

## Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von NaMnP, NaMnAs, NaMnSb, NaMnBi, LiMnAs und KMnAs über Neutronenbeugungsexperimente

W. BRONGER\*, P. MÜLLER

Aachen, Institut für Anorganische Chemie der RWTH

R. HÖPPNER, H.-U. SCHUSTER

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

*Professor Marianne Baudler zum 65. Geburtstage am 27. April 1986 gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Neutronenbeugungsexperimente führten zur Bestimmung antiferromagnetischer Momentanordnungen der Verbindungen NaMnP, NaMnAs, NaMnSb, NaMnBi, LiMnAs und KMnAs. Für die Natriumverbindungen wurde eine Anordnung gefunden, die sich in der kristallographischen Elementarzelle beschreiben läßt, für LiMnAs und KMnAs ergibt sich eine Verdoppelung der c-Achse. Die Shubnikov-Gruppen sind  $P4/n'm'm'$  bzw.  $P4/n'cc$ . Die gefundenen Werte für die magnetischen Momente der Manganatome lassen sich mit Kristallfeldgrößen der AMnX-Strukturen korrelieren.

### The Magnetic Properties of NaMnP, NaMnAs, NaMnSb, NaMnBi, LiMnAs, and KMnAs, Characterized by Neutron Diffraction Experiments

**Abstract.** Neutron diffraction experiments led to the determination of the antiferromagnetic spin structures of NaMnP, NaMnAs, NaMnSb, NaMnBi, LiMnAs and KMnAs. For the sodium compounds an arrangement was found that can be described in the crystallographic cell; in the case of LiMnAs and KMnAs the c-axes have to be doubled. The Shubnikov-groups are  $P4/n'm'm'$  and  $P4/n'cc$ , respectively. The values determined for the magnetic moments can be correlated with the crystal field splittings in the AMnX-structures.

### Einleitung

Wie vorangegangene Untersuchungen zeigten, können die Bindungsverhältnisse in Gerüststrukturen ternärer Chalkogenide  $A_xM_yX_z$  mit  $A \triangleq$  Alkalimetall,  $M \triangleq$  Übergangsmetall und  $X \triangleq$  S oder Se über die Größe der magnetischen Momente der Übergangsmetallatome charakterisiert werden. So führten Neutronenbeugungsexperimente mit ternären Ferraten und Manganaten,  $AF_eX_2$  und  $A_2Mn_3X_4$ , über die Bestimmung antiferromagnetischer Strukturen zu Werten magnetischer Momente, die sich mit den Kristallfeldgrößen in den unterschiedlichen  $[M_yX_z]$ -Gerüsten korrelieren ließen [1, 2].

Im folgenden soll über entsprechende Untersuchungen an ternären Verbindungen  $\text{AMnX}$  mit  $\text{A} \triangleq \text{Li, Na oder K}$  und  $\text{X} \triangleq \text{P, As, Sb oder Bi}$  berichtet werden.

### Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur

Die Synthese der  $\text{AMnX}$ -Verbindungen mit  $\text{A} \triangleq \text{Li, Na oder K}$  und  $\text{X} \triangleq \text{P, As, Sb oder Bi}$  erfolgte durch Umsetzungen des der Formel jeweils entsprechenden Elementgemenges in Korund- oder Tantaltiegeln bei Temperaturen zwischen 800 und 1100°C unter Argon. Die Reaktionszeiten betrugen ein bis drei Tage. Die hellgrau-metallisch aussehenden Substanzen besitzen einen graphitartigen Habitus. Sie sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich [3–5].

Die Kristallstrukturen wurden fast ausschließlich über röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen bestimmt [4]. Die gefundenen Atomanordnungen sind durch Schichten kantenverknüpfter, von Manganatomen zentrierter  $\text{X}_4$ -Tetraeder charakterisiert (vgl. Abb. 1). Die in diese Gerüststruktur eingebauten

