

couches étant fortement imbriquées grâce aux atomes de soufre communs aux deux types d'environnement du plomb et du gallium.

La couche de tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ contient des motifs formés de quatre groupes de quatre tétraèdres (Fig. 2), les tétraèdres 'Ga(1)' alternant avec les tétraèdres 'Ga(2)'. Les groupes de quatre tétraèdres sont toujours reliés les uns aux autres par l'atome de soufre de type S(3) tandis que les atomes de soufre de type S(2) et S(5) forment les sommets communs au sein du groupe.

Les atomes de soufre de type S(1) et S(4) ne sont pas mis en commun.

Nous pouvons considérer que les feuillets de tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ forment des chaînes infinies de motifs de quatre groupes de quatre tétraèdres $[\text{Ga}_4\text{S}_{10}]_n^{8n-}$.

La couche de polyèdres (PbS_8), par suite de la dissymétrie des environnements des atomes de plomb, est beaucoup plus difficile à décrire. Mais tant pour les polyèdres 'Pb(1)' que pour les polyèdres 'Pb(2)', l'on peut remarquer qu'ils forment des chaînes par la mise en commun des atomes de soufre de type S(1) et S(4), atomes qui justement ne sont pas mis en commun à l'intérieur des groupes de tétraèdres (GaS_4).

Dans cette structure, le plomb, du fait de sa coordination avec huit atomes de soufre, assure la cohésion entre les chaînes $[\text{Ga}_4\text{S}_{10}]_n^{8n-}$.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
- BESANCON, P. (1980). *J. Solid State Chem.* A paraître.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CARTER, F. L. (1972). *J. Solid State Chem.* 5, 300–313.
- CHILOUET, A., GUITTARD, M. & MAZURIER, A. (1980). *Mater. Res. Bull.* A paraître.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3^{ème} éd., p. 246. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- ROQUES R., RIMET, R., DECLERCQ, J. P. & GERMAIN, G. (1979). *Acta Cryst.* B35, 555–557.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* 3, 75–82.

Acta Cryst. (1980). B36, 1993–1996

Etude par Diffraction Neutronique de Mn_2SnS_4 . Affinement de la Structure Cristallographique et Détermination de la Structure Magnétique

PAR M. WINTENBERGER*

Laboratoire de Diffraction Neutronique, Département de Recherche Fondamentale, CENG 85 X, 38041 Grenoble CEDEX, France

ET J. C. JUMAS

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 19 octobre 1979, accepté le 19 mars 1980)

Abstract

The crystal structure of Mn_2SnS_4 , first solved in space group $C2/m$ with cell dimensions $a = 6.410$ (4), $b = 3.664$ (3), $c = 7.397$ (4) Å, $\beta = 125.19$ (3)°, $Z = 1$ [Jumas, Ribes, Maurin & Philippot (1978). *Ann. Chim. (Paris)*, 3, 125–134], has been shown by neutron dif-

fraction to belong to space group $Cmmm$ with cell dimensions $a = 7.397$ (4), $b = 10.477$ (7) and $c = 3.664$ (3) Å, $Z = 2$. The structure has been refined, using the X ray data of the previous work, to a final R of 0.031 (weighted $R = 0.038$). The magnetic structure has been studied. As for $\alpha\text{-MnS}$, the coupling to next-nearest neighbours is antiferromagnetic. It is not possible to distinguish between propagation vectors $\mathbf{k} = (1,1,0)$ and $\mathbf{k} = (0,1,\frac{1}{2})$ which differ by the sign of the magnetic coupling between nearest neighbours along the $[100]$ and $[001]$ directions.

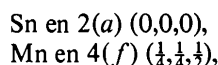
* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Minérale, LA 200, UER, SPCB, Université René Descartes, 75270 Paris CEDEX 05, France.

Introduction

Dans le cadre d'un travail plus général concernant l'étude physico-chimique et structurale des chalcogénures ternaires ou quaternaires du silicium, du germanium et de l'étain, l'étude structurale détaillée ainsi que le comportement électrique et magnétique de la phase Mn_2SnS_4 ont été présentés dans une publication précédente (Jumas, Ribes, Maurin & Philippot, 1978).

