainsi obtenues de la composante diamagnétique ($\simeq 0,4 \times 10^{-6}$ u.e.m./g). La susceptibilité paramagnétique est faible : $43,1 \times 10^{-6}$ u. e. m./g à 300 °K. La courbe de $1/\chi$ en fonction de T (fig. 3) met en évidence un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel de $225^\circ \pm 5$ °K.

Entre 650 et 900 °K la susceptibilité suit la loi Curie-Weiss $1/\chi = (T + \theta)/C$ avec $\theta = 294$ °K et $C = 0,253$ u. e. m. cgs. Le moment efficace calculé à partir de ces mesures est de $4,72 \mu_B \pm 0,05$ soit une valeur légèrement inférieure à la valeur attendue en supposant le moment orbital de l'ion Mn^{3+} « bloqué » par le champ cristallin ($2\sqrt{S(S+1)} = 4,90 \mu_B$). Les liaisons de l'atome de manganèse ne sont donc pas purement ioniques mais comportent une partie covalente.

Au-dessous de 650 °K et jusqu'à la température de Néel, la susceptibilité ne suit plus la loi de Curie-Weiss. Elle prend des valeurs plus petites que celles que prévoit cette loi et le moment efficace augmente en même temps qu'apparaît l'ordre à courte distance comme le montreront les expériences de diffraction des neutrons.

Nous avons fait les mêmes mesures sur le monocristal entre 95 et 900 °K pour des champs légèrement plus faibles (4 000 et 2 200 gauss) (fig. 4).

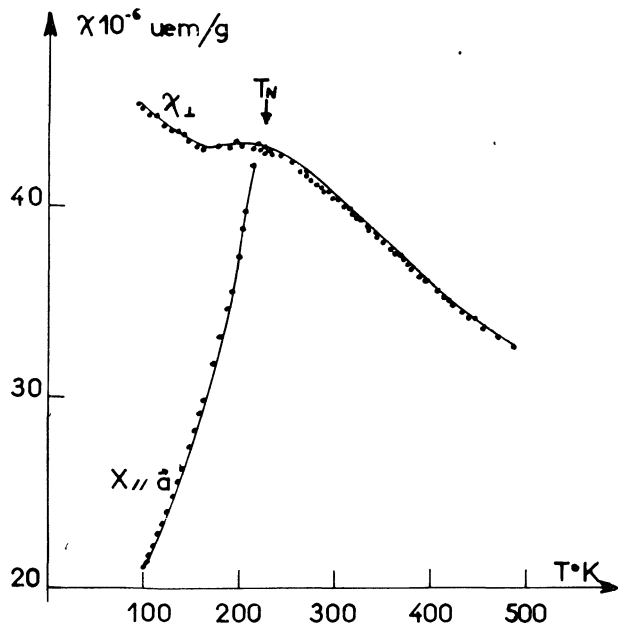


Fig. 4. — Mesure de la susceptibilité d'un monocristal de Marokite (CaMn_2O_4). $H = 4\,000$ gauss.

La direction de l'axe cristallographique a se présente comme la direction d'antiferromagnétisme. La susceptibilité mesurée dans cette direction décroît fortement avec la température pour

$T < T_N$. Par contre les mesures faites suivant les axes b et c donnent des résultats identiques, la susceptibilité augmente légèrement quand la température décroît. Nous retrouvons la même valeur que précédemment pour la température de Néel. Les mesures suivant les trois axes pour $T > T_N$ sont identiques, il n'y a donc pas d'anisotropie dans cette zone.