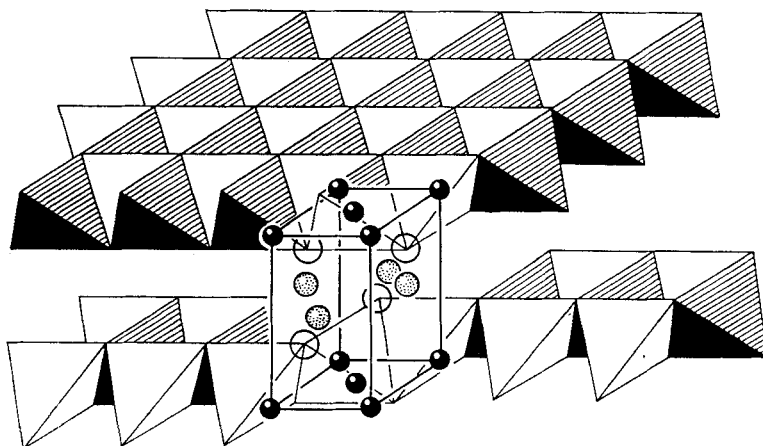


Abb. 1  $\text{AMnX}$ : Atomanordnung; A entspricht gepunkteten Kreisen, Mn vollen Kreisen und X leeren Kreisen

Tabelle 1 Röntgenographische Daten der Verbindungen  $\text{AMnX}$  (Raumgruppe  $\text{P4/nmm}$ )

Ver- bindung	a (pm)	c (pm)	A			Mn			X			Lit
			x	y	z	x	y	z	x	y	z	
$\text{NaMnP}$	408,6	688,4	0	0,5	0,637(5)	0	0	0	0	0,5	0,205(9)	[4]
$\text{NaMnAs}$	420,6	707,7	0	0,5	0,640(7)	0	0	0	0	0,5	0,213(4)	[4]
$\text{NaMnSb}$	447,8	755,5	0	0,5	0,651(1)	0	0	0	0	0,5	0,220(7)	[4]
$\text{NaMnBi}^a)$	457,1	774,3	0	0,5	0,65(1)	0	0	0	0	0,5	0,23(1)	[4]
$\text{LiMnAs}$	426,3	617,9	0	0	0,5	0	0	0	0	0,5	0,758(6)	[4]
$\text{KMnAs}^a)$	439,1	779,1	0	0,5	0,64(1)	0	0	0	0	0,5	0,18(1)	[5]

<sup>a)</sup> aus Pulverdaten

Alkalimetallionen werden bei den Natrium- und Kaliumverbindungen in Doppelschichten angeordnet (vgl. Abb. 1), im Falle des Einbaues von Lithiumionen werden einfache Schichten ausgebildet (vgl. auch Tab. 1). Alle Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe  $P4/nmm$  mit  $Z = 2$ , die gefundenen Strukturdaten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

### Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Bestimmung der Ordnungsstrukturen magnetischer Momente

Zur Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente wurden pulverförmige Proben der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen in Aluminiumbehälter von 8 mm Durchmesser und 40 mm Länge gefüllt. Zur Aufnahme der Beugungsdiagramme stand uns das Pulverdiffraktometer des BER II am Hahn-Meitner-Institut in Berlin zur Verfügung. Gemessen wurde mit einem Multicounter jeweils in einem Winkelbereich von  $80^\circ$  bezogen auf  $2\theta$  mit einer Auflösung von  $0,2^\circ$  ( $\lambda = 239,7$  pm, Kollimation  $10'$ ). Zur Temperatureinstellung diente unterhalb Raumtemperatur ein Closed-Cycle-Refrigerator, Temperaturen oberhalb Raumtemperatur wurden mit einem Ofen erzeugt, an den das Probenröhrchen über einen Kupferwärmeleiter an zwei Punkten zur Vermeidung eines zu hohen Temperaturgradienten angekopelt war.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente für die Verbindungen NaMnP, NaMnAs, NaMnSb und NaMnBi zusammengestellt. Die erhaltenen Diagramme ließen sich mit den röntgenographisch ermittelten Elementarzellen widerspruchsfrei indizieren. Die bei den höchsten Temperaturen durch-

Tabelle 2 Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen an NaMnP, NaMnAs, NaMnSb und NaMnBi

