

Die magnetischen Eigenschaften der Alkalimetall-Manganpnictide **KMnP**, **RbMnP**, **CsMnP**, **RbMnAs**, **KMnSb**, **KMnBi**, **RbMnBi** und **CsMnBi** – Neutronenbeugungsuntersuchungen und Suszeptibilitätsmessungen

E. Schucht, A. Dascolidou, R. Müller, W. Jung und H.-U. Schuster †

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

W. Bronger* und P. Müller

Aachen, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1998.

Professor Klaus-Jürgen Range zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. An den Alkalimetall-Manganpnictiden KMnP, RbMnP, CsMnP, RbMnAs, KMnSb, KMnBi, RbMnBi und CsMnBi wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität sowie Neutronenbeugungsexperimente zur Bestimmung der Spinstrukturen und der magnetischen Momente des Mangans durchgeführt. Alle Verbindungen ordnen antiferromagnetisch. Für KMnBi und KMnSb lässt sich die Spinanordnung in der kristallographischen Elementarzel-

le und der Shubnikov-Gruppe $P4'/n'm'm$ beschreiben, bei den anderen Verbindungen ergibt sich eine Verdopplung der c-Achse und die Shubnikov-Gruppe $P4'/n'cc'$. Mit den Ergebnissen ist eine Analyse des Zusammenhangs zwischen magnetischen Momenten und kristallographischen Strukturparametern für die gesamte Verbindungsreihe $AMnX$ mit $A \triangleq Na, K, Rb$ oder Cs und $X \triangleq P, As, Sb$ oder Bi möglich.

The Magnetic Properties of the Alkali Metal Manganese Pnictides **KMnP**, **RbMnP**, **CsMnP**, **RbMnAs**, **KMnSb**, **KMnBi**, **RbMnBi**, and **CsMnBi** – Neutron Diffraction and Susceptibility Measurements

Abstract. In order to determine the spin structures and the magnetic moments of the manganese atoms neutron diffraction experiments and susceptibility measurements were performed on the alkali metal manganese pnictides KMnP, RbMnP, CsMnP, RbMnAs, KMnSb, KMnBi, RbMnBi, and CsMnBi. All compounds order antiferromagnetically. For KMnBi and KMnSb the spin structures may be described in the crystallographic unit cells and Shubnikov group $P4'/n'm'm$. For the other compounds the lattice constants c have

to be doubled, and the Shubnikov group is $P4'/n'cc'$. With these results it is possible to analyse the correlation between magnetic moments and crystallographic parameters for the complete series of compounds $AMnX$ with $A \triangleq Na, K, Rb$ or Cs and $X \triangleq P, As, Sb$ or Bi .

Keywords: Alkali metal manganese pnictides; magnetism; neutron diffraction; spin structure

1 Einleitung

Über Darstellung und Struktur der 16 Alkalimetall-Manganpnictide $AMnX$ mit $A \triangleq Na, K, Rb, Cs$ und

$X \triangleq P, As, Sb, Bi$ haben wir bereits berichtet [1–5]. Alle diese Verbindungen sind trotz der Radienunterschiede in den Reihen A und X isotyp und kristallisieren im anti-PbFCl-Typ. Kurze Mn–Mn Abstände ließen magnetische Kopplungen der Manganmomente erwarten. Deshalb wurden an einem Teil dieser Verbindungen bereits Neutronenbeugungsexperimente und Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten durchgeführt [4, 5]. Sie zeigten, daß antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Manganmomen-

* Prof. Dr. W. Bronger
Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen
Prof. Pirlet-Str. 1
D-52056 Aachen
Fax: 02 41/88 88-2 88
e-mail: Paul.Mueller@ac.rwth-aachen.de

ten zu zwei unterschiedlichen Magnetstrukturen führen. Bei den Verbindungen NaMnP, NaMnAs, NaMnSb und NaMnBi findet man eine Spinstruktur, in der die Mn-Momente innerhalb der a–b Ebene antiferromagnetisch und in Richtung der c-Achse parallel angeordnet sind. Das hat zur Folge, daß kristallographische und magnetische Elementarzelle identisch sind. Auch bei den bisher untersuchten Rubidium- und Caesiumverbindungen koppeln die Mn-Momente in der a–b-Ebene antiferromagnetisch, in Richtung der c-Achse sind die Momente aber nicht wie bei den Natriumverbindungen parallel, sondern antiparallel orientiert, was eine Verdopplung der c-Gitterkonstanten für die magnetische Elementarzelle zur Folge hat. Die Neutronenbeugungsexperimente zeigten zudem, daß ein systematischer Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment des Mangans und den Atomabständen besteht. Letztere bestimmen im wesentlichen die Stärke des Kristallfeldes und ließen sich so über einfache Punktladungsrechnungen mit der Größe des magnetischen Moments korrelieren [4].

