

Neue AMnX-Verbindungen mit $A \equiv \text{Rb, Cs}$ und $X \equiv \text{P, As, Sb, Bi}$: Struktur und Magnetismus

Ralf Müller, Michael Kuckel und Hans-Uwe Schuster

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln (F.R.G.)

Paul Müller und Welf Bronger

Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen (F.R.G.)

(Eingegangen am 27. April 1991)

Zusammenfassung

Für RbMnP, RbMnAs, RbMnSb, RbMnBi, CsMnP, CsMnAs, CsMnSb und CsMnBi ergaben röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Proben Isotypie mit entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindungen (Raumgruppe $P4/nmm$). Neutronenbeugungsexperimente mit RbMnSb, CsMnAs und CsMnSb führten zur Bestimmung antiferromagnetischer Momentanordnungen (Magnetische Raumgruppe $P4'/n'cc'$). Die magnetischen Eigenschaften werden mit denen der Kalium-, Natrium- und Lithiumverbindungen verglichen.

Abstract

X-ray diffraction experiments on powdered samples showed that RbMnP, RbMnAs, RbMnSb, RbMnBi, CsMnP, CsMnAs, CsMnSb and CsMnBi were structurally similar to the corresponding sodium and potassium compounds (space-group $P4/nmm$). Neutron diffraction experiments on RbMnSb, CsMnAs and CsMnSb led to the determination of the antiferromagnetic spin structures (magnetic space group $P4'/n'cc'$). The magnetic properties are compared with those of the potassium, sodium and lithium compounds.

1. Einleitung

Vorangegangene Untersuchungen an AMnX-Verbindungen ($A \equiv \text{Li, Na}$ und K ; $X \equiv \text{P, As, Sb}$ und Bi) zeigten, daß die Bindungsverhältnisse über die Größe der magnetischen Momente der Manganatome sowie deren Abstände charakterisiert werden können [1]. Im folgenden soll über Struktur und magnetische Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen mit den großen Alkalimetallatomen Rubidium und Cäsium berichtet werden.

2. Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur

Die Synthese der AMnX-Verbindungen mit $A \equiv \text{Rb, Cs}$ und $X \equiv \text{P, As, Sb}$ oder Bi erfolgte durch Umsetzung des der Formel entsprechenden Ele-

mentgemenges in verschweißten Tantaltiegeln unter Argon. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 700 und 1100 °C; die Reaktionszeiten betragen 1 bis 5 Tage. Die Substanzen haben ein grau-metallisches Aussehen, einen graphitartigen Habitus und sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Nach röntgenographischen Untersuchungen an Pulvern sind die Strukturen isotyp zu den homologen Verbindungen der leichteren Alkalimetalle [2–4]. Die Atomanordnung ist durch Schichten kantenverknüpfter, von Manganatomen zentrierter X_4 -Tetraeder charakterisiert (vergl. Abb. 1). Zwischen den so gebildeten X–Mn–X-Schichtpaketen liegen Doppelschichten von A-Atomen (Raumgruppe $P4/nmm$; $Z = 2$). Die Gitterkonstanten, die daraus berechneten kürzesten Mangan–Mangan-Abstände und die röntgenographischen und pyknometrischen Dichten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten erfolgte nach der Faradaymethode im Temperaturbereich zwischen 4 und 300 K. Zur Temperaturmessung diente eine geeichte Si-Diode. Die verwendeten Feldstärken lagen zwischen 10^5 und $14 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$. Feldstärkenabhängigkeiten, die auf ferromagnetische

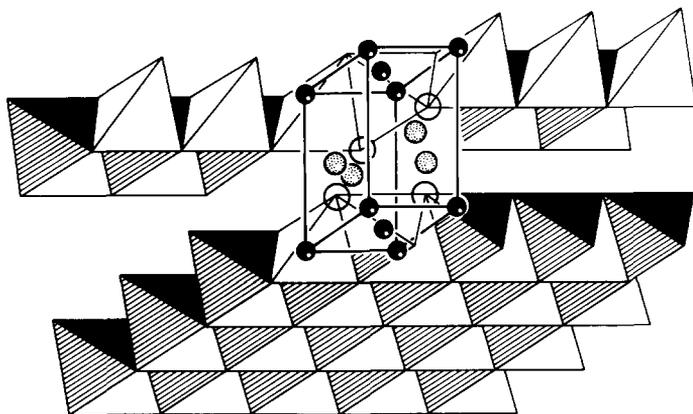


Abb. 1. $AMnX$: Atomanordnung: A entspricht gepunkteten Kreisen, Mangan vollen Kreisen und X leeren Kreisen.