Verbindung	NaMnP				NaMnAs		
Temperatur (K)	15	77	293	593	14	293	643
a (pm)	407,0(1)	407,3(1)	408,7(1)	411,6(1)	419,9(1)	421,8(1)	424,7(1)
c (pm)	685,8(1)	685,9(1)	687,6(1)	690,3(3)	708,2(1)	710,5(1)	713,9(1)
$z_{Na}$	0,639(2)	0,636(2)	0,639(3)	0,634(3)	0,646(2)	0,643(2)	0,640(1)
$z_X$	0,207(1)	0,207(2)	0,206(2)	0,207(2)	0,215(1)	0,211(1)	0,215(1)
$B(10^4 \text{ pm}^2)$	0,4(2)	0,1(3)	0,3(4)	0,3(5)	0,4(3)	0,5(2)	1,6(3)
$\mu_{Mn} (\mu = 2S \mu_B)$	3,63(5)	3,60(6)	3,21(6)		4,01(5)	3,45(4)	
$R_{\text{Profil}}$	8,3	9,5	11,7	16,3	9,3	8,5	18,7
$R_{\text{Kern}}$	1,6	4,4	6,7	8,4	6,7	5,1	4,6
$R_{\text{magn.}}$	2,7	2,1	3,6		2,2	2,2	

Verbindung	NaMnSb			NaMnBi		
Temperatur (K)	24	293	383	16	293	383
a (pm)	444,7(1)	447,1(1)	448,6(1)	453,0(1)	455,2(1)	456,7(1)
c (pm)	751,5(2)	755,2(1)	757,5(1)	767,6(2)	771,4(2)	773,5(2)
$z_{Na}$	0,651(3)	0,647(1)	0,648(2)	0,648(3)	0,642(3)	0,647(3)
$z_X$	0,219(2)	0,220(1)	0,222(1)	0,234(2)	0,230(1)	0,229(1)
$B(10^4 \text{ pm}^2)$	0,3(3)	1,4(2)	1,2(3)	0,1(4)	0,7(4)	0,9(5)
$\mu_{Mn} (\mu = 2S \mu_B)$	4,08(6)	2,67(3)		4,58(9)	3,19(7)	
$R_{\text{Profil}}$	13,1	8,4	10,8	12,5	11,5	14,9
$R_{\text{Kern}}$	8,9	4,1	3,7	5,3	5,1	5,2
$R_{\text{magn.}}$	5,1	2,1		2,2	3,1	

geführten Messungen ergaben Reflexintensitäten, die ausschließlich durch Kernstreuanteile bedingt waren. Bei  $T = 293$  K und bei tieferen Temperaturen wurden nicht nur Intensitätsveränderungen der bei hohen Temperaturen auftretenden Reflexe beobachtet, sondern darüber hinaus solche Reflexe, die der Bedingung  $hk0$  nur mit  $h+k = 2n$  widersprechen. Wenn diese Reflexe durch die Anordnung der magnetischen Momente bedingt sind, dann muß in der  $a-b$ -Ebene eine antiferromagnetische Ordnung existieren. In Übereinstimmung damit ergeben Symmetriebeziehungen, daß auf der Punktlage des Mangans  $42m$  ein vorhandenes magnetisches Moment parallel zur vierzähligen Achse ausgerichtet sein muß. Ein entsprechender Strukturvorschlag in der sich ergebenden magnetischen Raumgruppe [6]  $P4/n'm'm'$  führte nach abschließenden Verfeinerungsrechnungen mit dem Rietveld-Programm [7] zu den in Tab. 2 angegebenen Werten. Für den Formfaktor des  $Mn^{2+}$ -Ions wurden die Werte nach Watson und Freeman eingesetzt [8], die verwendeten Streulängen betrugen:

Mn:  $-0,373$  fm; Na:  $0,363$  fm; P:  $0,513$  fm; As:  $0,673$  fm; Sb:  $0,564$  fm; Bi:  $0,853$  fm; Li:  $-0,203$  fm; K:  $0,371$  fm.

