

and  $G$  have identical multiplication tables when considered in the abstract and thus are isomorphic. When  $H$  is grey, it is equal to the direct product group  $G \times 1'$  and hence it has two representations for each representation of  $G$  which are readily generated by the direct product procedure. If, however, the time-reversing elements of the grey and black-white Heesch groups are interpreted as antiunitary operators, then the number of nonequivalent irreducible corepresentations of  $H$  (Wigner, 1959) is no longer necessarily equal to the number, or twice the number, of nonequivalent irreducible representations of  $G$ . Rather, the number of nonequivalent irreducible co-representations of  $H$  is less than or equal to the number of classes of  $S$ , and it is less than the number of classes of  $S$  by the number of pairs of nonequivalent irreducible representations of  $S$  which 'stick together'. For the grey groups, the pairs of nonequivalent irreducible representations of  $S$  which stick together are those with complex characters, but this is not generally true for the black-white groups (Dimmock & Wheeler, 1962).

## Errata

We give in Table 4 a listing of errata we have located in Table 1 of Spence & van Dalen (1968).

## References

- DIMMOCK, J. O. & WHEELER, R. G. (1962). *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 729.  
 DONNAY, G., CORLISS, L. M., DONNAY, J. D. H., ELLIOTT, N. & HASTINGS, J. M. (1958). *Phys. Rev.* **112**, 1917.  
 DONNAY, J. D. H. (1967). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **3**, 74.  
 DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G. (1959). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **248**, 3317.  
 HEESCH, H. (1930). *Z. Kristallogr.* **73**, 325.  
 LOMONT, J. S. (1959). *Applications of Finite Groups*. New York: Academic Press.  
 RIEDEL, E. P. & SPENCE, R. D. (1960). *Physica*, **26**, 1174.  
 SPENCE, R. D. & DALEN, P. A. VAN (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 494.  
 WIGNER, E. P. (1959). *Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. New York: Academic Press.

*Acta Cryst.* (1972). **A28**, 341

## Indétermination sur les Dimensions de la Maille magnétique dans l'Étude par Diffraction neutronique sur Poudres de Corps cubiques ou uniaxes

PAR M. WINTENBERGER ET R. CHAMARD-BOIS

*Diffraction Neutronique, CEN-G, Cédex 85, 38-Grenoble-Gare, France*

(*Reçu le 3 janvier 1972, revu le 28 février 1972*)

An ambiguity arises in the study by powder neutron diffraction of compounds where the magnetic atoms lie on a uniaxial or cubic Bravais lattice, when the magnetic lines are indexed  $\{\frac{h}{2}kl\}$  or  $\{\frac{h}{2}\frac{k}{2}l\}$ . Many multiaxial configurations, all having the same isotropic coupling energy, are compatible with a given set of lines. For a simple cubic lattice it is shown that every multiaxial configuration is indistinguishable, using powder intensities, from a particular uniaxial one, and that both have the same dipolar energy.

### Introduction

On sait (Shirane, 1959) que, dans un composé à structure magnétique colinéaire où les atomes sont aux noeuds d'un réseau de Bravais cubique ou uniaxe, la diffraction neutronique sur poudres ne permet pas de déterminer complètement la direction des moments. Par ailleurs, dans certains cas: MnO (Li, 1955; Kefler & O'Sullivan, 1957; Roth, 1958),  $\beta$ MnS (Kefler, 1962). MnTe<sub>2</sub> (Hastings, Corliss, Blume & Pasternak, 1970), des alliages fer-manganèse (Kouvel & Kasper, 1963; Umebayashi & Ishikawa, 1966), il apparaît une indétermination entre des structures colinéaires et des structures multiaxiales, mais il n'y a pas d'ambiguïté sur les dimensions de la maille magnétique.

Nous étudions ici un type d'indétermination analogue mais qui porte sur les directions des moments et

en même temps sur les dimensions de la maille. Soit, par exemple, un réseau de Bravais quadratique ou hexagonal pour lequel les indices des raies magnétiques d'un diagramme de poudre, rapportés à la maille chimique, sont de la forme  $\{\frac{h}{2}kl\}$ . On peut interpréter ceci en faisant l'hypothèse d'une structure magnétique colinéaire de vecteur de propagation  $\mathbf{k}[\frac{1}{2}, 0, 0]$ , la maille étant doublée dans la direction  $\mathbf{x}$  par exemple. Mais une hypothèse plus générale consiste à considérer que l'on peut observer la superposition de réflexions  $\frac{h}{2}kl$  et  $h\frac{k}{2}l$ , la maille magnétique pouvant être doublée dans les deux directions équivalentes  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y}$ . Le même problème se pose évidemment pour un réseau cubique ou rhomboédrique avec une indexation de type  $\{\frac{h}{2}kl\}$  ou  $\{\frac{h}{2}\frac{k}{2}l\}$ .