TABELLE 1

Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen

Verbindung	a (pm)	c (pm)	Mn–Mn (pm)	D_{Rb} (g cm^{-3})	D_4^{25}
RbMnP	429,6(2)	800,9(1)	303,8(1)	3,85	3,91
RbMnAs	445,2(2)	815,6(3)	314,8(1)	4,42	4,51
RbMnSb	473,3(2)	846,4(1)	334,7(1)	4,56	4,62
RbMnBi	482,0(3)	868,1(2)	340,8(2)	5,75	5,90
CsMnP	433,1(3)	858,1(2)	306,3(2)	4,51	4,63
CsMnAs	446,3(2)	869,4(3)	315,6(1)	5,06	5,10
CsMnSb	477,6(2)	889,7(3)	337,7(1)	5,08	5,11
CsMnBi	485,0(2)	909,8(3)	342,9(1)	6,15	6,27

Verunreinigungen hindeuten könnten, wurden nicht beobachtet. Die ermittelten Molsuszeptibilitäten wurden mit den diamagnetischen Ioneninkrementen korrigiert [5]. Für alle untersuchten Verbindungen wurde im gesamten Temperaturbereich ein nahezu temperaturunabhängiger Paramagnetismus beobachtet, ein Verhalten, das für antiferromagnetische Substanzen typisch ist. Dabei sind aufgrund der sehr unterschiedlichen Mangan–Mangan-Abstände in den Schichten einerseits und zwischen den Schichten andererseits (vergl. Abb. 1 und Tabelle 1) relativ stark gekoppelte zweidimensionale magnetische Ordnungsstrukturen und weniger stark gekoppelte dreidimensionale Ordnungsstrukturen zu erwarten. In Übereinstimmung damit wird über den gesamten untersuchten Temperaturbereich kein Curie–Weiss-Verhalten beobachtet. Zur weiteren Aufklärung der magnetischen Eigenschaften waren Neutronenbeugungsexperimente erforderlich.

3. Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Bestimmung der magnetischen Strukturen von RbMnSb, CsMnAs und CsMnSb

Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden an den Verbindungen RbMnSb, CsMnAs und CsMnSb durchgeführt. Hierfür stand uns Meßzeit am Dreiachsenspektrometer TAS I des Risø National Laboratory in Roskilde, Dänemark, zur Verfügung. Die pulverförmigen Proben befanden sich in Aluminiumbehältern von 8 mm Durchmesser und 40 mm Länge. Die Wellenlänge betrug 2,0077 Å. Für die Tieftemperaturmessungen wurde ein mit Heliumgas betriebener Closed-Cycle-Refrigerator verwendet, der ein Abkühlen der Proben bis 10 K erlaubte.

Die bei Raumtemperatur erhaltenen Beugungsdiagramme von RbMnSb und CsMnSb ließen sich unter Annahme der röntgenographisch gefundenen Atomanordnung mit dem Rietveldprogramm verfeinern. Das Beugungsdiagramm von CsMnAs zeigt bereits bei Raumtemperatur zusätzliche Reflexe, die sich nicht mit der kristallographischen Elementarzelle indizieren lassen. Auf der Tieftemperaturaufnahme bei 10 K traten diese Reflexe noch verstärkt auf. Die Neutronenbeugungsdiagramme von RbMnSb und CsMnSb zeigen entsprechende magnetische Reflexe bei 10 K. Die Diagramme lassen sich widerspruchsfrei indizieren, wenn eine Verdopplung der jeweiligen *c*-Achsen angenommen wird. Darüber hinaus läßt die Intensitätsabfolge der magnetischen Reflexe eine Isotypie mit der Momentanordnung im KMnAs erkennen (vergl. Abb. 2): sowohl in der *a*–*b*-Ebene als auch längs der *c*-Achse liegt eine antiferromagnetische Ordnung vor. Die Momente sind parallel [001] angeordnet; die magnetische Raumgruppe ist $P4'/n'cc'$ [6].