Pour comparer les valeurs de χ obtenues sur le monocristal naturel avec celles obtenues sur la poudre, il est nécessaire de corriger les premières. Le monocristal contient des impuretés. La présence de ces impuretés introduit d'une part une erreur sur le poids (la plus importante $\sim 4\%$) d'autre part introduit des contributions paramagnétiques et antiferromagnétiques (Fe_2O_3) ou diamagnétiques (autres impuretés) qui se compensent en partie. Nous avons fait ces corrections à partir de l'analyse précédemment publiée [1]. Les valeurs ainsi corrigées de la susceptibilité du minéral naturel sont égales, aux erreurs d'expériences près, à celles obtenues pour la poudre synthétique comme le montre la courbe

$$\frac{3}{\chi//a + \chi//b + \chi//c}(T),$$

qui se superpose à la courbe $1/\chi(T)$ obtenue à partir des mesures sur la poudre (fig. 3). La règle dite des 2/3 est donc vérifiée.

2. MESURES EN CHAMPS INTENSES. — Nous avons vérifié à 77° et à 4,2 °K, sur une poudre, d'une part, et d'autre part sur le monocristal suivant les directions a , b et c ainsi que suivant une direction située à 30° de l'axe privilégié a , que la courbe $M(H)$ était une droite pour $0 < H < 160\,000$ gauss. A 4,2 °K la susceptibilité parallèle est très faible et le reste dans les champs élevés. Ce résultat montre que l'anisotropie est très forte.

II. Étude par diffraction de neutrons ($\lambda = 1,143$ Å).

1. DONNÉES EXPÉRIMENTALES. — a) *Température ambiante.* Une portion du spectre de diffraction de neutrons à température ambiante, donc au-dessus du point de Néel, est représentée sur la figure 5. A des angles 2θ supérieurs à 25° les raies s'enchevêtrent, le pouvoir séparateur étant faible. Il n'est donc pas possible, avec aussi peu d'information, d'affiner la structure nucléaire. Nous avons simplement constaté que, sur les premières raies, l'accord entre les intensités absolues observées et les intensités calculées en utilisant les coordonnées atomiques déterminées aux rayons X [3] était réalisé à 5 % près.

Il est plus intéressant de constater entre 10 et 20° en 2θ la présence d'une « bosse » qui traduit l'existence d'un ordre magnétique à courte dis-

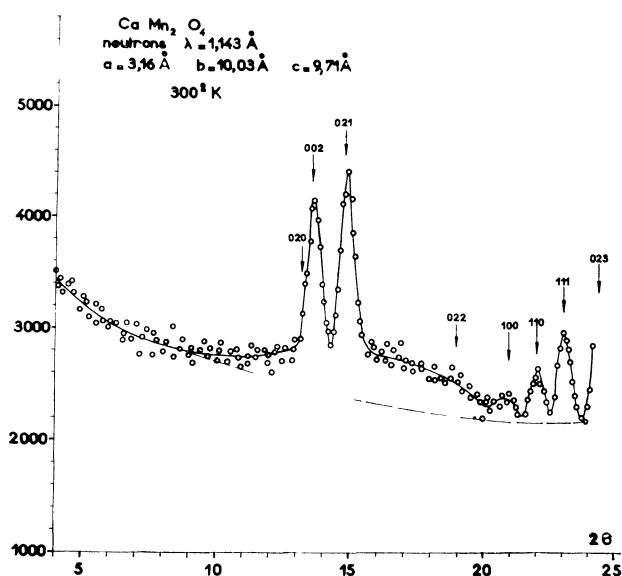


FIG. 5.

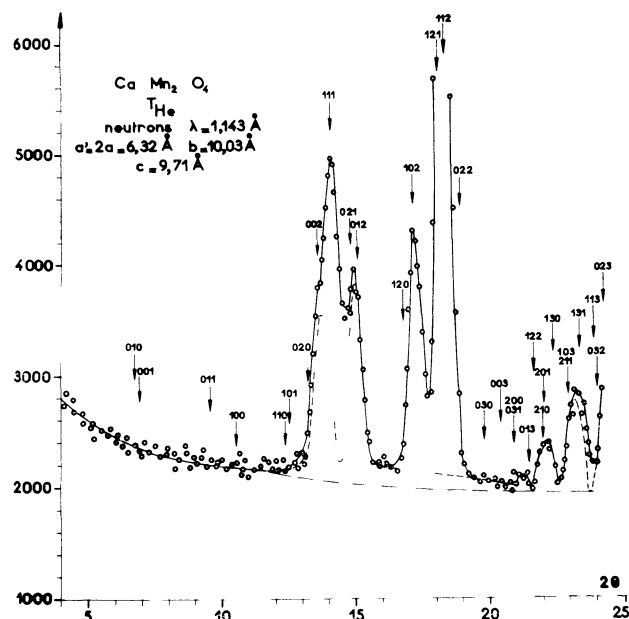


FIG. 6.