Au cours de la détermination structurale et bien que la symétrie orthorhombique ait été apparente, la présence de conditions d'existence systématiques, du type hkl , $h + k = 2n$ avec quand h et k sont pairs, pour $l = 2n$, $h = 4n$ et $k = 4n$ ou $h = 4n + 2$ et $k = 4n + 2$ et pour $l = 2n + 1$, $h = 4n$ et $k = 4n + 2$ ou $h = 4n + 2$ et $k = 4n$, incompatibles avec cette symétrie avaient conduit à émettre l'hypothèse d'une macle dans laquelle la maille orthorhombique résultait de la superposition de deux mailles monocliniques d'orientation différente. Ainsi la structure de Mn_2SnS_4 avait été résolue dans une maille monoclinique groupe d'espace $C2/m$ et été décrite comme étant de type NaCl lacunaire désordonné. Le Tableau 1 rappelle les données cristallographiques de Mn_2SnS_4 (Jumas *et al.*, 1978).

En fait, les absences systématiques observées dans la maille orthorhombique peuvent également s'expliquer par un effet de compensation entre les facteurs de diffusion de Sn ($Z = 50$) et 2 Mn ($Z = 25$). Cette compensation se produit si les atomes métalliques occupent les positions suivantes du groupe $Cmmm$:



en plaçant

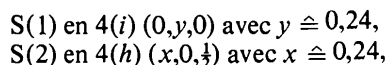


Tableau 1. Données cristallographiques relatives à Mn_2SnS_4 (Jumas *et al.*, 1978)

Maille monoclinique	Maille orthorhombique
$a = 6,410 (4) \text{ \AA}$	$a = 7,397 (4) \text{ \AA}$
$b = 3,664 (3)$	$b = 10,477 (7)$
$c = 7,397 (4)$	$c = 3,664 (3)$
$\beta = 125,19 (3)^\circ$	
$V = 142 \text{ \AA}^3$	$V = 284 \text{ \AA}^3$
$C2/m$	$Cmmm$
$Z = 1$	$Z = 2$

Matrice de transformation monoclinique \rightarrow orthorhombique

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

on obtient ainsi un modèle de type NaCl lacunaire comme le modèle monoclinique précédent. Effectivement les calculs d'intensité montrent que les réflexions absentes en diffraction de rayons X doivent être très faibles mais que par contre ces deux modèles monoclinique ou orthorhombique doivent être facilement discernables en diffraction neutronique. Il nous a donc semblé intéressant d'entreprendre l'étude de cette phase par diffraction neutronique sur poudre.

Affinement de la structure cristallographique de Mn_2SnS_4

Les diagrammes de diffraction neutronique, présentés sur la Fig. 1, ont été enregistrés sur le goniomètre DN5 au réacteur SILOE du CENG avec la longueur d'onde $\lambda = 1,616 \text{ \AA}$ à température ambiante et à 4,2 K.

Sur le diagramme à température ambiante apparaissent bien les raies 020, 200/001 et 221 permises dans le modèle orthorhombique. La raie 220/021 plus intense que ne le prévoit le calcul indique la présence de α -MnS non combiné. On observe par ailleurs la présence de sulfure d'étain (Fig. 1). Dans le calcul du facteur d'échelle relatif à Mn_2SnS_4 la raie 220/021 a donc été exclue et par soustraction de sa valeur calculée à l'observation on évalue la proportion de α -MnS non combiné à environ 20%. Le Tableau 2 permet de comparer les intensités observées aux intensités calculées dans les deux modèles possibles monoclinique et orthorhombique et confirme l'hypothèse d'effet de compensation entre les facteurs de diffusion des atomes d'étain et de manganèse en diffraction des rayons X.

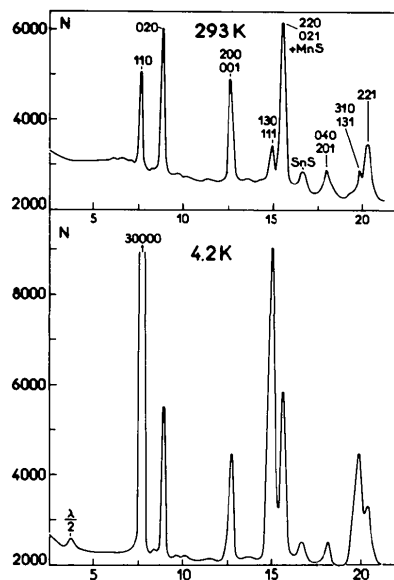


Fig. 1. Diagrammes de diffraction neutronique sur poudre à 293 K et 4,2 K ($\lambda = 1,616 \text{ \AA}$).