Profilverfeinerungsrechnungen mit dem Rietveldprogramm führten zu den in Tabelle 2 angegebenen Atomparametern und magnetischen Momenten. Die Werte beziehen sich dabei auf die kristallographische Struktur, die in der Raumgruppe $P4/nmm$ beschrieben wird.

Mit den Verbindungen RbMnSb und CsMnSb, deren Néelpunkte unterhalb Raumtemperatur liegen, wurden temperaturabhängige Messungen der mag-

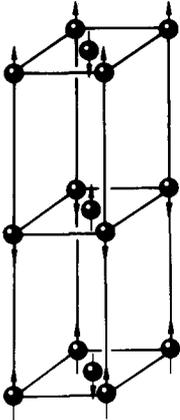


Abb. 2. AMnX: Momentanordnung für RbMnSb, CsMnAs und CsMnSb.

TABELLE 2

Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen^a

	Verbindung					
	RbMnSb		CsMnAs		CsMnSb	
	9,9 K	295 K	10 K	295 K	10 K	295 K
a (pm)	471,72(2)	473,29(2)	441,71(1)	446,32(3)	476,18(2)	477,63(4)
c (pm)	844,99(4)	846,44(4)	868,50(5)	869,41(4)	889,09(4)	889,74(4)
z_A	0,646(2)	0,646(3)	0,650(2)	0,648(2)	0,650(2)	0,646(4)
z_X	0,184(1)	0,178(4)	0,170(1)	0,176(4)	0,176(3)	0,182(3)
B (10^4 pm ²)	0,2(1)	0,3(2)	1,5(2)	1,0(1)	0,1(3)	0,5(2)
μ_{Mn} (μ_B)	4,22(3)		4,07(2)	2,19(1)	4,31(3)	
R_{Profil}	17,5	10,4	24,9	15,9	18,4	8,6
R_{Kern}	5,4	3,6	5,8	3,3	4,8	3,2
$R_{\text{magn.}}$	4,1		3,5	5,7	5,6	

^a B , Overall Temperaturfactor; das magnetische Moment μ entspricht $\mu = 2S\mu_B$.

netischen Reflexe 101/2 und 103/2 vorgenommen. Damit ergab sich für RbMnSb eine Néeltemperatur von 270(3) K, für CsMnSb 268(3) K. Die Néeltemperatur von CsMnAs konnte über Neutronenbeugungsuntersuchungen noch nicht bestimmt werden. Parallel zu orientierenden Neutronenbeugungsuntersuchungen wurde versucht, über DTA-Messungen thermische Effekte der magnetischen Umwandlung zu bestimmen, um so eine Aussage über den Néelpunkt machen zu können. Die beobachteten thermischen Effekte sind zwar sehr schwach, lassen jedoch auch erkennen, daß bei den betrachteten Verbindungen AMnX die Néelpunkte mit zunehmender Größe sowohl des X-Anions als auch des A-Kations abnehmen. Dies kann bedeuten, daß für das Einsetzen der dreidimensionalen Ordnung die Abstände der Manganatome

entscheidend sind und die die Austauschwechselwirkungen begünstigenden größeren Anionen und Kationen diesen Effekt nicht kompensieren können.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die hier untersuchte Serie von Verbindungen $AMnX$ bietet die Möglichkeit, den Einfluß der Umgebung auf ein magnetisches Atom unter Beibehaltung des Strukturtyps bei einer großen Variation der Atomabstände zu studieren. Da alle Verbindungen dreidimensional magnetisch ordnen, konnten über Neutronenbeugungsexperimente die magnetischen Momente der Manganatome bestimmt werden. Ein Vergleich dieser Werte mit den jeweils kürzesten Mangan–Mangan-Abständen zeigt dabei ein erstaunliches Bild: je kürzer die Abstände der magnetischen Zentren, desto kleiner das magnetische Moment. Abbildung 3 verdeutlicht diesen Zusammenhang: in der x - y -Ebene sind die Komponenten A und X der Verbindungen $AMnX$ aufgetragen, als z -Koordinate die jeweils kürzesten Mn–Mn-Abstände der bisher untersuchten Verbindungen, die, miteinander verbunden, eine gewölbte Fläche ergeben. An den Kreuzungspunkten der Verbindungslinien sind, soweit gemessen, die magnetischen Momente entsprechend $\mu = 2S\mu_B$ angegeben.

