

ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE DE $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$
ET REMARQUE SUR LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$

M. Wintenberger
Laboratoire de Diffraction Neutronique
Département de Recherche Fondamentale
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
85 X 38041 Grenoble Cedex France

(Received July 12, 1979; Communicated by E. F. Bertaut)

ABSTRACT

Single crystal X ray diffraction shows that synthetic briartite $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ belongs to space group $I \bar{4} 2 m$. Powder neutron diffraction allows the determination of the propagation vector \vec{k} and of some features of the magnetic structure. $\vec{k} = [1/2 \ 0 \ 1/2]$ as in $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$. The degeneracies of the magnetic structures compatible with observations are discussed.

Introduction

$\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ (briartite) et $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ sont des composés quadratiques dont les structures dérivent de celle de ZnS cubique.

Nous avons antérieurement étudié la structure magnétique de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (1), et l'antiferromagnétisme de $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ ($T_N = 12,3 \text{ K}$) par mesures de susceptibilité magnétique (2) et spectroscopie Mössbauer (3). L'effet Mössbauer permet également de caractériser la qualité des échantillons de briartite. En effet on décèle dans certains d'entre eux la présence de Fe^{3+} à côté de Fe^{2+} du composé stoechiométrique. En même temps les raies du spectre hyperfin de Fe^{2+} apparaissent élargies car tous les ions n'ont plus le même environnement magnétique. Les légères variations du rapport c/a de la maille quadratique que l'on observe d'une préparation à l'autre sont probablement reliées à ces variations d'ordre et de stoechiométrie. La présence de ces défauts explique aussi la mauvaise qualité des diagrammes de diffraction neutronique que l'on obtient pour certains échantillons. Pour le présent travail nous avons préparé un échantillon présentant un minimum de défauts, caractérisé par un spectre Mössbauer bien résolu, une faible proportion de Fe^{3+} (3 % environ), et une déformation quadratique maximale ($c/2a = 0,987$). Les diagrammes de diffraction neutronique, enregistrés sur le goniomètre D2 de l'Institut Laue Langevin, ont alors permis l'étude de la structure magnétique (4).

Deux types d'ambiguïté apparaissent dans les études structurales sur la briartite, et seront discutés dans ce travail.

Le premier concerne la structure cristallographique, où il est difficile de déterminer l'arrangement ordonné des différents atomes métalliques dans les sites tétraédriques parce que leurs facteurs de diffusion sont trop voisins.

Le second concerne la structure magnétique et il est intrinsèquement lié à la symétrie quadratique de la maille chimique. Le problème se pose également pour la structure magnétique de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$.

Préparation de $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$

Le composé a été préparé à partir des éléments, en tubes de silice scellés, par un chauffage à 700°C pendant plusieurs semaines, entrecoupé de broyages. En utilisant de l'iode comme agent de transport nous avons pu obtenir quelques monocristaux.

Structure cristallographique de $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$

La structure apparaît comme une surstructure de celle de ZnS . Si l'on examine tout d'abord les diagrammes de rayons X sur poudre, le dédoublement de certaines raies indique une maille quadratique. Ces diagrammes peuvent s'indexer, par analogie avec la stannite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, dans une maille centrée avec $a = 5,325 \text{ \AA}$ et $c = 10,51 \text{ \AA}$, mais en fait on n'observe que des raies à 1 pair, à l'exception d'une raie très faible que l'on peut indexer comme $0\ 1\ 1$. Cette raie n'apparaît pas de manière constante, en particulier elle est absente pour le "bon" échantillon utilisé en diffraction neutronique.

L'examen d'un cliché de Weissenberg enregistré en tournant autour d'une direction de paramètre $5,325 \text{ \AA}$ confirme la maille de type stannite, pour laquelle on observe les réflexions faibles $0\ 1\ 1$, $0\ 1\ 3$, $0\ 1\ 5$, $0\ 1\ 7$, $0\ 3\ 3$, $0\ 3\ 5$.

Du fait de l'analogie avec ZnS la structure doit comporter un axe $\bar{4}$. On peut alors envisager trois possibilités pour le groupe spatial et l'ordre des atomes métalliques.