Nous avons déjà considéré ce cas pour le composé cubique DyCu (Wintenberger, Chamard-Bois, Belak-

hovsky & Pierre, 1971), montrant qu'une configuration colinéaire de symétrie quadratique avec les moments orientés selon l'axe unique  $z$  est indiscernable, par diffraction neutronique sur poudre, d'une structure multiaxiale de symétrie cubique, avec les moments orientés suivant quatre directions d'axes ternaires. La direction d'axe ternaire était suggérée par les calculs de champ cristallin et les résultats d'effet Mössbauer (Belakhovsky & Pierre, 1971).

Dans cet article, nous étudions plus en détail le réseau cubique simple.

### Cas du réseau cubique simple

Nous cherchons quelles informations peuvent être déduites de la position et de l'intensité des raies magnétiques.

#### Position des raies

On considère, d'abord, le cas où les indices rapportés à la maille chimique sont de la forme  $\{\frac{h}{2} \frac{k}{2} \frac{l}{2}\}$ . La plus grande maille magnétique à considérer est de dimensions  $2a, 2a, 2a$ . Les indices rapportés à cette maille seront notés  $HKL$ . Cette maille contient huit atomes magnétiques de moments  $S_i$ , supposés tous de même module, indépendant de la direction, soient:

$S_1$ en 000	$S_5$ en $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
$S_2$ en $\frac{1}{2}00$	$S_6$ en $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
$S_3$ en $0\frac{1}{2}0$	$S_7$ en $00\frac{1}{2}$
$S_4$ en $00\frac{1}{2}$	$S_8$ en $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

En omettant le facteur de forme  $f$ , le facteur de structure s'écrit:

$$\begin{aligned} F = & S_1 + S_2 \cos \pi H + S_3 \cos \pi K + S_4 \cos \pi L \\ & + \cos \pi(H+K+L) \\ & \times [S_5 + S_6 \cos \pi H + S_7 \cos \pi K + S_8 \cos \pi L]. \end{aligned}$$

Les conditions d'extinction sont:

$$F=0 \text{ si } \{H+K+L \text{ impair} \quad (1)$$

$$\{H, K, L \text{ pairs simultanément.} \quad (2)$$

La condition (1) implique l'existence de la translation  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Alors:

$$F = [1 + \cos \pi(H+K+L)] [S_1 + S_2 \cos \pi H + S_3 \cos \pi K + S_4 \cos \pi L]$$

et la condition (2) équivaut à:

$$S_1 + S_2 + S_3 + S_4 = 0. \quad (3)$$

Ainsi les conditions d'extinction sont compatibles avec l'existence de quatre directions de moments distinctes pourvu qu'elles vérifient la relation (3).

On peut s'assurer que toutes les configurations ainsi définies ont la même énergie de couplage isotrope (tout au moins si l'on suppose que, quel que soit le groupe de symétrie magnétique de la configuration, les intégrales d'échange  $J_{ij}$  restent égales pour des

vecteurs  $\mathbf{R}_{ij}$  équivalents par symétrie dans la maille chimique).

En effet, si l'on prend pour origine un atome de moment  $S_1$ , un voisin d'ordre  $n$  est défini par:

$$\mathbf{R}_n = p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c}$$

en appelant  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  les trois axes du cube primitif. On obtient les  $N_n$  voisins du même ordre en permutant les entiers  $\pm p, \pm q$  et  $\pm r$ .

Si  $p, q, r$  sont tous impairs, tous les voisins ont pour moment  $S_1$  et la contribution à l'énergie de couplage est  $\frac{J_n}{2} N_n |\mathbf{S}|^2$ .

Pour  $p$  impair,  $q$  et  $r$  pairs, le voisin a pour moment  $S_2$ , et, en permutant les indices, on arrive à  $S_3$  et  $S_4$ . La contribution à l'énergie de couplage est:

$$\frac{J_n}{2} S_1 \frac{N_n}{3} (S_2 + S_3 + S_4) = - \frac{J_n}{2} \frac{N_n}{3} |\mathbf{S}|^2$$

en tenant compte de la relation (3). Elle est indépendante des directions relatives des moments.