Tableau 2. Intensités nucléaires calculées et observées (normalisées) en diffraction neutronique

$h k l$	I_{calc}		I_{obs}	I_{calc}	
	Modèle orthorhombique			Modèle monoclinique	
1 1 0	200		194	177	
0 2 0	321		338	0	
2 0 0	319		334	0	
0 0 1					
1 3 0	128		114	121	
1 1 1					
2 2 0	372		592*	259	
0 2 1					
0 4 0	119		107	178	
2 0 1					
3 1 0	55		49	58	
1 3 1					
2 2 1	248		236	0	

* Intensité affectée par la présence de α -MnS.

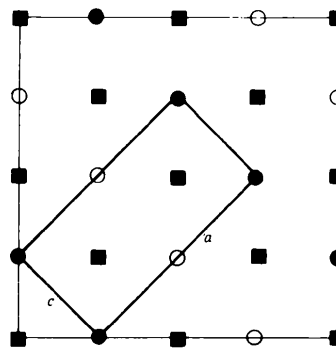
Tableau 3. Comparaison de l'affinement des modèles monoclinique et orthorhombique

Modèle	Nombre de réflexions indépendantes	Nombre de paramètres affinés	Valeur de l'indice résiduel $R(R_w)$
Modèle monoclinique (désordonné)	249	14	0,041 (0,051)
Modèle orthorhombique (ordonné)	189	15	0,031 (0,038)

Tableau 4. Paramètres finals pour Mn_2SnS_4 et facteurs de température obtenus avant l'affinement anisotrope

	Sn	Mn	S(1)	S(2)
Position	2(a)	4(f)	4(i)	4(h)
x	0	$\frac{1}{4}$	0	0,2413 (6)
y	0	$\frac{1}{4}$	0,2421 (5)	0
z	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
B (\AA^2)	0,70 (4)	0,88 (6)	0,5 (2)	0,9 (2)

Nous avons donc repris l'affinement de la structure dans la maille orthorhombique (groupe d'espace $Cmmm$) à l'aide des mesures d'intensité de rayons X déjà utilisées (Jumas *et al.*, 1978). Les positions ont été affinées par la méthode des moindres carrés avec matrice complète en tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes, l'indice résiduel R étant de 0,041 ($R_w = 0,049$). Dans un dernier affinement nous avons tenu compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes. La valeur finale de R pour les 189 facteurs de structure observés est de 0,031 ($R_w = 0,038$). Le Tableau 3 permet de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour le modèle monoclinique. Les

Fig. 2. Répartition des atomes métalliques d'étain et de manganèse dans la structure de Mn_2SnS_4 . La maille orthorhombique est indiquée en traits gras. ● Sn, $y = 0$; ○ Sn, $y = \frac{1}{2}$; ■ Mn, $y = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$.Tableau 5. Angles ($^\circ$) et distances (\AA) dans Mn_2SnS_4

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

2 Sn—S(1)	2,538 (6)	S(1)—Sn—S(1)	180
4 Sn—S(2)	2,558 (3)	2 S(2)—Sn—S(2)	180
		8 S(1)—Sn—S(2)	90
		2 S(2)—Sn—S(2)	91,5 (2)
		2 S(2)—Sn—S(2)	88,5 (2)
4 Mn—S(1)	2,604 (1)	S(2)—Mn—S(2)	180
2 Mn—S(2)	2,620 (2)	2 S(1)—Mn—S(1)	180
		2 S(1)—Mn—S(1)	89,4 (1)
		2 S(1)—Mn—S(1)	90,6 (1)
		4 S(1)—Mn—S(2)	87,2 (1)
		4 S(1)—Mn—S(2)	92,8 (1)
4 S(1)—S(2)	3,603 (5)	S(2)—S(2)	3,570 (9)
2 S(1)—S(1)	3,664 (3)	4 S(2)—S(1)	3,603 (5)
2 S(1)—S(1)	3,702 (2)	2 S(2)—S(2)	3,664 (3)
4 S(1)—S(2)	3,783 (5)	4 S(2)—S(1)	3,783 (5)
		S(2)—S(2)	3,827 (9)

réflexions permises dans le modèle orthorhombique et qui ne sont pas observées ont des valeurs calculées de 2 à 9 alors que les réflexions les plus faibles observées sont de l'ordre de grandeur de 17.