- a) $I\ \bar{4}\ 2\ m$ comme pour la stannite et $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$
- | | | | | |
|------|----|----|----|---------------------|
| avec | Fe | en | 2a | 0 0 0 |
| | Ge | en | 2b | 0 0 1/2 |
| | Cu | en | 4d | 0 1/2 1/4 1/2 0 1/4 |

Les plans perpendiculaires à c contiennent alternativement Cu ou Fe + Ge (Fe et Ge ordonnés).

Les réflexions existent pour $h = k = 1 = 2n$.

- b) $I\ \bar{4}$
- | | | | | |
|------|----|----|----|-----------|
| avec | Fe | en | 2a | 0 0 0 |
| | Cu | en | 2b | 0 0 1/2 |
| | Ge | en | 2c | 0 1/2 1/4 |
| | Cu | en | 2d | 0 1/2 3/4 |

Les plans perpendiculaires à c contiennent alternativement Fe + Cu ou Ge + Cu, les atomes métalliques étant ordonnés dans chaque plan. Ce modèle a été récemment retenu pour la kesterite $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ (5).

Les réflexions existent pour $h+k+1 = 2n$.

c) $I \bar{4} 2 d$ comme pour la chalcopryrite CuFeS_2
 avec Fe,Ge en 4a 0 0 0 0 1/2 1/4
 Cu en 4b 0 0 1/2 0 1/2 3/4

Ici les plans perpendiculaires à c contiennent (Fe,Ge) + Cu, avec Fe et Ge désordonnés sur un même site 4a.

Outre la condition $h + k + l = 2n$, les réflexions $h h l$ doivent alors vérifier $2h + l = 4n$.

Dans les structures (b) et (c) la répartition des atomes Cu est la même que dans la chalcopryrite. Dans la structure (c) les atomes Fe se répartissent sur deux réseaux de Bravais. La structure (c) a été proposée par Ackerman, Soled, Wold et Kostiner (6) pour les composés $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_2$ ($0,5 < x < 1$), d'une part parce qu'ils ont obtenu une série apparemment continue de solutions solides (quoique les variations de a et c avec x ne soient pas monotones) et d'autre part parce qu'ils n'ont pu déceler au diffractomètre les réflexions $1 1 0$ et $0 0 2$ pour leurs composés.

Si l'on calcule les facteurs de structure de $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ dans les trois hypothèses, on voit que toutes les réflexions de surstructure sont très inférieures à celles de la sous structure de type ZnS. Pour le groupe $I \bar{4} 2 m$ les réflexions $h h l$ doivent être extrêmement faibles : typiquement

$$F^2(1 1 2) \sim 5 \cdot 10^4 \quad F^2(0 1 1) \sim 200 \quad F^2(1 1 0) \sim 10$$

Ceci provient de la faible différence entre les numéros atomiques des différents métaux. Malheureusement leurs longueurs de Fermi sont telles qu'il en est pratiquement de même pour les intensités des raies de diffraction neutronique.

Nous avons entrepris l'étude d'un monocristal au diffractomètre à quatre cercles Nonius en utilisant le rayonnement MoK_α avec un monochromateur. Le cristal utilisé, dont les dimensions étaient au maximum d'environ 0,2 mm, n'avait pas été taillé et présentait une forme irrégulière, et nous n'avons pas pu corriger l'absorption ni l'extinction. Nous avons enregistré 700 réflexions à $\sin \theta / \lambda < 1$ en balayage ω . Après exclusion des réflexions de forte intensité, très affectées par l'extinction, et celles pour lesquelles $\sigma(I) / I > 1/3$, 557 réflexions indépendantes ont été conservées.

parmi celles-ci se trouvent 20 réflexions $h h l$ avec $2h + l = 4n + 2$. Par rotation autour du vecteur de diffusion nous avons vérifié qu'elles ne sont pas dues à l'effet Renninger. Nous avons également effectué des mesures d'intensités avec différentes valeurs de la tension d'excitation du générateur pour nous assurer que ces réflexions ne proviennent pas d'harmoniques de $\lambda \text{MoK}_\alpha$.