De même, avec une coordonnée paire et deux impaires, on obtient  $-\frac{J_n}{2} \frac{N_n}{3} |\mathbf{S}|^2$  et avec trois coordonnées paires  $\frac{J_n}{2} N_n |\mathbf{S}|^2$ .

L'indétermination est ainsi reliée au fait que les premiers voisins ne sont que partiellement couplés par l'échange isotrope, puisqu'il intervient dans l'expression de l'énergie  $\frac{1}{3} \left[ \frac{J_1}{2} N \right]$  au lieu de  $\frac{J_1}{2} N$ , si le couplage était total ( $\mathbf{k} = [0,0,0]$  ou  $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ ).

En termes de vecteurs de propagation et de moments magnétiques, on peut dire que des vecteurs  $\mathbf{k}$  égaux à  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0], [\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$  et  $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$  sont évidemment équivalents en ce qui concerne la stabilité de la structure. En utilisant les notations usuelles  $F(++++), G(+--), C(+- -), A(+- +)$  pour décrire l'ensemble des moments  $S_1, S_2, S_3, S_4$ , on voit que le vecteur  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$  conduit à un mode  $A$ ,  $[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$  à  $G$  et  $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$  à  $C$ . Les modes  $G, C, A$  sont ainsi équivalents. Si la configuration est colinéaire, ils apparaissent séparément dans des domaines distincts; par contre, dans les configurations multiaxiales que nous avons décrites, les modes  $G, C, A$  peuvent être présents simultanément dans un même domaine.

On montrera, de la même manière, qu'une indexation de type  $\{\frac{h}{2} \frac{k}{2} \frac{l}{2}\}$  implique seulement l'existence d'une antitranslation  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  et la relation:

$$S_1 - S_2 - S_3 - S_4 = 0$$

(avec les mêmes notations que précédemment) toutes les structures ainsi définies ayant même énergie de couplage isotrope.

Ces raisonnements s'étendent aisément aux autres réseaux de Bravais cubiques ou uniaxes.

A ce stade, on peut faire intervenir, dans la recherche de la structure, d'autres considérations: symétrie ponctuelle du site, calculs de champ cristallin, informations tirées des spectres Mössbauer par exemple. Si dans un cubique simple de telles considérations favorisent une direction d'axe ternaire ou binaire des structures à quatre directions distinctes sont possibles, et pour des axes quaternaires, des structures à deux directions orthogonales. On peut noter que certaines des structures possibles gardent une symétrie cubique, c'est le cas pour DyCu.

### Intensités des raies

Cas d'une indexation  $\{\frac{h}{2}k\}$ .

Soient  $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$  ( $i=1, 2, 3, 4$ ) les cosinus directeurs des moments  $S_1, S_2, S_3, S_4$ .

Ils vérifient les sept relations:

$$\begin{cases} \alpha_i^2 + \beta_i^2 + \gamma_i^2 = 1 \\ \sum_i \alpha_i = 0 \end{cases} \quad (4)$$

On prendra les modules des moments égaux à l'unité. Pour une réflexion  $HKL$  de vecteur de diffusion  $\mathbf{H}$ :

$$I_{HKL} = |\mathbf{F}_{HKL}|^2 - d_{HKL}^2 |\mathbf{F}_{HKL} \cdot \mathbf{H}|^2.$$

En sommant pour toutes les permutations de  $H, K, L$  du système cubique, il vient, pour une raie de poudre:

$$\sum |\mathbf{F}_{HKL}|^2 = 16 \times 64$$

et

$$\sum I_{HKL} = 16 \times 64 \left[ 1 - \frac{1}{4} \cdot \frac{(H^2 + K^2)(2 - P) + 2L^2(2 + P)}{2(H^2 + K^2 + L^2)} \right]$$

où  $L$  désigne l'indice pair et où l'on a posé:

$$P = \alpha_1\alpha_2 + \alpha_3\alpha_4 + \beta_1\beta_3 + \beta_2\beta_4 + \gamma_1\gamma_4 + \gamma_2\gamma_3.$$

Ces résultats appellent deux remarques:

(a) Pour une structure colinéaire où  $\varphi$  est l'angle des moments avec l'axe unique  $\mathbf{z}$ , on trouve:

$$\sum I_{HKL} = 16 \times 64 \left[ 1 - \frac{(H^2 + K^2) \sin^2 \varphi + 2L^2 \cos^2 \varphi}{2(H^2 + K^2 + L^2)} \right].$$

Si l'on peut poser:

$$\begin{cases} \frac{P+2}{4} = \cos^2 \varphi \\ \frac{2-P}{4} = \sin^2 \varphi \end{cases}$$

une configuration multiaxiale sera indiscernable d'une configuration colinéaire telle que:

$$\operatorname{tg}^2 \varphi = \frac{2-P}{2+P}.$$

On vérifie tout d'abord que  $\frac{P+2}{4} + \frac{2-P}{4} = 1$ .