Die Lithiumverbindungen müssen in diesem Schema gesondert betrachtet werden, da sie sich von den übrigen durch eine andere Anordnung der Alkalimetallatome unterscheiden. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen magnetischem Moment und Mn–Mn-Abstand kann für die

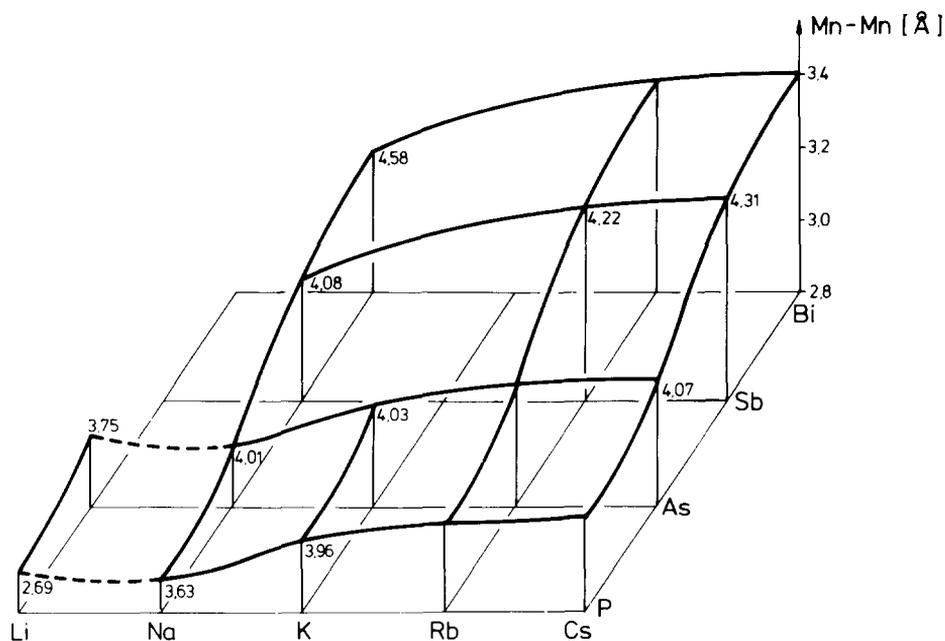


Abb. 3. $AMnX$: Korrelation zwischen Mn–Mn-Abstand und magnetischem Moment ($\mu = 2S\mu_B$).

bisher noch nicht über Neutronenbeugungsexperimente untersuchten Verbindungen RbMnBi und CsMnBi ein Moment für Mangan vorausgesagt werden, das sehr nahe beim Spin-only-Wert für ein d^5 -System liegt ($\mu = 5\mu_B$).

Kristallfeldrechnungen, bei denen nach der Methode des starken Feldes der Einfluß der Liganden auf die Energieaufspaltung der d-Zustände der Mn^{2+} -Ionen berechnet wird, bestätigen den gefundenen Zusammenhang zwischen Mn–Mn-Abständen und magnetischen Momenten [1]. Die Rechnungen zeigen nämlich, daß bei der Erweiterung des Kristallfeldeinflusses von der ersten auf die zweite Koordinationssphäre, d.h. von den nächsten vier Mangannachbarn die entscheidende Änderung der ΔE -Werte in der Abfolge der d-Zustände eintritt. Die Berücksichtigung weiterer Koordinationssphären ergibt keine wesentliche Modifizierung der Energieaufspaltung. Die mit abnehmenden Mangan–Mangan-Abständen zunehmende Energieaufspaltung kann die Abweichungen der magnetischen Momente vom Erwartungswert für den high-spin-Zustand in der gefundenen Abfolge qualitativ erklären.

Eine quantitative Deutung muß sicher kollektive Bindungszustände in den Manganschichten mit einbeziehen. Bei den hierzu ausstehenden Rechnungen wird es von Nutzen sein, daß nicht eine einzige Verbindung isoliert betrachtet wird, sondern ein breites Spektrum bezüglich der Variation über A und X.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und dem Bundesminister für Forschung und Technologie für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 W. Bronger, P. Müller, R. Höppner und H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 539 (1986) 175.
- 2 H.-U. Schuster und G. Achenbach, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 113.
- 3 G. Achenbach und H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 475 (1981) 9.
- 4 L. Linowsky und W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 409 (1974) 221.
- 5 A. Weiss und H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- 6 N. V. Belov und N. N. Neronova, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 2 (1957) 311.