On peut en conclure que le groupe d'espace n'est pas $I \bar{4} 2 d$ et que les atomes Fe occupent un seul réseau de Bravais. L'écart entre les réflexions $h k l$ et $k h l$ ne dépasse pas $\sigma_1 + \sigma_2$ excepté pour une vingtaine de couples.

Nous avons affiné la structure dans les groupes $I \bar{4} 2 m$ et $I \bar{4}$ avec le programme ORXFLS3 (7). Nous avons tenu compte de la diffusion anormale et choisi, entre les deux orientations possibles du cristal, celle qui donne le meilleur résidu.

$$x \quad 2h + l = 4n + 2$$

Dans le groupe $I \bar{4}$ on obtient un résidu $R(F^2) = 0,11$ avec pour S $x = 0,263$, $y = 0,251$, $z = -0,125$, d'où les distances Cu-S = 2,25 et 2,33 Å, Fe-S = 2,33 Å, Ge-S = 2,33 Å.

Dans le groupe $I \bar{4} 2 m$ on obtient $R(F^2) = 0,08$ avec les coordonnées de S

$$x = 0,259 \quad z = -0,1245$$

et les coefficients d'agitation thermique isotrope

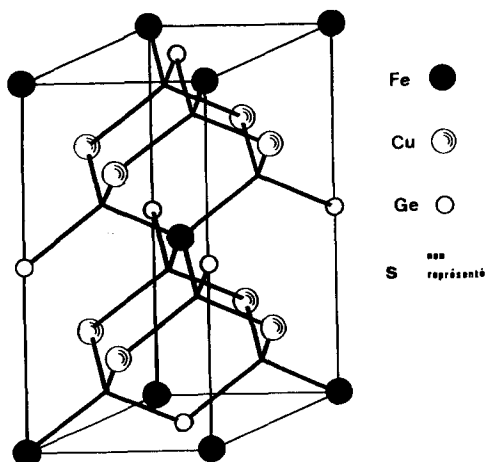
$$B_{Cu} = 1,22 \quad B_{Fe} = 0,88 \quad B_{Ge} = 0,42 \quad B_S = 0,73 \text{ Å}^2$$

on en déduit les distances interatomiques

$$\begin{aligned} Fe - S &= 2,35 \text{ Å} \\ Cu - S &= 2,30 \text{ Å} \\ Ge - S &= 2,24 \text{ Å} \end{aligned}$$

en bon accord avec les valeurs trouvées en coordination tétraédrique dans d'autres composés

$$\begin{array}{ll} Fe-S = 2,35 \text{ Å} & \text{dans FeS cubique (8)} \\ Cu-S = 2,30 \text{ Å} & \text{dans CuFeS}_2 \quad (9) \\ Ge-S = 2,22 \text{ Å} & \text{dans Fe}_2\text{GeS}_4 \quad (10) \end{array}$$



Ainsi quoique la briartite synthétique puisse présenter des défauts d'ordre et de stoechiométrie, sa structure se décrit dans le groupe $I \bar{4} 2 m$ et est isomorphe de celles de Cu_2FeSnS_4 et Cu_2MnSnS_4 . La qualité des échantillons dépend des conditions de préparation, en particulier de la température, et nous notons que nos cristaux ont été préparés à 700°C alors que ceux de Ackerman et al. l'ont été à 790°C. Ceci peut expliquer des différences dans l'établissement de la surstructure.

FIG. 1
Structure cristalline de Cu_2FeGeS_4
Groupe $I \bar{4} 2 m$

Structure magnétique de Cu_2FeGeS_4

Les raies d'origine magnétique observées à 4,2 K (Fig. 2) s'indexent avec le vecteur de propagation $\vec{k} = [1/2, 0, 1/2]$ comme pour Cu_2MnSnS_4 (1).

Pour trouver toutes les configurations magnétiques possibles il faut tenir compte des quatre vecteurs équivalents qui forment l'étoile de \vec{k} . Il est alors commode de considérer une maille de dimensions $2a, 2a, 2c$ (11).