Zur Vervollständigung dieser Untersuchungen wurden jetzt mit KMnP, RbMnP, CsMnP, RbMnAs, KMnSb, KMnBi, RbMnBi und CsMnBi diejenigen Verbindungen neu synthetisiert und untersucht, die zwar röntgenographisch bereits identifiziert, an denen bisher aber noch keine Suszeptibilitätsmessungen oder Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt worden waren.

2 Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur

Die Titelverbindungen wurden durch Umsetzungen der Elemente in dem der Formel entsprechenden Verhältnis dargestellt. Die Reaktionen erfolgten in Körundtiegeln, die durch einen Korunddeckel abgedeckt und unter Argon in Edelstahlbomben eingeschweißt wurden. Die Edelstahlbomben wurden ihrerseits in mit Argon gefüllte Quarzglasrohre eingebracht und in schräg stehenden Röhrenöfen für 5–8 Tage auf Temperaturen von 675–875 K erhitzt. Durch die gegenüber früheren Angaben ([2–5], 975 bis 1375 K) erniedrigte Reaktionstemperatur konnte die Reinheit der Produkte wesentlich verbessert werden.

Alle Verbindungen fallen als hellgraue Pulver an, die dünne, plättchenförmige Kristalle enthalten und beim Verreiben graphitartig verschmieren. Sie zeigen eine hohe Reaktivität gegenüber Luft und Feuchtigkeit, an der Luft überziehen sie sich sofort mit einer feucht erscheinenden Schicht, zum Teil verpuffen sie auch spontan.

Röntgen-Pulveraufnahmen nach dem Straumanis-Verfahren ließen sich fremdreflexfrei tetragonal indizieren. Die Gitterkonstanten stimmten innerhalb der Standardabweichungen mit den in früheren Untersuchungen [1, 4] gefundenen überein. Die Intensitätsabfolgen waren in Übereinstimmung mit der Atomanordnung des anti-PbFCl-Typs (vgl. Abb. 1).

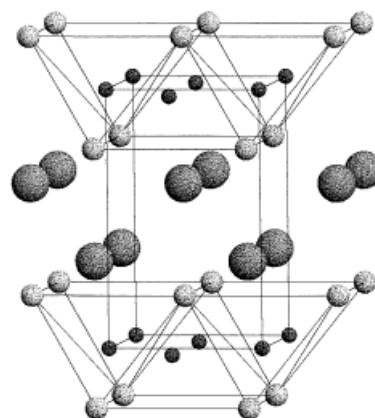


Abb. 1 Atomanordnung in den AMnX-Verbindungen. Große Kugeln bedeuten Alkaliatome, mittlere ein Element der fünften Hauptgruppe, und die kleinen Kugeln kennzeichnen die Manganatome.

3 Suszeptibilitätsmessungen

Mit einer Faraday-Waage wurden die magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen KMnP, RbMnP, CsMnP, RbMnAs, KMnSb, KMnBi, RbMnBi und CsMnBi zwischen 10 und 800 K gemessen. Dabei wurde für den Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur ein Heizsystem eingesetzt, das wir kürzlich beschrieben haben [6]. Alle Verbindungen zeigten über den gesamten Temperaturbereich von 10–800 K einen nahezu temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Die Molsuszeptibilitäten lagen im Bereich von 10^{-8} bis $10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol}$. Ein derartiges Verhalten ist auch bei den übrigen, bereits früher untersuchten AMnX-Verbindungen beobachtet worden [5]. Es läßt sich durch antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Manganatomen erklären. Dabei dürften die kurzen Mn–Mn-Abstände in den Schichten zu starken zweidimensionalen Kopplungen, die großen Abstände zwischen den Schichten zu dreidimensionalen Kopplungen bei tiefen Temperaturen führen. Zumindest die ersten bleiben offenbar auch bei hohen Temperaturen erhalten, denn auch im Bereich bis 800 K, der höchsten uns zugänglichen Temperatur, war in keinem Fall ein Curie-Weiss-Verhalten zu beobachten. Die Néel-Temperaturen sowie die magnetischen Momente der Manganatome konnten deshalb nur durch Neutronenbeugungsexperimente ermittelt werden.