De plus, on peut écrire, en tenant compte des relations (4):

$$\begin{aligned} P+2 &= \frac{1}{2}[(\alpha_1 + \alpha_2)^2 + (\alpha_3 + \alpha_4)^2 + (\beta_1 + \beta_3)^2 + (\beta_2 + \beta_4)^2 \\ &\quad + (\gamma_1 + \gamma_4)^2 + (\gamma_2 + \gamma_3)^2] \\ 2-P &= \frac{1}{2}[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_3 - \alpha_4)^2 + (\beta_1 - \beta_3)^2 + (\beta_2 - \beta_4)^2 \\ &\quad + (\gamma_1 - \gamma_4)^2 + (\gamma_2 - \gamma_3)^2]. \end{aligned}$$

$P+2$  et  $2-P$  sont toujours positifs, donc on peut toujours définir l'angle  $\varphi$ .

(b) On a vu que pour toutes les structures, pour chaque triplet  $\{HKL\}$

$$\sum |\mathbf{F}_{HKL}|^2 = 16 \times 64.$$

Si deux structures différentes conduisent aux mêmes valeurs d'intensités magnétiques, elles donnent donc, pour chaque triplet, les mêmes valeurs à  $\sum d_{HKL}^2 |\mathbf{F}_{HKL} \cdot \mathbf{H}|^2$ .

L'énergie dipolaire pouvant s'écrire (Bertaut, 1958)

$$W_D = \frac{2\pi}{3} V^{-1} \sum_{\mathbf{H}} [3(\mathbf{H} \cdot \mathbf{F}_{HKL})^2 - |\mathbf{H}|^2 |\mathbf{F}_{HKL}|^2] \frac{\Phi_{\mathbf{H}}^2}{|\mathbf{H}|^2}$$

(où  $\Phi_{\mathbf{H}}$  ne dépend que de la structure nucléaire) prend donc la même valeur pour deux structures indiscernables par les intensités magnétiques. Keffer & O'Sullivan (1957) ont trouvé le même résultat pour les configurations du type MnO. Il en résulte ici que l'on décrit toutes les valeurs que peut prendre l'énergie dipolaire en faisant varier l'angle  $\varphi$  qui définit une configuration colinéaire.

De même, si l'indexation est de la forme  $\{\frac{h}{2}k\}$ , toute structure est indiscernable d'une structure colinéaire définie par:

$$\sin^2 \varphi = \frac{2+P'}{4}, \quad \cos^2 \varphi = \frac{2-P'}{4},$$

$$\text{avec } P' = (\alpha_1\alpha_2 - \alpha_3\alpha_4) + (\beta_1\beta_3 - \beta_2\beta_4) + (\gamma_1\gamma_4 - \gamma_2\gamma_3).$$

Il est ainsi possible, en général, de trouver une configuration pour laquelle l'énergie d'anisotropie due au champ cristallin et l'énergie dipolaire ont toutes deux une valeur minimale.

Nous comptons étudier ultérieurement le cas des réseaux non primitifs.

### Conclusion

Lors de l'étude de conditions de stabilité vis-à-vis de l'échange isotrope d'une structure établie dans un réseau cubique simple, on peut se limiter à la considération d'un seul vecteur de propagation, de type  $\{\frac{1}{2}, 0, 0\}$ , ou  $\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\}$ , sans perdre de généralité. Mais, dans la description détaillée de la structure, il convient de tenir compte des possibilités de permutations des axes du cube pour ne pas oublier de solutions multiaxiales.

Si le phénomène de diffraction de poudres ne permet pas de distinguer différents modèles entre eux, d'autres effets physiques (considérations de champ cristallin, effet Mössbauer) peuvent fournir des raisons plausibles pour préférer un modèle déterminé.

