

Propriétés structurales et magnétiques de quelques composés du type stannite

PAR J. ALLEMAND ET MICHELINE WINTENBERGER,

Centre national de la recherche scientifique, Grenoble.
Centre d'études nucléaires, Grenoble (1).

Résumé. — Des sulfures de formule $\text{Cu}_2\text{MM}'\text{S}_4$, où M est Mn, Fe, Co ou Ni et M' est Ge ou Sn, présentent des transitions antiferromagnétiques à basse température. $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ a pour groupe spatial $I\bar{4}2m$, et $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ $Pmn2_1$. Les interactions de superéchange entre atomes M se produisent suivant le schéma M-S-M' non magnétique -S-M.

Abstract. — Sulfides of formula $\text{Cu}_2\text{MM}'\text{S}_4$, where M is Mn, Fe, Co or Ni and M' is Ge or Sn, exhibit antiferromagnetic transitions at low temperatures. The space group of $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ is $I\bar{4}2m$, and that of $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ is $Pmn2_1$. Superexchange interactions between M atoms occur along M-S-M', non magnetic -S-M paths.

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés de composés de formule $\text{Cu}_2\text{MM}'\text{S}_4$, où M est Mn, Fe, Co ou Ni et M' un métal du groupe IV b (Ge ou Sn).

TYPES DE STRUCTURES.

Elles dérivent de celles de ZnS cubique (sphalérite S) ou hexagonal (wurtzite W) par une mise en ordre des atomes métalliques. Les composés du type S sont quadratiques ($\frac{c}{a}$ voisin de 2) à l'exception de $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ qui présente une déformation orthorhombique ($\frac{c}{a} \neq 2, a \neq b$). Les composés de type W sont orthorhombiques. Certains de ces composés ont été décrits récemment par Nitsche, Sargent et Wild (1967). Deux d'entre eux sont connus comme minéraux naturels : la stannite et la briartite.

Le tableau I regroupe les données sur les mailles cristallines.

On peut constater que tous les composés contenant Sn sont de type S. Parmi ceux de Ge on trouve les types S et W. Cette remarque s'étend aux autres composés avec Sn et Ge décrits par Nitsche *et al.* (1967), où M est Zn ou Cd. Ces auteurs ont préparé aussi des échantillons où M' est Si ; ils sont tous de type W (1).

Nous échantillons ont été préparés en tubes scellés, à partir des éléments, en utilisant de l'iode comme agent de transport chimique. Nous avons ainsi obtenu des monocristaux utilisables pour des études aux rayons X.

(1) En ce qui concerne $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ on peut suggérer que la distorsion orthorhombique soit due à un effet Jahn Teller. En effet le nickel bivalent doit tendre à se trouver dans un tétraèdre étiré d'atomes de soufre (Orgel, 1960). Or, si la structure du composé est analogue à celle de la stannite, c'est-à-dire comporte alternativement des plans d'atomes Cu et des plans mixtes NiGe, les atomes de cuivre étant les plus gros, le nickel pourrait se trouver dans un tétraèdre aplati si la symétrie restait quadratique. Un allongement de a par rapport à b rétablirait alors l'élongation du tétraèdre des S autour de Ni.

(1) Cédex, 166, Grenoble gare; 85, 38-Grenoble gare.

TABLEAU I.

Données cristallographiques.

FORMULE	RÉFÉRENCES	MINÉRAL	TYPE DE STRUCTURE	MAILLE		
				a	b	c
Cu ₂ MnGeS ₄	1		W	7,61	6,50	6,18
Cu ₂ FeGeS ₄	3	briartite	S	5,32		10,51
Cu ₂ CoGeS ₄	2		S	5,30		10,48
Cu ₂ NiGeS ₄	1		S	5,34	5,27	10,47
Cu ₂ MnSnS ₄	2		S	5,49		10,72
Cu ₂ FeSnS ₄	4	stannite	S	5,44		10,74

- 1) Nitsche, Sargent et Wild (1967).
- 2) Ce travail.
- 3) Francotte, Moreau, Ottenburgs, Lévy (1965).
- 4) Brockway (1934).

ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE.

Nous avons étudié les susceptibilités magnétiques de cinq composés, entre 2° K et la température ambiante, à l'aide d'une balance de translation. Ils présentent tous un comportement antiferromagnétique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Mesures magnétiques.