Si l'on pose $A = 2a$, $C = 2c$ et appelle HKL les indices des raies magnétiques dans cette nouvelle maille les réflexions observées satisfont aux conditions

$$H + K \text{ impair} \quad \text{et} \quad L \text{ impair}$$

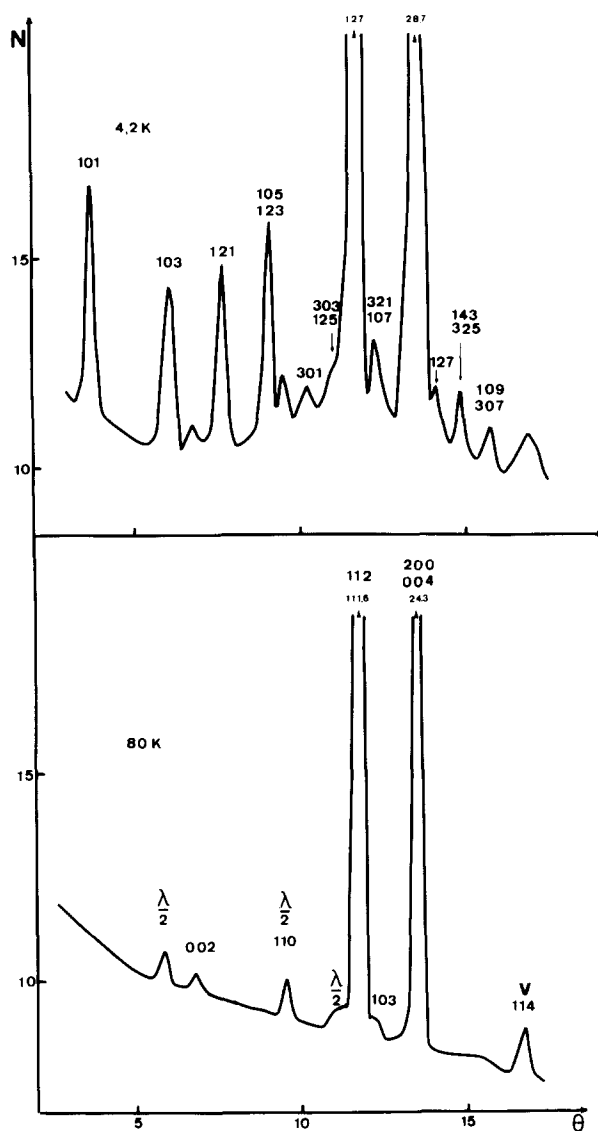


FIG. 2

Diagrammes de diffraction neutronique de $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$

Sur le diagramme à 4,2 K sont portés les indices HKL des raies magnétiques

La maille a donc une base anticentrée. On peut voir que dans cette maille, qui contient 16 atomes magnétiques, il y a quatre moments indépendants, qui seront supposés de même module et seront notés

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 & \text{ en } 0 \ 0 \ 0 \\ \vec{S}_2 & \text{ en } 1/2 \ 0 \ 0 \\ \vec{S}_3 & \text{ en } 1/4 \ 1/4 \ 1/4 \\ \vec{S}_4 & \text{ en } 3/4 \ 1/4 \ 1/4 \end{aligned}$$

Soient α_i , β_i , γ_i les cosinus directeurs du moment S_i . L'intensité d'une raie HKL est proportionnelle à

$$I_{\text{HKL}} = 16S^2 f^2 p \left[4 - \frac{d_{\text{HKL}}^2}{2} \left(\frac{H^2+K^2}{A^2} M+2 \frac{L^2}{C^2} N+2 \frac{K^2-H^2}{A^2} P+2 \frac{HL}{AC} (-1)^{\frac{H+K+L}{2}} Q \right) \right]$$

où p est la multiplicité pour le groupe de Laue $\frac{4}{m}$ mm
 f le facteur de forme magnétique
 H est l'indice impair

$$M = \sum (\alpha_i^2 + \beta_i^2)$$

$$N = \sum \gamma_i^2$$

$$P = (\alpha_1\alpha_2 + \alpha_3\alpha_4) - (\beta_1\beta_2 + \beta_3\beta_4)$$

$$Q = (\gamma_1 - \gamma_2) [(\alpha_3 + \beta_3) - (\alpha_4 + \beta_4)] + (\gamma_3 - \gamma_4) [(\alpha_1 + \beta_1) - (\alpha_2 + \beta_2)]$$

On voit donc qu'à partir des données de diffraction neutronique sur poudre on ne peut déterminer que les quantités M N P Q et que la structure magnétique ne peut être entièrement définie. On appellera équivalentes toutes les structures qui donnent les mêmes valeurs aux quantités M N P Q .