— — — Diffraction d'origine nucléaire.
 ————— Diffraction d'origine nucléaire et magnétique.

tance. Des expériences effectuées à des températures plus élevées ont montré que l'amplitude de cette bosse diminuait sensiblement quand la température s'élevait, sans toutefois avoir complètement disparu à 510 °K, température maximale que nous ayons pu atteindre. L'établissement progressif de cet ordre à courte distance quand T décroît entraîne, comme nous l'avons vu, une variation anormale de χ .

b) *Température de l'hélium liquide.* — A 4,2 °K (fig. 6) nous notons la présence de quatre raies supplémentaires : trois intenses vers 14°, 17° et 18°, une plus faible vers 23°, 30'. Ces raies sont aisément indexables dans la maille ($2a, b, c$) obtenue à partir de la maille nucléaire (a, b, c) en doublant le paramètre a . Dans cette maille ces quatre raies ont pour indices 111, 102, 121-112 (non séparées) et 131. Le tableau I montre qu'il y a bon accord entre les angles de diffraction calculés et mesurés pour ces raies.

Par contre l'examen du spectre montre qu'aucune des raies nucléaires ne paraît avoir de contribution magnétique. Si une telle contribution existe, elle doit être très faible.

TABLEAU I

hkl ($2a, b, c$)	2θ CALCULÉ	2θ MESURÉ
111	14°01'	14°03'
102	17°05'	17°08'
121 } 112 }	18°03'	18°16'
131 }	23°19'	23°18'

Nous avons en outre vérifié que, à 4,2 °K, un champ de 14 kOe parallèle au vecteur de diffusion ne provoquait aucune modification du spectre, ce qui était prévu étant donné l'existence d'une anisotropie élevée à cette température.

Enfin, en suivant la variation d'intensité des trois raies magnétiques les plus fortes (111, 102, 121-112) en fonction de la température, nous avons trouvé $T_N = 225^\circ \pm 5^\circ \text{K}$ en bon accord avec les résultats de mesures de susceptibilité. La figure 7 donne le résultat de l'expérience sur le doublet (121)-(112).

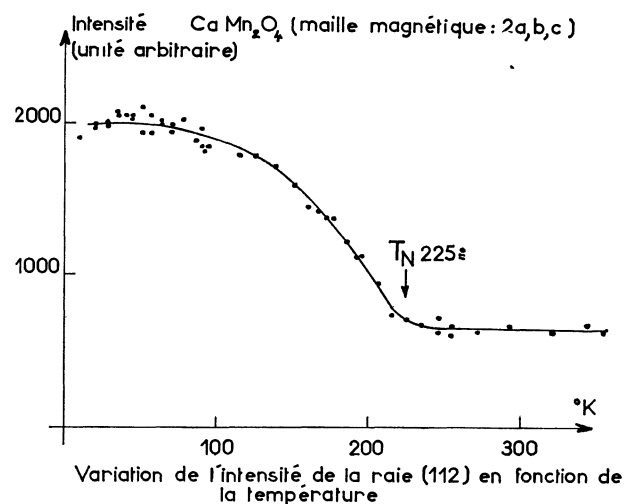


FIG. 7. — Variation de l'intensité de la raie (121-112) en fonction de la température.