4 Neutronenbeugungsuntersuchungen

Für die Neutronenbeugungsexperimente wurden die pulverförmigen Proben im Argon-Handschuhkasten in Aluminiumbehälter (Durchmesser: 8 mm; Länge: 40 mm; Wandstärke: 0,05 mm) gefüllt, die mit einem Aluminiumschraubverschluß mit Vitondichtung luftdicht verschlossen und dann an der Luft mit Zweikomponentenkleber versiegelt wurden.

Gemessen wurde an dem Dreiaachsenspektrometer TAS1 am DR3-Forschungsreaktor im Risø National Laboratory, Dänemark und am E3-Multidetektor des BER II im Hahn-Meitner Institut in Berlin. Die verwendete Wellenlänge betrug in Risø am TAS1 $\lambda = 2,01 \text{ \AA}$ und in Berlin am E3 $\lambda = 2,40 \text{ \AA}$ oder $1,25 \text{ \AA}$. Für die Messungen im Tieftemperaturbereich wurden ein Closed-Cycle Refrigerator oder ein He-Badkryostat verwendet.

Die Auswertung der Neutronenbeugungsuntersuchungen erfolgte mit den Programmen zur Profilanpassung RIETVELD [7] und FULLPROF [8]. Für den Formfaktor des Mangans wurden die Werte nach Watson und Freeman für Mn^{2+} [9] eingesetzt, die verwendeten Streulängen sind in der Literatur tabelliert [10].

Die bei tiefen Temperaturen aufgenommenen Neutronenbeugungsdiagramme der Verbindungen KMnSb (11 K) und KMnBi (8,5 K) lassen sich mit den Gitterkonstanten der kristallographischen Elementarzellen indizieren. Sie enthalten aber einen intensitätsstarken Reflex (100), der in den Röntgendiagrammen und in den Raumtemperatur-Neutronenbeugungsdiagrammen nicht beobachtet wird. Außerdem sind die Intensitäten der Reflexe (101) und (102) gegenüber den Raumtemperaturmessungen stark verändert.

Der (100) Reflex widerspricht der Auslösungsbedingung der kristallographischen Struktur ($hk0$ -Reflexe nur vorhanden mit $h + k = 2n$). Deshalb ist anzunehmen, daß dieser Reflex durch magnetische Ordnung hervorgerufen wird, die offenbar eine Aufhebung der n-Gleitspiegelebene bewirkt. Ursache hierfür ist offensichtlich eine antiferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente der Manganatome in der a-b-Ebene.

Da die Punktsymmetrie $\bar{4}2m$ der Manganatomlage eine Ausrichtung des magnetischen Momentes parallel zur vierzähligen Achse fordert und magnetische und kristallographische Elementarzelle gleich groß sind, müssen die magnetischen Momente entlang der c-Achse von Schicht zu Schicht parallel angeordnet sein, und die Struktur sollte sich in der magnetischen Raumgruppe $P4'/n'm'm$ beschreiben lassen.

Die Verfeinerungen nach der RIETVELD-Methode bestätigen diesen Strukturvorschlag. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für die Verbindungen KMnSb und KMnBi gegenübergestellt.

Die Tieftemperatur-Neutronenbeugungsdiagramme der Verbindungen KMnP , RbMnP , CsMnP , RbMnAs , RbMnBi und CsMnBi enthalten eine Vielzahl von Reflexen, die in den Raumtemperaturdiagrammen fehlen oder wesentlich schwächer sind. Sie sind als magnetische Reflexe zu interpretieren, wobei jeweils eine Verdopplung der röntgenographisch ermittelten c-Achsen angenommen werden muß. Alle beobachteten Reflexe erfüllen die Bedingung $h + k = 2n + 1$, was auf eine antiferromagnetische Momentanordnung in der a-b-Ebene schließen läßt. Die Intensitätsabfolge der magnetischen Reflexe entspricht der, die früher für RbMnSb , CsMnAs , CsMnSb [5] und KMnAs [4] gefunden wurde und deutet auf eine Isotypie hin. Damit muß davon ausgegangen werden, daß von Schicht zu Schicht eine antiparallele Anordnung der längs [001] ausgerichteten Spins der Manganatome vorliegt. Diese läßt sich nicht mehr durch eine magnetische Untergruppe der Raumgruppe $P4/nmm$ beschreiben.

Tabelle 1 Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen an KMnSb und KMnBi . Angegeben wird das magnetische Moment $\mu = 2S\mu_B$. Lageparameter in der Raumgruppe $P4/nmm$ (Ursprung in $\bar{4}m2$): A in $2c(0,1/2,z_A)$, Mn in $2a(0,0,0)$, X in $2c(0,1/2,z_X)$. Die Verfeinerungen wurden mit dem Programm FULLPROF [8] durchgeführt

	KMnSb		KMnBi	
T(K)	11	295	8,5	295
a(pm)	462,9(2)	464,8(3)	472,3(3)	474,7(2)
c(pm)	812,1(4)	814,7(7)	826,9(6)	831,4(5)
z_A	0,656(7)	0,647(1)	0,659(2)	0,650(5)
z_X	0,196(3)	0,193(3)	0,202(1)	0,201(2)
$B_{ov}(10^{-4}\text{pm}^2)$	0,3(1)	1,00(1)	0,3(1)	1,09(1)
$\mu_{\text{Mn}}(\mu_B)$	4,1(1)		4,5(1)	
R_{profil}	0,045	0,037	0,077	0,028
R_{kern}	0,048	0,036	0,013	0,098
R_{mag}	0,014		0,006	

Tabelle 2 AMnX-Phasen: Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen. Das magnetische Moment entspricht $\mu = 2S\mu_B$. Gitterkonstanten c und z-Parameter sind in bezug auf die kleine (röntgenographische) Zelle in der Raumgruppe $P4/nmm$ (Ursprung in $\bar{4}m2$): A in $2c(0,1/2,z_A)$, Mn in $2a(0,0,0)$, X in $2c(0,1/2,z_X)$ angegeben. Die Verfeinerungen wurden mit den Programmen RIETVELD [7] und FULLPROF [8] (RbMnBi und CsMnP) durchgeführt

	KMnP		RbMnP		RbMnAs		RbMnBi		CsMnP		CsMnBi	
T(K)	12	295	12,5	292,0	10,6	288,3	4,2	5,0	295	8,5	295	
a(pm)	423,52(2)	425,05(4)	426,6(1)	428,4(1)	440,0(5)	442,6(4)	478,5(4)	428,0(1)	430,4(1)	484,3(3)	487,6(2)	
c(pm)	761,74(2)	762,91(5)	795,5(2)	798,9(1)	806,4(5)	810,8(4)	854,2(5)	873,7(3)	878,8(3)	893,3(3)	899,4(5)	
z_A	0,644(3)	0,642(4)	0,6414(4)	0,6408(2)	0,6434(2)	0,6408(1)	0,648(4)	0,655(2)	0,644(2)	0,6288(4)	0,6205(3)	
z_X	0,182(4)	0,178(3)	0,1764(2)	0,1818(1)	0,1884(2)	0,1942(1)	0,188(3)	0,150(3)	0,159(2)	0,1814(2)	0,1739(2)	
$B_{ov}(10^{-4}\text{pm}^2)$	0,3(3)	0,1(2)	0,358(3)	0,676(3)	0,126(3)	0,284(4)	0,2(1)	0,25(2)	0,91(1)	0,423(5)	1,233(8)	
$\mu_{\text{Mn}}(\mu_B)$	3,96(5)	2,88(3)	3,87(3)	3,21(0)	4,05(4)	3,29(1)	4,24(9)	3,55(7)	2,86(7)	4,33(2)	—	
R_{profil}	0,176	0,181	0,068	0,073	0,092	0,091	0,026	0,104	0,122	0,112	0,163	
R_{kern}	0,066	0,058	0,020	0,028	0,050	0,027	0,145	0,092	0,095	0,056	0,051	
R_{ges}	0,049	0,051	0,022	0,027	0,041	0,029				0,051	0,051	
R_{mag}	0,031	0,038	0,025	0,024	0,023	0,036	0,091	0,054	0,082	0,040	—	

Für die verdoppelte kristallographische Elementarzelle wurde daher die klassengleiche Untergruppe P4/ncc und zur Beschreibung der Momentanordnung die Shubnikov-Gruppe P4'/n'cc' gewählt.

Die Rechnungen zur Anpassung dieses Strukturmodells an die gemessenen Neutronenbeugungsprofile mit den Programmen RIETVELD und FULLPROF ergaben eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Reflexprofilen, so daß die antiparallele Anordnung der Momente in der a-b-Ebene und entlang [001] bestätigt werden konnte. In

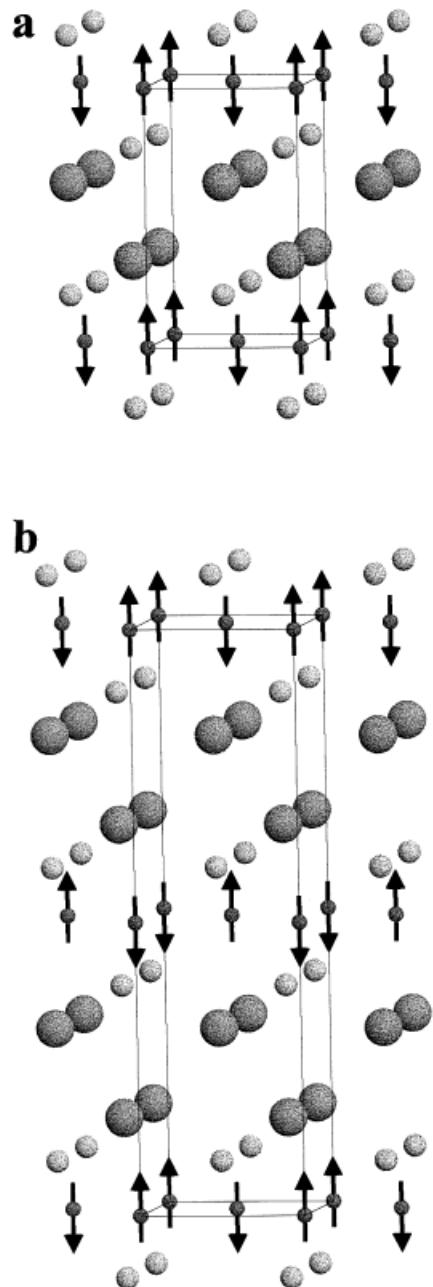


Abb. 2 a: Spinstruktur von KMnSb und KMnBi; b: Spinstruktur von KMnP, RbMnP, CsMnP, RbMnAs, RbMnBi und CsMnBi.

Tabelle 2 sind die erhaltenen Parameter aufgeführt. Die Raumtemperaturmessung von RbMnBi ist nicht mit aufgeführt, da nur ein begrenzter Winkelbereich vermessen wurde. Eine dreidimensionale magnetische Ordnung wurde nicht beobachtet. Einige der untersuchten Verbindungen waren durch Edukte oder binäre Phasen verunreinigt. Die hierbei erforderlichen Profilverfeinerungen mehrphasiger Proben führte zwangsläufig zu größeren Standardabweichungen der kristallographischen Parameter.

Abbildung 2 zeigt die unterschiedlichen Momentanordnungen für die Verbindungen KMnSb und KMnBi einerseits und für die Verbindungen KMnP, RbMnP, CsMnP, RbMnAs, RbMnBi und CsMnBi andererseits.

5 Diskussion der Ergebnisse

Mit den hier beschriebenen Untersuchungen liegen jetzt Neutronenbeugungsexperimente für alle sechzehn kristallographisch isotypen Verbindungen AMnX mit A \triangleq Na, K, Rb oder Cs und X \triangleq P, As, Sb oder Bi vor, so daß eine Analyse des Zusammenhangs zwischen magnetischen und kristallographischen Strukturparametern für die gesamte Verbindungsreihe möglich ist. Tabelle 3 enthält eine Zusammenfassung der aus Neutronenbeugungsuntersuchungen erhaltenen Ergebnisse für die AMnX-Phasen. Dabei sind jeweils die bei den tiefsten Temperaturen durchgeführten Messungen berücksichtigt. Eine Analyse der kristallographischen Parameter zeigt, daß erwartungsgemäß die a- und die c-Achsenwerte jeweils von den Natrium- zu den Caesiumverbindungen sowie von den Phosphor- zu den Bismutverbindungen zunehmen. Für die c/a-Verhältnisse ergibt sich, daß sie bei konstantem X von NaMnX zu CsMnX jeweils größer werden, bei den Phosphorverbindungen am deutlichsten, bei den Bismutverbindungen am wenigsten deutlich (vgl. Abbildung 3). Dieser Befund erklärt sich aus der mit steigendem Atomgewicht zunehmenden Polarisierbarkeit der Alkalimetallionen, die in einer Manganphosphorteilstruktur stärker ausgeprägt ist als in einer Manganbismutteilstruktur. Vergleicht man die c/a-Werte in der Abfolge AMnP, AMnAs, AMnSb, AMnBi bei jeweils konstantem A so findet man einen entsprechenden Effekt (vgl. wiederum Abbildung 3), so daß als Resultat CsMnP den höchsten c/a-Wert hat.