Pour $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ les moments sont dans les plans (001) d'après les spectres Mössbauer (3), ce qui est confirmé par la comparaison des intensités des raies à 1 petit et à 1 grand, donc $N = Q = 0$.

Toutes les structures sont alors équivalentes à une structure colinéaire (a) où

$$\vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = \vec{S}_3 = -\vec{S}_4 = \vec{S} \quad (\alpha, \beta, 0)$$

la direction de \vec{S} étant définie par

$$2(2\beta^2 - 1) = P$$

La valeur de β^2 a été déterminée graphiquement à partir des cinq premières raies magnétiques. $\beta^2 = 0,23 \pm 0,3$, ce qui donne des moments faisant un angle de $61^\circ \pm 2^\circ$ avec l'axe b . Le tableau I permet de comparer les intensités observées et calculées.

TABLEAU I

H K L	I_{Obs}	I_{calc}
1 0 1	1 6 5	1 6 8
1 0 3	2 7 4	2 9 0
1 2 1	5 2 0	4 7 7
1 2 3 / 1 0 5	7 7 5	7 8 0
3 0 1	7 6	7 3

Intensités magnétiques observées et calculées pour $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$, corrigées du facteur de Lorentz et normalisées

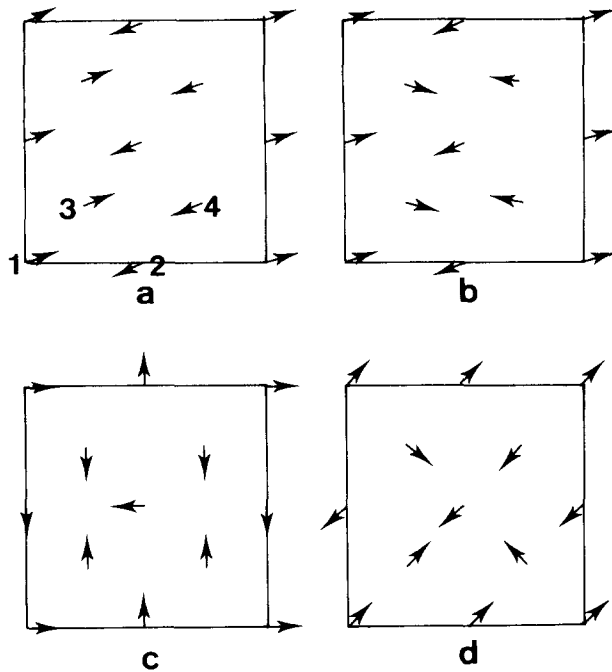


FIG. 3
Quelques structures magnétiques
possibles pour $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$

Pour les raies magnétiques suivantes l'évaluation quantitative des intensités observées est difficile, mais l'aspect du diagramme est compatible avec les intensités calculées. On trouve pour le moment de Fe^{2+}

$$\mu = 3,5 \pm 0,3 \mu_B$$

Dans (3) on avait obtenu $3,6 \mu_B$.

Si l'on pose $F = \vec{S}_1 + \vec{S}_3$
 $A = \vec{S}_1 - \vec{S}_3$ une structure (b) définie par les modes F_x et A_y , avec la même valeur de β^2 que ci-dessus, est équivalente à la structure colinéaire (a).

On peut noter aussi que pour $\beta^2 = 0,25$ on aurait des structures équivalentes avec des moments sur les directions

[100] et [010] structure (c)
[110] et $[\bar{1}\bar{1}0]$ structure (d)

Les structures a,b,c,d sont rassemblées sur la figure 3.

Structure magnétique de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$

La structure avait été décrite (1) dans une maille $2a, a, 2c$, comme colinéaire avec des moments dans le plan xOz ($\beta_1 = 0$) à 130° de Ox . Si l'on utilise la formule générale du paragraphe précédent toutes les structures équivalentes vérifient alors

$$M + 2P = (\alpha_1 + \alpha_2)^2 + (\alpha_3 + \alpha_4)^2 + (\beta_1 - \beta_2)^2 + (\beta_3 - \beta_4)^2 = 0$$

d'où

$$\alpha_1 = -\alpha_2 \quad \beta_1 = \beta_2 \quad \gamma_1 = \pm \gamma_2$$

$$\alpha_3 = -\alpha_4 \quad \beta_3 = \beta_4 \quad \gamma_3 = \pm \gamma_4$$

$$\text{alors } Q = (\gamma_1 - \gamma_2) 2\alpha_3 + (\gamma_3 - \gamma_4) 2\alpha_1$$

$Q \neq 0$ donc on n'a pas simultanément $\gamma_1 = \gamma_2$ et $\gamma_3 = \gamma_4$ et on n'a pas non plus simultanément $\alpha_3 = \alpha_1 = 0$.

Discussion

Il paraît difficile actuellement de lever l'ambiguïté sur les structures magnétiques des deux composés.

L'utilisation d'un monocristal n'apporterait d'informations supplémentaires que s'il était possible de le rendre monodomaine. Les considérations de symétrie ne fournissent pas de conditions pour restreindre les configurations possibles. En effet l'étoile du vecteur k comporte quatre branches, les deux représentations irréductibles de $I \bar{4} 2 m$ qui lui sont associées sont de dimension quatre et aucune des matrices représentatives des éléments de

symétrie n'est sphérique. Cela signifie que des structures magnétiques où ne subsiste aucun élément de symétrie sont permises.

On peut remarquer cependant que les quatre sous-réseaux \vec{S}_i ne sont pas couplés entre eux par échange isotrope à moins qu'il n'y ait dans l'état ordonné une déformation du réseau (non décelée aux neutrons). Une structure non colinéaire permettrait une contribution d'interactions antisymétriques à l'énergie d'échange. Pour $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$, les expériences Mössbauer sous champ magnétique (3) suggèrent également que la structure n'est pas colinéaire.

Notons enfin que l'observation d'un vecteur $\vec{k} = [1/2 \ 0 \ 1/2]$ dans $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ est un argument en faveur de la structure cristalline que nous avons adoptée. En effet, au contraire de la structure de type chalcopyrite, celle-ci ne comporte pas de liaisons Fe-S-Fe mais seulement des liaisons de type Fe-S-(Cu ou Ge)-S-Fe. Or des liaisons Fe-S-Fe impliqueraient des interactions d'échange fortes entre atomes de fer premiers voisins et devraient conduire, malgré la répartition désordonnée Fe/Ge, à une structure magnétique analogue à celle de la chalcopyrite avec $\vec{k} = [0 \ 0 \ 0]$.

Remerciements

Je remercie MM. G. Buisson et J. Laugier pour leur aide et leurs conseils dans la collecte et l'exploitation des données de rayons X.

Références

1. J. Allemand et M. Wintenberger, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 93, 141 (1970)
2. J. Allemand et M. Wintenberger, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 93, 14 (1970)
3. P. Imbert, F. Varret et M. Wintenberger, J. Phys. Chem. Solids 34, 1675 (1973)
4. M. Wintenberger et P. Burlet, Acta Crystallogr. A 31, S 151 (1975)
Rés. Com.
5. S.R. Hall, J.T. Szymanski et J.M. Stewart, Canadian Mineralogist 16, 131 (1978)
6. J. Ackerman, S. Soled, A. Wold et E. Kostiner, J. Solid State Chem. 19, 75 (1976)
7. W.R. Busing, K.O. Martin et H.A. Levy, Crystallographic Structure-Factor least-squares Program, O.R.N.L. Oak-Ridge, Tennessee 37860
8. R. de Médicis, Rev. Chem. Miner. 7, 723 (1970)
9. S.R. Hall et J.M. Stewart, Acta Crystall. B 29, 579 (1973)
10. H. Vincent, Thèse Grenoble A.O. CNRS 10732 (1975)
11. M. Wintenberger et R. Chamard-Bois, Acta Crystall. A 28, 341 (1972)