2. RECHERCHE DE LA STRUCTURE ANTIFERROMAGNÉTIQUE. — Les résultats des mesures de susceptibilité sur monocristal laissent présager une structure antiferromagnétique simple, les moments des atomes de manganèse étant parallèles ou antiparallèles à la direction [100]. Adoptant cette hypothèse, et tenant compte du fait que les intensités des raies magnétiques 010, 001, 011, 100, 110 et 101 sont nulles, nous sommes conduits à un certain nombre de relations qui expriment :

a) que dans chaque feuillet perpendiculaire à l'axe *a*, les moments magnétiques des ions manganèse sont couplés antiferromagnétiquement avec leurs deux voisins immédiats appartenant à ce même feuillet.

b) que deux atomes se déduisant par la translation *a*, c'est-à-dire appartenant respectivement aux feuillets 1 et 3 ou appartenant respectivement aux feuillets 2 et 4 (*fig. 1*) ont des moments magnétiques opposés.

Pour déterminer complètement la structure, il suffit de déterminer le type de couplage existant entre les moments magnétiques de deux ions plus proches voisins appartenant à deux feuillets proches voisins par exemple des ions 1 et 2 (*fig. 2*). Deux cas peuvent exister : les moments des ions 1 et 2 sont parallèles (modèle I) ; les moments sont antiparallèles (modèle II).

Ces deux modèles sont représentés sur la figure 1. Les intensités mesurées nous permettent de choisir.

3. CALCUL DES INTENSITÉS ET COMPARAISON AVEC LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES. — L'expérience nous donne $\sum_j f^2 F^2 \sin^2 \epsilon e^{-2w}$, ϵ étant l'angle entre le vecteur de diffusion et la direction des moments. En négligeant l'agitation thermique et en utilisant les valeurs du facteur de forme de Mn²⁺ publiées par Shull et Wollan [4], nous pouvons calculer les quantités correspondantes à partir des modèles I et II. Les règles d'extinction systématiques simplifient le travail. En effet, un calcul simple montre que les facteurs de structures magnétiques sont nuls, dans le cas des deux modèles, pour $h = 2n$ ou pour $l = 0$ ou pour $k = 0$ quand $l = 2n + 1$.

Le tableau II donne les valeurs du rapport

$$\frac{\left(\sum_j f^2 F^2 \sin^2 \epsilon\right)_{\text{calculé}}}{\left(\sum_j f^2 F^2 \sin^2 \epsilon e^{-2w}\right)_{\text{exp}}}$$

pour les différentes réflexions. Les valeurs sont calculées avec des moments égaux à 4 μ_B , la direction [100] étant direction de facile aimantation

TABLEAU II

<i>hkl</i> (2 <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>)	$\frac{\sum_j f^2 F^2 \sin^2 \epsilon}{j}$ exp μ_B^2 /maille 2 <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	$\frac{\left(\sum_j f^2 F^2 \sin^2 \epsilon\right)_{\text{calculé}}}{\left(\sum_j f^2 F^2 \sin^2 \epsilon e^{-2w}\right)_{\text{exp}}}$	
		MODÈLE I	MODÈLE II
111	195	2,26	1,21
102	481	0,71	1,32
121 } 112 }	859	0,90	1,25
122	16 ± 10	0,5	1,1
131	78 ± 25	2,90	1,52

Pour le modèle I, ce rapport varie fortement avec les différentes réflexions. Par contre il est constant aux erreurs expérimentales près pour le modèle II, qui, par suite, est le seul qui puisse convenir.

Nous avons vérifié, par des calculs d'intensités, que seule la direction [100] pouvait rendre compte des données de diffraction de neutrons pour le modèle II (aucune direction de facile aimantation n'a pu être trouvée pour le modèle I).

4. DÉTERMINATION DE LA VALEUR DU MOMENT MAGNÉTIQUE. — Les valeurs absolues permettent de calculer la valeur de ce moment. Nous trouvons $|\mathbf{S}| = 3,60 \pm 0,10 \mu_B$. Une valeur inférieure à 4 μ_B était prévue, les liaisons étant en partie covalentes. Les intensités calculées avec cette nouvelle valeur

pour les raies non systématiquement nulles sont portées dans le tableau III.