Tab. 3 enthält die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente für die Verbindungen  $KMnAs$  und  $LiMnAs$ . Die oberhalb Raumtemperatur erhaltenen Strukturparameter bestätigen die durch Röntgenbeugung an pulverförmigen

Tabelle 3 Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen an  $LiMnAs$  und  $KMnAs$

Verbindung	$LiMnAs$				$KMnAs$		
Temperatur (K)	13	293	393	423	14	293	433
a (pm)	425,3(1)	426,7(1)	427,3(1)	427,9(1)	438,2(1)	439,9(1)	441,5(1)
c (pm)	615,5(1)	617,8(1)	618,5(1)	619,3(1)	777,9(1)	780,4(1)	782,0(2)
$z_A$	Li in 2b				0,640(2)	0,639(2)	0,643(2)
$z_X$	0,760(2)	0,760(2)	0,760(2)	0,761(2)	0,188(1)	0,187(1)	0,189(1)
$B(10^4 \text{ pm}^2)$	0,1(2)	0,8(2)	0,8(2)	0,9(2)	0,1(3)	0,5(3)	1,1(3)
$\mu_{Mn} (\mu = 2S \mu_B)$	3,75(3)	2,59(2)	1,59(3)		4,03(5)	2,93(3)	
$R_{\text{Profil}}$	8,1	7,9	9,9	6,5	12,4	11,3	10,2
$R_{\text{Kern}}$	5,2	3,0	3,0	2,1	8,1	4,9	2,4
$R_{\text{magn.}}$	1,7	2,7	7,4		3,3	3,6	

Proben ermittelte Atomanordnung von  $KMnAs$  [5] sowie die durch Einkristalluntersuchungen gefundene von  $LiMnAs$  [4]. Die bei den tieferen Temperaturen erhaltenen Neutronenbeugungsdiagramme ließen sich nur unter Annahme einer Verdoppelung des c-Achsenwertes indizieren. Mit der Annahme, daß sich die kristallographisch gefundene Atomanordnung nicht ändert, erhalten die hier zusätzlich beobachteten Reflexe folgende Indizierungen:  $10^{1/2}$ ,  $10^{3/2}$ ,  $10^{5/2}$ ,  $10^{7/2}$ ,  $21^{1/2}$ ,  $21^{3/2}$  und erfüllen damit wiederum die Bedingung:  $h+k = 2n + 1$ , was eine antiferromagnetische Momentanordnung in der  $a-b$ -Ebene bedeutet. Bei einer antiparallelen Ausrichtung der Momente der Manganatome entlang  $[001]$  ergibt sich eine Anordnung, die nicht mehr durch eine Shubnikov-Gruppe

[6] der Raumgruppe  $P4/nmm$  beschrieben werden kann. Für die kristallographische Atomanordnung wurde daher die klassengleiche Untergruppe  $P4/ncc$  gewählt. Die antiparallele Anordnung der Momente innerhalb der  $a-b$ -Ebene und entlang  $[001]$  wird dann durch die Shubnikov-Gruppe  $P4/n'cc$  charakterisiert. Die unter diesen Annahmen verfeinerten Parameterwerte enthält Tab. 3. Abb. 2 zeigt die unterschiedlichen Momentanordnungen für die Natriumverbindungen einerseits und für LiMnAs bzw. KMnAs andererseits.

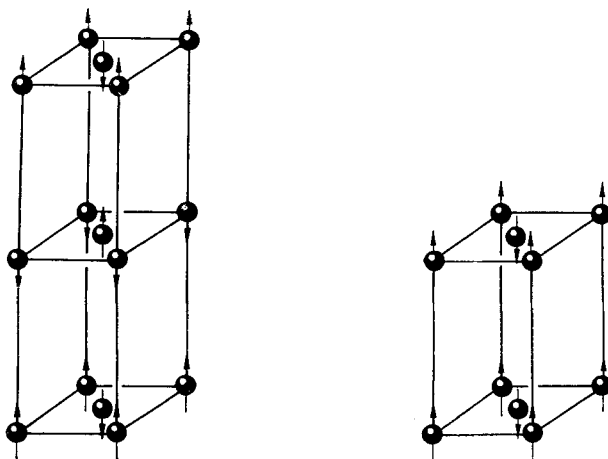


Abb. 2 AMnX: Momentanordnungen;  $\uparrow$  rechts für die Natriumverbindungen, links für LiMnAs bzw. KMnAs