Bei den sich ergebenen Atomabständen findet man folgendes Bild (vgl. Tabelle 3): Die Mn-Mn-Abstände steigen bei konstantem X von den Natrium- zu den Caesiumverbindungen, sowie bei konstantem A von den Phosphor- zu den Bismutverbindungen, in letzterer Abfolge doppelt so stark wie in der erst genannten, wobei wiederum die starke Polarisierbarkeit der schwereren Alkalimetallionen beiträgt.

Die Mn-X-Abstände steigen, wiederum erwartungsgemäß, von den Phosphor- zu den Bismutverbin-

dungen, wenn A jeweils gleich bleibt. Variiert man A bei gleichem X ist eine Zunahme kaum zu erkennen, zumal die Werte keinen monotonen Verlauf nehmen (vgl. Tabelle 3). Auch hier ist die Polarisierbarkeit sicher wieder ein entscheidender Parameter.

Die Größe der magnetischen Momente ist abhängig von den Energiedifferenzen in der Abfolge der d-Niveaus der Manganionen. Kristallfeldrechnungen, die für Abfolgen isotypen Verbindungen nach unseren früheren Rechnungen Aussagen erlauben [4, 5], zeigen,

Tabelle 3 Zusammenfassung der aus Neutronenbeugungsuntersuchungen erhaltenen Ergebnisse für AMnX Phasen. Gitterkonstanten c und z-Parameter sind in bezug auf die kleine (röntgenographische) Zelle in der Raumgruppe P4/nmm (Ursprung in $\bar{4}m2$): A in 2c (0, 1/2, z_A), Mn in 2a (0, 0, 0), X in 2c (0, 1/2, z_X) angegeben

Verbindung	Lit.	Meßtemp. (K)	a (pm)	c (pm)	c/a	Magn. Zelle	μ_{Mn} (μ_B)	z_A	z_X	$d_{\text{Mn}-\text{Mn}}$ (pm)	$d_{\text{Mn}-\text{X}}$ (pm)
NaMnP	[4]	15	407,0(1)	685,8(1)	1,685	einf.	3,63(5)	0,639(2)	0,207(1)	287,8(1)	248,1(4)
KMnP	*	12	423,5(1)	761,7(1)	1,799	dopp.	3,96(5)	0,644(3)	0,182(4)	299,5(1)	253(2)
RbMnP	*	12,5	426,6(1)	795,5(2)	1,865	dopp.	3,87(3)	0,6414(4)	0,1764(2)	301,7(1)	255,3(1)
CsMnP	*	5	428,0(1)	873,7(3)	2,041	dopp.	3,55(7)	0,655(2)	0,150(3)	302,6(1)	251(1)
NaMnAs	[4]	14	419,9(1)	708,2(1)	1,687	einf.	4,01(5)	0,646(2)	0,215(1)	296,9(1)	259,4(4)
KMnAs	[4]	14	438,2(1)	777,9(1)	1,775	dopp.	4,03(5)	0,640(2)	0,188(1)	309,9(1)	263,4(4)
RbMnAs	*	10,6	440,0(5)	806,4(5)	1,831	dopp.	4,05(4)	0,6434(2)	0,1884(2)	311,1(3)	267,4(2)
CsMnAs	[5]	10	441,7(1)	868,5(1)	1,966	dopp.	4,07(2)	0,650(2)	0,170(1)	312,3(1)	265,7(5)
NaMnSb	[4]	24	444,7(1)	751,5(2)	1,690	einf.	4,08(6)	0,651(3)	0,219(2)	314,5(1)	276,6(9)
KMnSb	*	11	462,9(2)	812,1(4)	1,754	einf.	4,0(1)	0,655(7)	0,196(3)	327,3(1)	281(1)
RbMnSb	[5]	9,9	471,7(1)	845,0(1)	1,791	dopp.	4,22(3)	0,646(2)	0,184(1)	333,5(1)	282,5(5)
CsMnSb	[5]	10	476,2(1)	889,1(1)	1,867	dopp.	4,31(3)	0,650(2)	0,176(3)	336,7(1)	285(1)
NaMnBi	[4]**	16	452,7(4)	767,2(8)	1,695	einf.	4,5(1)	0,648(4)	0,228(2)	320,2(2)	286(1)
KMnBi	*	8,5	472,3(1)	826,9(2)	1,751	einf.	4,5(1)	0,659(2)	0,202(1)	334,1(1)	289,3(5)
RbMnBi	*	4,2	478,5(4)	854,2(5)	1,785	dopp.	4,24(9)	0,648(4)	0,188(3)	338,4(2)	288(1)
CsMnBi	*	8,5	484,3(3)	893,3(3)	1,845	dopp.	4,33(2)	0,6288(4)	0,1814(2)	342,5(2)	291,4(2)