TABLEAU III

<i>hkl</i> (2 <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>)	$\frac{\sum_j f^2 F^2 \sin^2 \epsilon}{j}$ exp.	$\frac{\sum_j f^2 F^2 \sin^2 \epsilon}{j}$ calculées
	μ_B^2 /maille	μ_B^2 /maille
111	195	189
102	481	511
121 } 112 }	859	858
122	16 ± 10	14
131	78 ± 25	95

Conclusion. — Cette structure est formée de feuillets perpendiculaires à l'axe \mathbf{a} , la distance entre ces feuillets étant alternativement petite et grande. Dans chaque feuillet les moments magnétiques des ions sont couplés antiferromagnétiquement avec leurs deux voisins immédiats situés dans ce même feuillet.

La structure d'un feuillet est couplée à celle d'un feuillet voisin par l'intermédiaire des moments magnétiques de deux ions voisins appartenant respectivement à chacun des feuillets. Si la distance entre ces deux feuillets (donc entre les deux ions) est petite, ce couplage est antiferromagnétique, si cette distance est grande, il est ferromagnétique.

Un ion manganèse est entouré par six proches voisins (*fig. 2*). Les quatre plus proches ($d = 2,89$; $3,07$; $3,16$ et $3,16$ Å) ainsi que le sixième voisin ($d = 3,53$ Å) ont leurs moments couplés antiferromagnétiquement à celui de l'ion central. Par contre le cinquième voisin ($d = 3,21$ Å) est couplé ferromagnétiquement.

La forte valeur de la température de Curie asymptotique montre l'importance du caractère antiferromagnétique de ce corps.

Les données expérimentales permettent de calculer les constantes du champ moléculaire.

Si nous supposons que toutes les interactions de l'ion central appartenant au sous-réseau A avec ses six voisins sont antiferromagnétiques, nous pouvons écrire :

$$\mathbf{M}_A = \frac{C}{T} (\mathbf{H}_0 - n_{BB} \mathbf{M}_B - n_{AA} \mathbf{M}_A) \text{ avec } n_{BB} \text{ et } n_{AA} \text{ positifs.}$$

Avec ces notations

$$\theta = C(n_{AA} + n_{AB}) = 295^\circ$$

$$T_N = C(n_{AB} - n_{AA}) = 225^\circ$$

d'où

$$Cn_{AB} = 260^\circ \text{ et } Cn_{AA} = 35^\circ.$$

Ceci montre que toutes les interactions sont antiferromagnétiques. Cn_{AB} correspond aux cinq voisins du sous-réseau B et Cn_{AA} au voisin du sous-réseau A. Nous remarquons que $5 \times Cn_{AA} = 175^\circ$ est du même ordre de grandeur que Cn_{AB} mais cependant légèrement plus faible. Les interactions antiferromagnétiques diminuent donc en fonction inverse de la distance.

Enfin, la valeur élevée de la température de Néel ($T_N = 225$ °K) indique une énergie d'échange élevée, associée à une forte anisotropie que les champs intenses n'arrivent pas à vaincre.

Remerciements. — Nous remercions MM. Herpin et Mériel pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et l'aide qu'ils ont apportée par leurs conseils et discussions.

Nous sommes reconnaissants à M^{me} Farnoux d'avoir fait la synthèse de ce corps. Nous tenons également à remercier M. Protas, M^{lle} Rocher et M^{lle} Couffon pour les renseignements qu'ils nous ont fournis sur la structure nucléaire, ainsi que M. Permingeat qui nous a permis d'obtenir un monocristal.

Manuscrit reçu le 24 juin 1965.

RÉFÉRENCES

- [1] GAUDEFROY, JOURAVSKY et PERMINGEAT (F.), *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.*, 1963, **85**, 359.
 [2] RIBOUD (P.) et ARNULF MUAN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1963, **46**, 33.
 [3] M^{lles} COUFON, ROCHER et PROTAS (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1964, **258**, 1847.
 [4] *Solid State Physics*, vol. II.