### Diskussion der Ergebnisse

Die über Neutronenbeugungsexperimente ermittelten Momentanordnungen der Verbindungen AMnX führen zu zwei unterschiedlichen Strukturen (vgl. dazu Abb. 2). In beiden Anordnungen sind die magnetischen Momente innerhalb der  $a-b$ -Ebenen antiferromagnetisch geordnet. Von Schicht zu Schicht besteht im Falle der Natriumverbindungen eine ferromagnetische, im Falle der Lithium- bzw. Kaliumverbindung jedoch eine antiferromagnetische Anordnung, was zu einer Verdopplung der röntgenographisch gefundenen  $c$ -Achse führt. Die Art der Kopplung zwischen den Schichten hängt offensichtlich nicht nur von dem Abstand der Schichten ab, sondern auch von der Anordnung der eingebauten Alkali-metallionen.

Tab. 4 enthält für die untersuchten Verbindungen eine Zusammenstellung der bei den tiefsten Meßtemperaturen ermittelten magnetischen Momente der Manganatome und der Mn—X- bzw. Mn—Mn-Abstände. Die hier untersuchten Manganverbindungen sind so ausgewählt, daß jeweils entweder nur die Komponente A oder nur die Komponente X variiert wurde. Die Anordnung in Tab. 4

Tabelle 4 Korrelation zwischen Atomabständen und magnetischen Momenten  
(gemessen unterhalb 30 K, vgl. Tab. 2 und 3)

Verbindung	NaMnP	NaMnAs	NaMnSb	NaMnBi	LiMnAs	NaMnAs	KMnAs
Atomabstände [pm]							
Mn—X	248,2(4)	259,3(4)	276,6(9)	288,9	258,9(7)	259,3(4)	263,4(4)
Mn—Mn	289,7(1)	296,9(1)	314,5(1)	320,3	300,7(1)	296,9(1)	309,8(1)
Magnetisches							
Moment ent-	3,63(5)	4,01(5)	4,08(6)	4,58(9)	3,75(3)	4,01(5)	4,03(5)
sprechend							
$\mu = 2S \mu_B$							

trägt dem Rechnung und enthält so die Verbindung NaMnAs in beiden Gruppen. Die experimentell ermittelten Daten zeigen eine Korrelation zwischen Mn—X- und Mn—Mn-Abstandswerten einerseits und den magnetischen Momenten der Manganatome andererseits. Die Lithiumverbindung kann offensichtlich hier nicht genau eingeordnet werden, was möglicherweise mit der abweichenden Anordnung der Lithiumatome zwischen den Schichten zusammenhängt, eine Gegebenheit, die sich auch in den gegenüber der Natriumverbindung kaum veränderten Mn—X- und Mn—Mn-Abständen bemerkbar macht.

In Abb. 3 sind die Energieaufspaltungen der d-Zustände dargestellt, wie sie für die  $Mn^{2+}$ -Ionen nach der Methode des starken Feldes in der Kristallfeldtheorie bestimmt werden können. Für die Berechnungen wurden die Atomanordnungen über ein Punktladungsmodell beschrieben [1], in dem die tetraedrisch koordinierenden X-Liganden eines Manganatoms durch dreifach negative Punktladungen, die in zweiter Koordinationssphäre quadratisch planar angeordneten Mangannachbarn durch zweifach positive Punktladungen usw. ersetzt werden. Die Rechnungen zeigen, daß bei der Erweiterung des Kristallfeldeinflusses von der

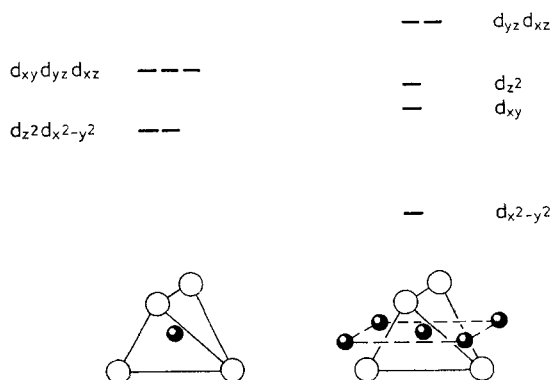


Abb. 3 Kristallfeldaufspaltungen unter Berücksichtigung der ersten und zweiten Koordinations-sphäre für NaMnP

ersten auf die zweite Koordinationssphäre die entscheidende Zunahme der  $\Delta E$ -Werte in der Abfolge der d-Zustände eintritt, welche die gefundene Abweichung der magnetischen Momente von dem Erwartungswert für den high-spin-Zustand erklären kann. Die Berücksichtigung weiterer Koordinationssphären ergibt keine wesentliche Modifizierung der Energieaufspaltung. In Abb. 4 sind die relativen