## Références

- BELAKHOVSKY, M. & PIERRE, J. (1971). *Solid State Commun.* **9**, 1409.
- BERTAUT, E. F. (1958). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **246**, 3335.
- HASTINGS, J. M., CORLISS, L. M., BLUME, M. & PASTERNAK, M. (1970). *Phys. Rev. B* **1**, 3209.
- KEFFER, F. (1962). *Phys. Rev.* **126**, 896.
- KEFFER, F. & O'SULLIVAN, W. (1957). *Phys. Rev.* **108**, 637.
- KOUVEL, J. S. & KASPER, J. S. (1963). *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 529.
- LI, Y. Y. (1955). *Phys. Rev.* **100**, 627.
- ROTH, W. L. (1958). *Phys. Rev.* **111**, 772.
- SHIRANE, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 282.
- UMEBAYASHI, H. & ISHIKAWA, Y. (1966). *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1281.
- WINTENBERGER, M., CHAMARD-BOIS, R., BELAKHOVSKY, M. & PIERRE, J. (1971). *Phys. Stat. Sol. (b)* **48**, 705.

*Acta Cryst.* (1972). **A28**, 344

## Crystal Surface Morphology Developed During the Sublimation of Oriented Zinc Single Crystals

BY G. M. ARNSTEIN,\* P. BOLSAITIS AND R. W. ARMSTRONG

Engineering Materials Group, University of Maryland, College Park, Maryland 20740, U.S.A.

(Received 17 August 1970)

The surface structure of zinc single crystals subjected to a sublimation treatment has been studied by the techniques of optical metallography, optical goniometry and by Laue X-ray diffraction. Right cylinders with a  $\langle 001 \rangle$  axis were enclosed, with titanium getter material, in Vycor tubes evacuated to  $10^{-5}$  mm Hg and heated to temperatures in the vicinity of  $370^\circ\text{C}$  for periods of 100 to 200 hr. A thermal gradient existed in the evacuated chamber such that zinc was transported from one end of the tube to the other end. The sublimation process exposed macroscopically visible crystallographic planes in local regions of the crystals. The three-dimensional structure of the facet morphology has been determined. The exposed planes are of the type  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{40\bar{4}1\}$ ,  $\{30\bar{3}1\}$ ,  $\{30\bar{3}2\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{40\bar{4}5\}$ ,  $\{20\bar{2}3\}$  and  $\{10\bar{1}10\}$ . The  $\{0001\}$  surfaces were relatively unaffected by the sublimation process. The facet structures appear to be related to some extent to the dislocation substructure and also to the Gibbs-Wulff surface energy construction for zinc.

### Introduction

In contrast to extensive studies on the sublimation properties of cubic metals (Moore, 1963) little research has been done to investigate this phenomenon for hexagonal close-packed crystals. Andrade & Randall (1950) observed surface pitting which was produced by the thermal etching of cadmium single crystals having surfaces cut near  $\{0001\}$ . They concluded that the  $\{0001\}$  basal plane was thermally the most stable crystal plane, followed next in stability by the first order pyramidal planes of type  $\{10\bar{1}1\}$ . Miller, Carpenter & Chadwick (1969) have recently attributed the appearance of polygonal bubbles which were observed in thin films of zinc, following argon-ion bombardment, to the anisotropy of the crystal surface free energy, thus concluding that the internal bubbles were conforming to a proposed equilibrium (Gibbs-Wulff) shape composed of  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  and  $\{10\bar{1}0\}$  surfaces (cf. Gibbs, 1961; Wulff, 1901). The same crystallographic results have been observed for cadmium and magnesium by Kirchner & Chadwick (1969).

The principal result of these preceding investigations is to provide support for the notion that the anisotropy of the surface free energy is responsible for the specific crystallographic appearance of the surface structures which are produced. This result should reasonably be expected to apply for the small polygonal shapes observed in thin films because the contribution of the specific surface energy,  $\gamma_{ij}$ , to an experimental change in surface area,  $A_j$ , should give an energy change comparable to the volume dependent energy change (Herring, 1951). However, the same result might also be expected to apply for large scale crystallographically faceted structures such as those described by Andrade & Randall, if it were presumed that these large structures are simply geometrically similar to the multitudinous submicroscopic structures of which they are composed. On this basis, we chose to investigate the sublimation structures which might be produced in bulk single crystals subjected to heat treatment in a thermal gradient whereby appreciable sublimation of zinc atoms would occur. The possibility of observing significant crystallographic features in the partially sublimed crystals was expected to be enhanced because the maximum ratio of surface energies for zinc is  $(\gamma\{1\bar{2}10\}/\gamma\{0001\}) \approx 2.2$  as compared, for example, with maximum ratio

\* Fellow of the Council of Scientific and Humanistic Development of the Central University of Venezuela (UCV).