* = diese Arbeit

** = Die Gitterkonstanten und alle Strukturparameter wurden im Rahmen dieser Arbeit neu verfeinert.

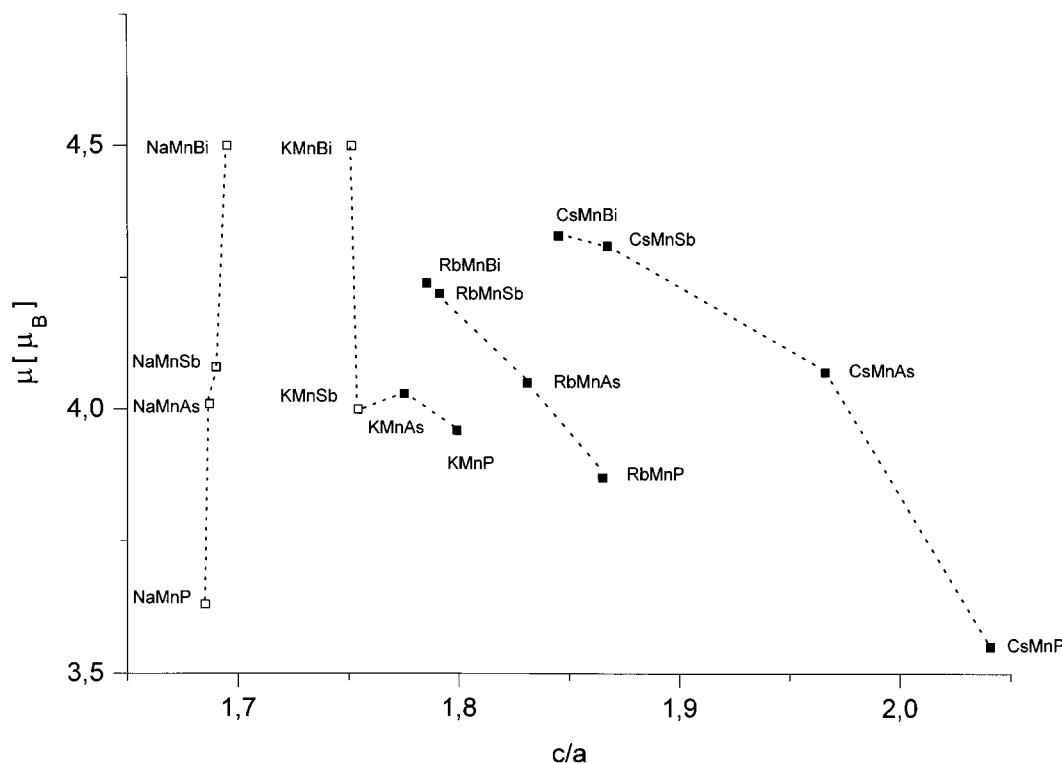


Abb. 3 Korrelation zwischen magnetischen Momenten und c/a-Verhältnis der AMnX-Phasen. Die offenen Quadrate kennzeichnen die Spinstrukturen, bei denen keine Verdopplung der c-Achse auftritt.