FORMULE	T _N ° K	MOMENT EFFECTIF		OBSERVATIONS
		μ _B		
Cu ₂ MnSnS ₄ ..	< 20			Traces de ferromagnétisme
Cu ₂ MnGeS ₄ ..	≠ 10			Traces de ferromagnétisme
Cu ₂ FeGeS ₄ ..	12	4,7		
Cu ₂ CoGeS ₄ ..	25	3,9		
Cu ₂ NiGeS ₄ ..	36	2,7		

Nous n'avons pu déterminer avec précision les points de transition des composés du manganèse. En effet, à basse température, ils présentent un léger ferromagnétisme, qui semble apparaître aux environs du point de Néel, mais la valeur de l'aimantation varie d'un échantillon à l'autre. Par ailleurs les diagrammes de diffraction neutronique ont permis de déceler des traces

d'impuretés dans ces deux composés, en particulier un peu de MnS dans Cu₂MnGeS₄.

On peut voir cependant que, dans la série Cu₂MGeS₄, T_N augmente de Mn vers Ni comme dans la série des oxydes MO.

Les valeurs des moments effectifs $\mu = 2,83 \sqrt{C}$ de Fe, Co, Ni, déduites des constantes de Curie C sont en bon accord avec les valeurs usuelles pour les ions bivalents. Pour les composés de Mn les courbes de l'inverse des susceptibilités en fonction de la température sont sensiblement rectilignes au-dessus de 30° K environ, et indiqueraient des moments effectifs de l'ordre de 5,6 μ_B (5,9 théorique), mais ces valeurs ne sont pas très significatives en raison de la présence d'impuretés, signalée plus haut.

 ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE
 DES COMPOSÉS DU MANGANÈSE.

 Cu₂MnSnS₄.

Ce composé est quadratique (type S). Sur les diagrammes de Weissenberg on n'observe que des taches avec $h + k + l$ pair, ce qui indique un réseau I. Compte tenu de la très grande similitude des diagrammes de poudre avec ceux de ZnS cubique, nous avons recherché un groupe spatial non centrosymétrique permettant aux atomes métalliques d'être entourés d'un tétraèdre de soufre. Deux hypothèses sont alors possibles en ce qui concerne le groupe spatial :

a) le groupe $I\bar{4}2m$ avec :

$$2 \text{ Mn en } (b) \ 0 \ 0 \ \frac{1}{2}$$

$$2 \text{ Sn en } (a) \ 0 \ 0 \ 0$$

$$4 \text{ Cu en } (d) \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}$$

$$8 \text{ S en } (z) \ (x \ x \ z) \ x \neq \frac{1}{4} \ z \neq \frac{1}{8}$$

La structure serait analogue à celle de la stannite avec des plans d'atomes de cuivre à la cote $\frac{1}{4}$ et des plans d'atomes Mn, Sn à la cote 0.

b) le groupe $I\bar{4}$ avec :

$$2 \text{ Mn en } (a) \ 0 \ 0 \ 0$$

$$2 \text{ Sn en } (c) \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}$$

$$2 \text{ Cu en } (b) \ 0 \ 0 \ \frac{1}{2}$$

$$2 \text{ Cu en } (d) \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{4}$$

$$8 \text{ S en } (g) \ (x \ y \ z) \ x \neq \frac{1}{4}; \ y \neq \frac{1}{4}; \ z \neq \frac{1}{8}.$$

Ici il y aurait alternativement des plans Cu, Sn et Cu, Mn perpendiculaires à l'axe quaternaire.

Une deuxième possibilité peut être envisagée dans le groupe $I\bar{4}$; on pourrait avoir un empilement d'atomes métalliques du type stannite en permutant par exemple les 2 Cu en (d) avec les 2 Mn en (a). La seule différence avec l'hypothèse (a) serait que les positions des S dépendraient des trois paramètres (x y z) au lieu de 2 (x x z).

Dans ce cas les atomes de cuivre, quoique rassemblés à la même cote, ne seraient pas cristallographiquement équivalents; d'autre part il y aurait deux types de distances Cu-S. Cet abaïssement de symétrie nous a paru peu vraisemblable.

Les facteurs de diffusion de Cu et Mn pour les rayons X sont peu différents, alors qu'ils sont de signe opposé pour les neutrons. Nous avons donc enregistré un diagramme de poudre obtenu aux neutrons à température ambiante avec la longueur d'onde 2,023 Å pour préciser la structure. Après avoir déterminé une valeur approchée des coordonnées du soufre en tenant compte des rayons des atomes métalliques, nous avons pro-

cedé à un affinement par la méthode des moindres carrés dans les hypothèses (a) et (b), ce qui nous a donné les facteurs de véracité respectifs 0,05 (a) et 0,14 (b). Nous avons donc retenu l'hypothèse (a) avec les coordonnées $x = 0,250_2$, $z = 0,130_7$.

Les intensités observées et calculées sont portées dans le tableau III. Les distances interatomiques sont :

$$\text{S-Sn} = 2,39 \text{ \AA}, \text{ S-Mn} = 2,39 \text{ \AA}, \text{ S-Cu} = 2,32_5 \text{ \AA}.$$

Cu₂MnGeS₄.

Ce composé est orthorhombique (type W). La règle d'extinction observée est que les taches $h \ 0 \ l$ apparaissent seulement pour $h + l$ pair. Les diagrammes de poudre suggérant que la structure est très voisine de ZnS hexagonal le seul groupe possible est $Pmn2_1$. Le même groupe a été attribué à Cu₂CdSiS₄ par Chapuis et Niggli (1968) et à Cu₂CdGeS₄ par Parthé, Yvon et Deitch (1969). Les positions atomiques permettant une structure de type wurtzite avec Mn et Ge dans des positions de multiplicité 2 sont :

$$2 \text{ S}_I \text{ en } (a) \ y \neq \frac{1}{3} \ z \neq \frac{1}{2}$$

$$2 \text{ S}_{II} \text{ en } (a) \ y \neq \frac{2}{3} \ z \neq 0$$

$$4 \text{ S}_{III} \text{ en } (b) \ x \neq \frac{1}{4} \ y \neq \frac{1}{6} \ z \neq 0$$

$$4 \text{ Cu en } (b) \ x \neq \frac{1}{4} \ y \neq \frac{1}{6} \ z \neq \frac{3}{8}$$

$$2 \text{ Mn en } (a) \ y \neq \frac{1}{3} \ z \neq \frac{7}{8}$$

$$2 \text{ Ge en } (a) \ y \neq \frac{2}{3} \ z \neq \frac{3}{8}$$

Il y a donc 14 paramètres de position à déterminer. Les facteurs de diffusion des trois métaux pour les rayons X étant très voisins on ne peut espérer une bonne précision. Nous avons utilisé le diagramme de poudre obtenu aux neutrons à température ambiante dans les mêmes conditions que pour Cu₂MnSnS₄, pour vérifier qu'avec les coordonnées « idéales » indiquées ci-dessus, on obtient un accord satisfaisant entre les intensités observées et calculées (tableau III). Le facteur de véracité est de 0,125. Nous n'avons pas entrepris l'affinement car le nombre d'inconnues est trop grand par rapport au nombre de données expérimentales.

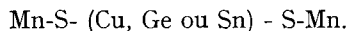
TABLEAU III.

Intensités observées et calculées.

$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$				$\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$					
h	k	l	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$	h	k	l	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
0	0	2	15,95	14,8	0	1	0	2,54	2,14
0	1	1	29,73	32,1	1	1	0	17,03	15,8
1	1	0	27,84	27,2	1	0	1	22,79	22,4
1	1	2	151,03	158,0	0	1	1	14,22	12,0
1	0	3	29,35	28,8	1	1	1	11,37	10,6
2	0	2	47,42	35,9	2	0	0	9,51	8,5
2	1	1	57,77	58,2	2	1	0	43,44	55,7
1	1	4	54,68	45,4	0	2	0	19,86	
2	2	0	137,42	420	0	0	2	44,75	50,2
2	0	4	272,00		1	2	0	16,95	24,6
$R = \frac{\sum I_o - I_{calc.} }{\sum I_o} = 0,05$				$R = 0,125$					

CONCLUSION.

Compte tenu des structures cristallines des deux composés, les itinéraires reliant deux atomes de manganèse et permettant des interactions de superéchange sont du type :



L'étude des structures magnétiques des deux composés par diffraction neutronique fera l'objet d'une prochaine publication.

REMERCIEMENTS.

Nous remercions les chercheurs du Laboratoire d'électrostatique et de physique du métal qui nous ont obligeamment permis d'utiliser leurs appareillages pour les mesures magnétiques.

Manuscrit reçu le 15 septembre 1969.

BIBLIOGRAPHIE

BROCKWAY, L. O., (1934). — *Z. Kristallogr. Dtsch.*, 89, 434.
 CHAPUIS, G. et NIGGLI A. (1968). — *Naturwissenschaften, Dtsch.*, 55, 441.
 FRANCOIS, J., MOREAU, J., OTTENBURGS, R. et LÉVY, C. (1965). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, 664.
 NITSCHKE, R., SARGENT, D. F. et WILD, P. (1967). — *Journal of Crystal Growth*, 1, 52.
 ORGEL, L. E., (1960). — *An introduction to transition-metal chemistry*, Methuen and Co.
 PARTHE, E., YVON, K. et DEITCH, E. (1969). — *Acta crystallogr., Danem.*, B 25, 1164.