Nous avons utilisé pour ces calculs les facteurs de diffusion atomiques calculés par Doyle & Turner (1968). Les positions atomiques finales sont rassemblées dans le Tableau 4.*

La structure de Mn_2SnS_4 dont la répartition des atomes métalliques est représentée sur la Fig. 2 est donc bien de type NaCl lacunaire mais l'affinement dans ce modèle orthorhombique montre que la structure est ordonnée.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35282: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Les distances et angles principaux de la structure sont rassemblés dans le Tableau 5. Ces valeurs caractéristiques de la coordination octaédrique de l'étain et du manganèse ont été largement discutées par ailleurs (Jumas *et al.*, 1978).

Etude de la structure magnétique de Mn_2SnS_4

L'étude de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a montré que Mn_2SnS_4 avait un comportement antiferromagnétique à basse température la transition s'effectuant à une température $T_N \simeq 155$ K.

Sur la Fig. 1 a été reporté le diagramme de diffraction neutronique obtenu à 4,2 K.

Les raies d'origine magnétique se superposent aux raies magnétiques de α -MnS. Ceci montre que chaque atome Mn a son moment antiparallèle à celui de ses seconds voisins ($Mn-Mn \cong a$ de α -MnS). Deux modèles de structure magnétique sont alors possibles:

– dans le modèle I, défini par un vecteur de propagation $k = (1,1,0)$, les signes des moments des premiers voisins alternent le long de la direction [100] et sont les mêmes le long de la direction [001].

– dans le modèle II, défini par $k = (0,1,\frac{1}{2})$, les signes des moments des premiers voisins alternent le long de la direction [001] et sont les mêmes le long de [100].

Ces deux modèles ne sont pas discernables d'après la position des raies du fait que dans la maille orthorhombique $a \cong 2c$. Le Tableau 6 donne l'indexation des raies magnétiques de Mn_2SnS_4 dans les deux modèles, ainsi que celles des raies magnétiques de α -MnS qui s'y superposent.

Tableau 6. Indexation des raies magnétiques observées

Numéro de la raie	α -MnS	Mn_2SnS_4	
		Modèle I	Modèle II
1	111	110	011
2	$\bar{3}11$	{130	{031
		{111	{211
3	$3\bar{3}1$	{310	{013
		{131	{231
4	{333	{150	{051
		{330	{033
		{311	{213

Tableau 7. Valeurs calculées de $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ en fonction de la direction des moments dans les deux modèles

Numéro de raie	Modèle I			Modèle II		
	a	b	c	a	b	c
1	0,33	0,66	1	1	0,66	0,33
2	0,82	0,66	0,515	0,515	0,66	0,82

La symétrie de la position du manganèse impose que son moment soit parallèle à l'une des directions a , b ou c que la structure soit du modèle I ou du modèle II. Le calcul des intensités magnétiques montre que les modèles I et II ne sont pas non plus discernables par les intensités mesurées. Par contre la mesure des intensités peut en principe permettre de déterminer la direction des moments. La contribution des raies magnétiques de α -MnS a été soustraite aux intensités observées, en prenant pour le manganèse un moment réduit de 8% par rapport au moment théorique (Fender, Jacobson & Wedgwood, 1968). En fait seules les deux premières raies magnétiques de Mn_2SnS_4 peuvent être évaluées avec précision et ont des intensités normalisées respectivement égales à 1537 et 753. On en déduit que les valeurs de $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ (α = angle entre le moment et le vecteur de diffusion) sont égales pour les deux raies et valent $\frac{2}{3}$ si l'on prend pour le moment du manganèse la même valeur de $4,6 \mu_B$ ($42,7 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$) que dans α -MnS. Ceci n'est possible que si les moments sont parallèles à l'axe b (Tableau 7). Le groupe magnétique serait alors $Cmm'm'$ dans le modèle I et $C_2m'm'm$ dans le modèle II.

La structure magnétique de Mn_2SnS_4 est donc analogue à celle de la forme α de MnS (Corliss, Elliott & Hastings, 1956) dans laquelle les couplages entre seconds voisins sont antiparallèles comme dans de nombreux composés AB de structure NaCl.

Références

- CORLISS, L., ELLIOTT, N. & HASTINGS, J. (1956). *J. Phys. Rev.* **104**(4), 924–928.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 FENDER, B. E. F., JACOBSON, A. J. & WEDGWOOD, F. A. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 990.
 JUMAS, J. C., RIBES, M., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1978). *Ann. Chim. (Paris)*, **3**, 125–134.