daß neben der Verzerrung der $[\text{MnX}_4]$ -Tetraeder die Atomabstände in erster und zweiter Koordinationsosphäre wesentlich sind, das heißt hier die Mn–X- und die Mn–Mn-Abstände. Je kürzer diese Abstände sind, desto größere Energieaufspaltungen werden berechnet und um so kleinere Werte sollten sich für die magnetischen Momente ergeben. Dieser Zusammenhang wird durch die vorliegende Verbindungsreihe bestätigt. So nehmen die magnetischen Momentwerte zu, wenn man bei gleichem A von den Phosphor- zu den Bismutverbindungen übergeht (s. Tab. 3 und Abb. 3). Variiert man dagegen A bei konstantem X spiegelt sich das für die Mn–X-Abstände gesagte wider: Eine Änderung ist kaum zu erkennen, zumal die Werte auch hier keinen monotonen Verlauf nehmen.

In der genannten Abfolge tritt zwischen KMnBi und RbMnBi der in Kapitel 4 geschilderte Strukturwechsel in der Momentanordnung auf, der auch in den übrigen AMnX -Reihen beobachtet wird (s. Tab. 3 und Abb. 3). Ein Einfluß auf die Beträge der magnetischen Momente ist nicht unmittelbar zu erkennen, wohl aber die Abhängigkeit vom kristallographischen Achsenverhältnis c/a , denn bei einem Wert größer 1,77 wird die Momentanordnung mit der doppelten c-Achse gebildet (vgl. Abbildung 2). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß beim Überschreiten dieses c/a -Verhältnisses bei AMX -Verbindungen, in denen M eine spinkompensierte Elektronenkonfiguration besitzt, ein Strukturwechsel vom PbFCl - zum Ni_2In -Typ auftritt [11].

Die über Kristallfeldrechnungen gefundene Korrelation zwischen Mn–X- und Mn–Mn-Abständen einerseits und den magnetischen Momenten andererseits ergibt eine zunehmende d-Elektronenlokalisierung für die Manganatome, wenn man von den Phosphiden zu den Bismutiden übergeht. Erste vergleichende Bandstrukturrechnungen bestätigen diesen Einblick in die Bindungsverhältnisse der AMnX -Phasen.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang noch, daß in einer isotopenen Verbindungsreihe AMnX , in der A anstatt Alkalimetall ein Erdalkalimetall bedeutet und X entsprechend ein Element der 4. Hauptgruppe ist, die hier gefundene Korrelation zwischen Atomabständen und magnetischen Momenten nicht beobachtet wurde [12]. Der Grund dafür ist offensichtlich der Übergang

zu mehr metallischem Charakter bei den Erdalkalimetallverbindungen mit ausgeprägterer Elektronen delokalisierung, während bei den hier besprochenen Alkalimetallverbindungen ein Bild mit noch weitgehend lokalisierten Elektronen Anwendung finden kann.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Klassifizierung von Phasenumwandlungen aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien“ und durch dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken dem Bundesminister für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) für die wertvolle Unterstützung dieser Arbeit. Die Neutronenbeugungsmessungen am National Laboratory in Risø wurden im Rahmen des „EC-TMR-Access to Large Scale Facilities“-Programms der Europäischen Kommission gefördert. Außerdem danken wir dem Risø National Laboratory und dem BENSC am Hahn-Meitner-Institut in Berlin für die Bereitstellung von Meßzeit für die Neutronenbeugungsexperimente.

Literatur

- [1] L. Linowsky, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 221.
- [2] H.-U. Schuster, G. Achenbach, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 113.
- [3] G. Achenbach, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 9.
- [4] W. Bronger, P. Müller, R. Höppner, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 175.
- [5] R. Müller, M. Kuckel, H.-U. Schuster, P. Müller, W. Bronger, *J. Alloys Comp.* **1991**, 176, 167.
- [6] A. Dasoulidou, F. Schucht, W. Jung, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 119.
- [7] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, **1993**, 192, 55.
- [9] R. E. Watson, A. J. Freeman, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 27.
- [10] Koester, Rauch, Herkens, Schroeder, Berichte der KFA, Jülich 1755, **1981**, ISSN 0366-0885.
- [11] H.-U. Schuster, Nova Acta Leopoldina, Chemie der Hauptgruppenelemente – Stand und Erwartung, **1985**, Nr. 264, Bd. 59, S. 199–213, Halle/Saale.
- [12] A. Dasoulidou, P. Müller und W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 124.