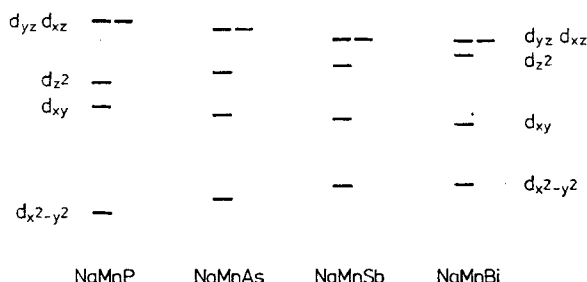


Abb. 4 Kristallfeldaufspaltungen der Verbindungen NaMnX

Energieabfolgen unter Berücksichtigung der ersten und zweiten Koordinationssphäre für die Natriumverbindungen NaMnP, NaMnAs, NaMnSb und NaMnBi dargestellt. Die Korrelation zwischen den so berechneten Kristallfeldaufspaltungen und den gemessenen Momentwerten (Tab. 4) zeigt, daß entsprechend der Erwartung mit abnehmenden Energieaufspaltungen das magnetische Moment zunimmt. So kann man hier für das  $Mn^{2+}$ -Ion bei kleinen Energieaufspaltungen ein magnetisches Moment entsprechend einem Spinzustand mit  $S = 5/2$  erwarten. Bei zunehmenden Energiedifferenzen können Zustände mit kleineren S-Werten ( $S = 3/2, 1/2$ ) einmischen und damit zu Momenten führen, die zwischen den erwarteten Werten der reinen S-Zustände liegen. Im Falle sehr großer Aufspaltungen sollte man ein Moment erwarten, das einem Spinzustand mit  $S = 1/2$  entspricht. Dieser Spinzustand für ein  $d^5$ -Ion wurde in den Kettenstrukturen der Alkalithioferrate  $AFeS_2$  gefunden [1, 2].

Die Ergebnisse der Kristallfeldberechnungen lassen auch einen Vergleich mit entsprechenden Berechnungen für ternäre Mangansulfide zu [1, 2]: So findet man beim Austausch von Phosphor gegen Schwefel im  ${}_2\infty[Mn_yX_z]$ -Gerüst, wesentlich bedingt durch die kleinere negative Ladung der Schwefelliganden gegenüber den Phosphorliganden, geringere Energieaufspaltung und in Übereinstimmung damit ein größeres magnetisches Moment für die Manganatome.

Wir danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie sowie dem Fonds der chemischen Industrie für die wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

**Literatur**

- [1] BRONGER, W.; MÜLLER, P.: J. Less-Common Met. **100** (1984) 241.
- [2] BRONGER, W.: Pure Appl. Chem. **57** (1985) 1363.
- [3] SCHUSTER, H.-U.; ACHENBACH, G.: Z. Naturforsch. **33b** (1978) 113.
- [4] ACHENBACH, G.; SCHUSTER, H.-U.: Z. anorg. allg. Chem. **475** (1981) 9.
- [5] LINOWSKY, L.; BRONGER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **409** (1974) 221.
- [6] BELOV, N. V.; NERONOVA, N. N.: Sov. Phys. Cryst. **2** (1957) 311.
- [7] Rietveld, H. M.: J. Appl. Crystallogr. **2** (1969) 65.
- [8] WATSON, R. E.; FREEMAN, A. J.: Acta Crystallogr. **14** (1961) 27.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1985.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER und R. HÖPPNER, Inst. f. Anorg. Chemie der Univ., Greinstr. 6, D-5000 Köln 41  
Prof. Dr. W. BRONGER und Dr. P. MÜLLER, Inst. f. Anorg. Chemie der RWTH, Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen