

Magnetische Struktur von η -Mn₃N₂*

G. Kreiner und H. Jacobs

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Postfach 500 500, W-4600 Dortmund
50(FRG)

(Eingegangen am 23. August 1991)

Abstract

Crystals of ϑ -Mn₆N₅ and η -Mn₃N₂ have been prepared in high pressure autoclaves by reaction of MnI₂ with NaNH₂ (1:2) in ammonia at 6 kbar and temperatures from 400 to 450 °C and 450 to 600 °C respectively. Single-crystal X-ray investigations and Guinier powder patterns give no indication of an ordered arrangement of nitrogen in ϑ -Mn₆N₅. For neutron diffraction experiments microcrystalline η -Mn₃N₂ was prepared by controlled thermal decomposition of the ternary amide Na₂[Mn(NH₂)₄] at 500 °C. The precursor was synthesized by reacting the elements manganese and sodium with liquid ammonia at 100 °C and 100 bar in an autoclave.

Investigations into η -Mn₃N₂ with unpolarized neutrons at 11 K and 291 K and measurements of the magnetic susceptibility between 3.5 K and room temperature indicated an anti-ferromagnetic structure: $F_C mm' m'$ ($C_A mca$); $Z=4$; $\lambda=2.016$ Å; $f(\text{Mn}^{2+})$; ($a=b$; $\mu||[100]$). At 291 K: $a=4.200(1)$ Å; $c=12.129(4)$ Å. Mn(1) at 4a: $B_{\text{eq}}=3.4(7)$ Å²; $\mu=4.4(5)\mu_B$. Mn(2) at 8i: $z=0.333(1)$; $B_{\text{eq}}=1.2(4)$ Å²; $\mu=3.4(2)\mu_B$. N at 8i: $z=0.1588(6)$; $B_{\text{eq}}=1.9(3)$ Å². $R_{\text{wp}}/R_{\text{tot}}/R_{\text{mag}}=15\%/4.1\%/3.6\%$. At 11 K: $a=4.189(1)$ Å; $c=12.104(4)$ Å. Mn(1) at 4a: $B_{\text{eq}}=2.6(6)$ Å²; $\mu=4.3(5)\mu_B$. Mn(2) at 8i: $z=0.330(1)$; $B_{\text{eq}}=0.7(3)$ Å²; $\mu=3.4(2)\mu_B$. N at 8i: $z=0.1594(5)$; $B_{\text{eq}}=2.0(4)$ Å². $R_{\text{wp}}/R_{\text{tot}}/R_{\text{mag}}=12\%/3.0\%/2.4\%$.

The magnetic ordering in η -Mn₃N₂ corresponds to a collinear antiferromagnetic arrangement of spins. The exchange interaction is that of ferromagnetic ordering in planes parallel to (001) and aligned $+-+-$ along [001]. The magnetic moments in both partial manganese structures are parallel to [100].

The use of the Landau theory shows that the magnetic structure of the $F_C mm' m'$ symmetry is related to the two-dimensional irreducible corepresentation, which can be induced by the small E_g at $k=(0.5, 0.5, -0.5)$ in the first Brillouin zone of $I4/mmm$.

Zusammenfassung

Kristalle von ϑ -Mn₆N₅ und η -Mn₃N₂ wurden in Hochdruckautoklaven durch Reaktion von MnI₂ mit NaNH₂ (1:2) in Ammoniak bei 6 kbar und Temperaturen von 400 bis 450 °C bzw. 450 bis 600 °C dargestellt. Röntgenbeugung an Einkristallen und Guinier-Pulveraufnahmen zeigen für ϑ -Mn₆N₅ keine Hinweise auf eine Ordnung von Stickstoff.

Für Neutronenbeugungsuntersuchungen wurde mikrokristallines η -Mn₃N₂ durch kontrollierten thermischen Abbau des ternären Amids Na₂[Mn(NH₂)₄] bei 500 °C hergestellt. Die Ausgangssubstanz erhält man durch Reaktion der Elemente Mangan und Natrium in flüssigem Ammoniak bei 100 °C und 100 bar in einem Autoklav.

Untersuchungen an η -Mn₃N₂ mit unpolarisierten Neutronen bei 11 K und Raumtemperatur und magnetische Suszeptibilitätsmessungen zwischen 3,5 K und Raumtemperatur führen

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

zu einer antiferromagnetischen Struktur: $F_Cmm'm'$ (C_Amca); $Z=4$; $\lambda=2,016 \text{ \AA}$; $f(\text{Mn}^{2+})$; ($a=b$; $\mu \parallel [100]$).

Bei 291 K: $a=4,200(1) \text{ \AA}$; $c=12,129(4) \text{ \AA}$. Mn(1) auf 4a: $B_{\text{eq}}=3,4(7) \text{ \AA}^2$; $\mu=4,4(5)\mu_B$. Mn(2) auf 8i: $z=0,333(1)$; $B_{\text{eq}}=1,2(4) \text{ \AA}^2$; $\mu=3,4(2)\mu_B$. N auf 8i: $z=0,1588(6)$; $B_{\text{eq}}=1,9(3) \text{ \AA}^2$. $R_{\text{wp}}/R_{\text{tot}}/R_{\text{mag}}=15\%/4,1\%/3,6\%$. Bei 11 K: $a=4,189(1) \text{ \AA}$; $c=12,104(4) \text{ \AA}$. Mn(1) auf 4a: $B_{\text{eq}}=2,6(6) \text{ \AA}^2$; $\mu=4,3(5)\mu_B$. Mn(2) auf 8i: $z=0,330(1)$; $B_{\text{eq}}=0,7(3) \text{ \AA}^2$; $\mu=3,4(2)\mu_B$. N auf 8i: $z=0,1594(5)$; $B_{\text{eq}}=2,0(4) \text{ \AA}^2$. $R_{\text{wp}}/R_{\text{tot}}/R_{\text{mag}}=12\%/3,0\%/2,4\%$. Die magnetische Ordnung in $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ entspricht einer kollinearen, antiferromagnetischen Orientierung der Spins. Die Austauschwechselwirkung führt zu einer ferromagnetischen Ordnung innerhalb von Ebenen parallel (001), die entlang [001] $+-+-$ geordnet sind. Die magnetischen Momente sind auf beiden Manganteilstrukturen parallel [100] ausgerichtet.

Die Anwendung der Landau-Theorie zeigt, daß die magnetische Struktur der Symmetrie $F_Cmm'm'$ verknüpft ist mit der zweidimensionalen irreduziblen Codarstellung, die durch Induktion von E_g am Punkt Z der 1. Brillouinzone von $I4/mmm$ erhalten werden kann.

1. Einleitung

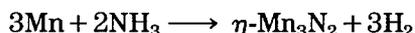
In früheren Beiträgen zur Chemie von Übergangsmetallnitriden berichteten wir über neue Synthesewege zur Kristallisation der Verbindungen $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ [1], $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ [2] und Cu_3N [3] durch chemische Transportreaktionen in Hochdruckautoklaven mit Ammoniak als Reaktionspartner und Lösungsmittel. Hier setzen wir unsere Untersuchungen am System Mn–N fort und teilen Ergebnisse der Kristallisation von $\vartheta\text{-Mn}_6\text{N}_5$ – der bisher stickstoffreichsten Phase – und der Darstellung von mikrokristallinem $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$, $\zeta\text{-Mn}_2\text{N}$ und $\epsilon\text{-Mn}_4\text{N}$ über thermischen Abbau von $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$ mit. An der Verbindung $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ diskutieren wir die mit Hilfe von Neutronenbeugungsuntersuchungen ermittelte magnetische Struktur sowie die gemessene magnetische Suszeptibilität.

2. Darstellung

Als Ausgangssubstanzen dienten: Mangan, 99,999%, Fa. Ventron, Karlsruhe; Ammoniak, 99,999%, Fa. Air Liquide, Düsseldorf; Iod, 99,99% und Natrium, p.a., beide Fa. Merck, Darmstadt; Mangandijodid, eigene Herstellung wie folgt.

Wasserfreies Mangandijodid erhält man durch Umsetzung von Mangan und Iod im Molverhältnis 1,01:1 in einem evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasrohr (Durchmesser, 18 mm; Länge, 250 mm). Die Ampulle wird so in einem Röhrenofen positioniert, daß das Ende mit den eingewogenen Substanzen im Ofenzentrum liegt, während das andere Ende aus dem Ofen herausragt. Innerhalb von zwei Tagen wird auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Dabei trennt sich das Iod vom Mangan durch Sublimation in die kalte Zone. Innerhalb eines weiteren Tages reagiert das Mangan mit Ioddampf zu flüssigem MnI_2 ab. Nach der Reaktion destilliert man das Produkt bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ in die kalte Zone. Es wird anschließend durch Sublimation im Hockvakuum (10^{-6} mbar) bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ gereinigt. Das so erhaltene MnI_2 ist schwach rosafarben.

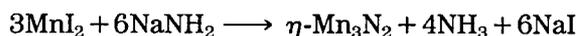
Mangan reagiert in überkritischem Ammoniak bei ungefähr 6 kbar und bei 400–600 °C im Autoklav [1] zum Mangannitrid $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$:



In Anwesenheit des Mineralisators $\text{M}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) erhält man nach mehreren Wochen kristallines $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$:



Setzt man MnI_2 und NaNH_2 im Molverhältnis 1:2,05 um, so erhält man ebenfalls zwischen 450 und 600 °C in der heißen Zone des Autoklavs kristallines $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$:

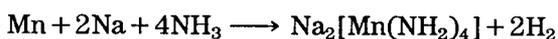


Wenig Überschuß an NaNH_2 erzeugt den Mineralisator $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$. Bei Umsetzung zwischen 400 und 450 °C erhält man jedoch die stickstoffreichere Phase $\vartheta\text{-Mn}_6\text{N}_5$:



Kristalle dieser Verbindung erhält man nach zwei Monaten Kristallisationszeit. Diese sind im Vergleich zu Kristallen von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ weich und zeigen an Bruchstellen goldenen Glanz. Röntgenographische Untersuchungen weisen auf stark gestörte Individuen mit diffusen Braggreflexen hin. Die Erhöhung der Reaktionszeit auf fünf Monate führt zu harten, spröden, an Bruchstellen silbern glänzenden Kristallen.

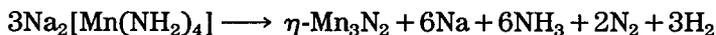
Eine Alternative zur Darstellung von mikrokristallinem $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ ist der thermische Abbau der Alkalimetalltetraamidomanganate [4]. Für Neutronenstreuexperimente erforderliche, größere Mengen sind so einfacher zu erhalten. Das thermodynamisch instabilste, noch zugängliche der Reihe ist die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$; man erhält sie durch Umsetzung von elementarem Natrium und Mangan in überschüssigem Ammoniak bei 100 °C und 100 bar in einem Edelstahlautoklav (V4A):



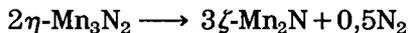
Die feinkristalline, leuchtend gelbe Substanz zersetzt sich bei Raumtemperatur und reagiert mit Spuren von Sauerstoff oder Wasser. Sie wird deshalb in einer Zweischenkelapparatur aus Glas durch Umkristallisation in flüssigem Ammoniak gereinigt. Nach dem Umfüllen der Substanz im Handschuhkasten in den einen Schenkel der Apparatur, kondensiert man Ammoniak ein. Unter Kühlung wird abgeschmolzen und $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$ bis zur Sättigung in NH_3 gelöst. Die orangegelbe Flüssigkeit dekantiert man durch eine vorgeschaltete Fritte in den zweiten Schenkel und destilliert das NH_3 durch Anlegen eines leichten Temperaturgradienten zurück. Mehrmaliges Wiederholen dieser Operation überführt die Substanz vollständig in den zweiten Schenkel. Dieser wird unter Kühlung abgeschmolzen und mit Hilfe eines Bombenrohröffners an ein Tensieudiometer angebracht.

Der thermische Abbau von $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$ ist stark kinetisch kontrolliert. Zwischen –25 und 25 °C verliert die Substanz ungefähr ein Mol NH_3 pro

Mol eingewogener Substanz. Sie ist dann rein weiß. Zwischen 60 und 90 °C wird erneut ungefähr ein mol NH₃ unter Bildung eines tiefschwarzen Produkts abgegeben. Nach Aufheizen bis 180 °C wird abgekühlt, und die Substanz in einen Silbertiegel überführt, der in einen Sublimationsfinger aus Quarzglas eingebracht wird. Nach erneutem Aufheizen auf 200 °C macht sich ein Spiegel aus elementarem Natrium bemerkbar; ab ungefähr 250 °C erkennt man im Guinierdiagramm diffuse Reflexe von η -Mn₃N₂. Tempert man die Substanz bei 500 °C, so führt dies zu guter Kristallinität:



Wird die Temperatur auf 600–650 °C erhöht, so entsteht das stickstoffärmere Nitrid ζ -Mn₂N:



Oberhalb dieser Temperatur bildet sich ϵ -Mn₄N. Es ist in Spuren durch seine spontane Magnetisierbarkeit erkennbar.

3. Experimentelle Einzelheiten

Von ϑ -Mn₆N₅ wurden Guinier- und Präzessionsaufnahmen (Cu K α ₁, Silizium-Standard bzw. Mo K α) angefertigt. An die 100 unterschiedliche Kristalle von ϑ -Mn₆N₅ in Grössen von 1/100 bis 1/10 mm Durchmesser wurden ohne Erfolg auf Überstrukturreflexe einer geordneten NaCl-Typ Varianten untersucht.

η -Mn₃N₂ wurde am Pulverdiffraktometer TAS 1 am Kernreaktor in Risø, Dänemark bei 11 und 291 K mit Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 2,016$ Å vermessen. Die Probe bestand aus ungefähr 8 g mikrokristalliner Substanz, die sich in einer zylindrischen Küvette aus Aluminium befand. Vor und nach der Messung wurden Guinieraufnahmen bei Raumtemperatur bzw. bei 9 K angefertigt. An einem Teil der Substanz wurde die magnetische Suszeptibilität im Temperaturbereich von 3,5 bis 298 K nach der Faradaymethode bestimmt. Zum Vergleich und zur Detektion von Verunreinigungen wurde die magnetische Suszeptibilität von einer ammonothermal hergestellten Probe gemessen. Dabei handelte es sich um einen zerpulverten großen Kristall.

4. Ergebnisse

4.1. Auswertung röntgenographischer Untersuchungen und der Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die stickstoffreichste Phase des Systems Mn–N ϑ -Mn₆N₅ wurde von Lihl *et al.* durch Reaktion eines Manganamalgams mit NH₃–H₂ erstmalig dargestellt [5]. Die Autoren fanden in Abhängigkeit von Reaktionsparametern eine Phasenbreite, die sich in der Variation der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt bemerkbar macht. Die Gitterparameter der ammono-

thermal hergestellten Proben betragen stets im Rahmen der Standardabweichung $a=2,983(2)$ Å und $c=4,138(3)$ Å in $I4/mmm$. Dies entspricht nach den Daten aus Lit. 5 der Zusammensetzung $Mn_6N_{4,98}$ ($MnN_{0,83}$). Alle von uns untersuchten Kristalle waren stets c/a verzwillingt. Kristalle aus Ansätzen mit Reaktionszeiten kleiner als fünf Monate waren im Kristallaufbau schwer geschädigt, so daß die Braggreflexe im Beugungsdiagramm sehr diffus waren. Die Oberfläche dieser Kristalle ließ sich mit einer Stahlnadel eindrücken und Bruchstellen zeigten goldenen Glanz. Nach Verlängern der Temperzeit im Autoklav auf fünf Monate waren die so erhaltenen Kristalle hart und spröde. An der Oberfläche zeigten sie silbrigen, metallischen Glanz. Kristalle dieser Chargen zeigten scharfe Braggreflexe im Beugungsdiagramm. Sie waren aber ebenso systematisch c/a verzwillingt. Auf keiner Präzessionsaufnahme und auf keiner Guinieraufnahme waren Überstrukturreflexe erkennbar.

Die Auswertung einer Guinieraufnahme von mikrokristallinem η - Mn_3N_2 gab für die Gitterparameter $a=2,974(1)$ Å und $c=12,128(5)$ Å in $I4/mmm$. Dies entspricht der Zusammensetzung Mn_3N_2 [1, 5]. Die gute Kristallinität und Homogenität der Proben zeigt sich darin, daß die stärksten Überstrukturreflexe bereits auf Guinieraufnahmen sichtbar werden.

Für die Phase ζ - Mn_2N erhält man aus den Pulveraufnahmen, da keine Überstrukturreflexe sichtbar waren, die pseudo-hexagonale Metrik $a_H=2,824(1)$ Å und $c_H=4,532(2)$ Å. Transformiert man die Werte in die aus Neutronenbeugungsdaten bekannte Elementarzelle [6] in der Raumgruppe $Pbcn$, so erhält man $a=4,532(2)$ Å; $b=5,650(3)$ Å und $c=4,892(3)$ Å. Die Gitterparameter entsprechen der Zusammensetzung $Mn_2N_{0,98}$.

Abbildung 1 zeigt die gemessenen Molsuszeptibilitäten χ_{mol} von η - Mn_3N_2 zwischen 3,5 und 298 K in c.g.s.-Einheiten. Die Messungen an der durch thermischen Abbau dargestellten Substanz weisen beim Vergleich zur ammonothermal hergestellten Substanz auf eine geringe paramagnetische Verunreinigung in der Probe hin. Bei Raumtemperatur erhält man für die Molsuszeptibilität den Wert von $592 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Für die stickstoffärmere Zusammensetzung $Mn_3N_{1,95}$ berichtet Brisi [7] einen Wert von $784 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

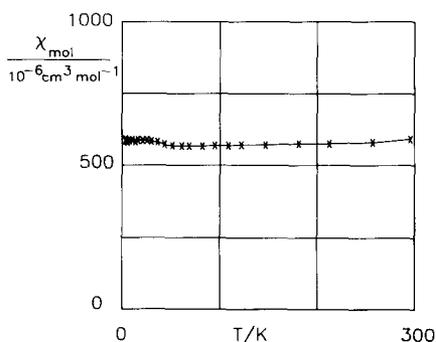


Abb. 1. Molsuszeptibilität von η - Mn_3N_2 im Temperaturbereich von 3 K bis 298 K.

4.2. Magnetische Struktur von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$: Symmetrieanalyse und Strukturlösung

Die Neutronenbeugungsdiagramme von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ zeigen sowohl bei 11 K als auch bei 291 K starke Überstrukturreflexe. Abbildung 2 gibt das Diagramm bei 291 K wieder. Die zusätzlichen Reflexe sind mit der tetragonal primitiven Metrik der Gitterparameter der innenzentrierten tetragonalen kristallographischen Zelle indizierbar. Tabelle 1 enthält die verfeinerten Gitterparameter von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ in der Aufstellung $F4/mmm$. Zum Vergleich sind

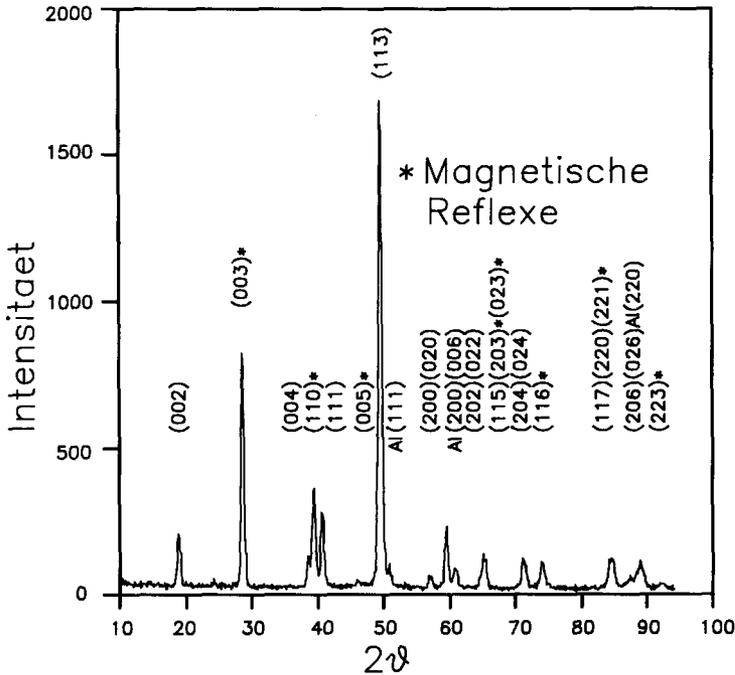


Abb. 2. Neutronenbeugungsmessung von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ bei 291 K und $\lambda = 2,016 \text{ \AA}$; Indizierung in $F4/mmm$.

TABELLE 1

Gitterparameter von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur aus Neutronenbeugungsdaten und röntgenographischen Daten

a (Å)	b (Å)	c (Å)	T (K)	Bemerkung
4,189(1)	—	12,104(4)	11	$a=b$
4,183(3)	4,193(2)	12,104(4)		
4,200(1)	—	12,129(4)	291	$a=b$
4,196(4)	4,204(3)	12,129(4)		
4,200(1)	—	12,129(4)	291	$a=b$; Einkristall [1]
4,206(1)	—	12,128(5)	291	Guinierdaten

Guinier- und Einkristalldaten [1] aufgeführt. Die Neutronendaten bei Raumtemperatur sind im Rahmen der Standardabweichung den Röntgendaten äquivalent. Bei 11 K erhält man kleinere Gitterparameter entsprechend positiver Komponenten des anisotropen Ausdehnungstensors. Zum Test auf Magnetostriktion wurde auch orthorhombisch verfeinert.

Die Suszeptibilitätsdaten und die magnetischen, kommensurablen Reflexe im Beugungsdiagramm lassen sich als das Ergebnis der Wechselwirkung der Neutronen mit einer geordneten antiferromagnetischen Struktur interpretieren. Die magnetische Elementarzelle besitzt das doppelte Volumen der kristallographischen Zelle. In der magnetischen Elementarzelle befinden sich sechs Manganatome, die Träger eines magnetischen Moments sein können. Es lassen sich unter Berücksichtigung ausschließlich isotroper Austauschwechselwirkung zehn kollineare, antiferromagnetische Modelle erzeugen. Da jeweils zwei Atome über eine Antitranslation $(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$ bezüglich I ($(\mathbf{a} + \mathbf{c})/2$ bezüglich F) gekoppelt sind und mit der Restriktion, daß zwei kristallographisch äquivalente Atome magnetische Momente gleichen Betrags tragen, verringert sich die Anzahl auf drei Modelle:

(1)	(2)	(3)	z	Sy.
–	+	–	0,84	μ_6
–	–	+	0,66	μ_5
–	–	–	0,50	μ_4
+	–	+	0,33	μ_3
+	+	–	0,16	μ_2
+	+	+	0	μ_1

Modell (2) und (3) erlauben zentrosymmetrische Lösungen, d.h. daß die magnetischen Momente auf Atomen, die über ein Zentrum verknüpft sind, in Richtung und Betrag gleich sind. Zur Charakterisierung der magnetischen Struktur bedarf es der Angabe von Richtung und Betrag des Moments auf Mn(1) und Mn(2) und in azentrischer Lösung zusätzlich der Richtung auf Mn(3), inversionssymmetrisch zu Mn(2): μ_1 , μ_2 und μ_3 . Mit Hilfe einer Gruppe–Untergruppe Analyse [8] lassen sich mögliche Modelle und ihre Symmetrie generieren. Die Tabelle 2 enthält Modelle für die gilt

$$\mu_1 \neq 0 \quad |\mu_2| = |\mu_3|$$

Die verwendeten Symmetriesymbole zur Kennzeichnung der Shubnikov-Gruppen entsprechen der Notation von Opechowski [9]. Die Richtung der magnetischen Momente bezieht sich auf eine flächenzentrierte Aufstellung der Zelle.

Nach Halpern und Johnson [10] gilt für das Quadrat des Strukturformfaktors F_{hkl} bei Streuung unpolarisierter Neutronen die Beziehung:

$$(F_{hkl})^2 = (S_{hkl})^2 + (J_{hkl})^2 \quad \text{mit}$$

$$(J_{hkl})^2 = |\mathbf{P}_{hkl}|^2 - |\mathbf{e}_{hkl} \cdot \mathbf{P}_{hkl}|^2$$

TABELLE 2

Modelle magnetischer Strukturen für die Restriktionen $\mu_1 \neq 0$; $|\mu_2| = |\mu_3|$ und ihre Symmetrie in der Notation von Opechowski [9]; die Richtung μ bezieht sich auf eine tetragonal flächenzentrierte Aufstellung (tF)

Kristallsystem	Shubnikov-Gruppe	Restriktion an μ_1, μ_2, μ_3	Richtung von μ bezüglich tF	Modell
Tetragonal	$I_P 4/m m' m'$	$\mu_1, \mu_2 \parallel 4$	[001]	2, 3
	$I_P 4 m' m'$	$\mu_1, \mu_2, \mu_3 \parallel 4$	[001]	1
Orthorhombisch	$F_C m m' m'$	$\mu_1, \mu_2 \perp m$	[100]	2, 3
	$I_P m' m' m$	$\mu_1, \mu_2 \perp m$	[110]	2, 3
	$F_C m m' 2'$	$\mu_1, \mu_2, \mu_3 \perp m$	[100]	1
	$I_P m m' 2'$	$\mu_1, \mu_2, \mu_3 \perp m$	[110]	1
Monoklin	$C_P 2' / m'$	$\mu_1, \mu_2 \parallel m'$	[uw0] [uww] [u0w]	2, 3
	$C_P m'$	$\mu_1, \mu_2, \mu_3 \parallel m'$	[uw0] [uww] [u0w]	1, 2, 3
Triklin	$P_{2s} \bar{1}$	—	[uww]	2, 3
	$P_{2s} 1$	—	[uww]	1, 2, 3

$(S_{hkl})^2$ ist der Kernbeitrag und $(J_{hkl})^2$ der magnetische Beitrag zur Streuung. P_{hkl} ist der 6-komponentige, magnetische Strukturfaktor und e_{hkl} ist ein Einheitsvektor in Richtung von

$$d_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$$

In F -Aufstellung sind Verschiebungen vom Typ $(a+b)/2$ Translationen und $(a+c)/2$ bzw. $(b+c)/2$ Antitranslationen. Die Kernbeiträge und magnetischen Beiträge sind damit bis auf eine Überlappung infolge endlicher Halbwertsbreite separiert.

$$(F_{hkl})^2 = (S_{hkl})^2 \begin{cases} h+k=2n \\ k+l=2n \\ h+l=2n \end{cases} \quad (F_{hkl})^2 = (J_{hkl})^2 \begin{cases} h+k=2n \\ k+l=2n+1 \\ h+l=2n+1 \end{cases}$$

Magnetische Strukturen mit tetragonalem oder orthorhombischem Schwarz-Weiß Gitter vom Typ I_P der Tabelle 2 sind nicht mit dem gemessenen Intensitätsprofil vereinbar. Die stärksten magnetischen Reflexe sind (003) und (110); dies steht im Widerspruch zu $(F_{00l})^2 = (J_{00l})^2 = 0$ für $l = 2n + 1$ bzw. $(F_{hh0})^2 = (J_{hh0})^2 = 0$. Niedrigsymmetrische Lösungen qualitativ abzuschätzen, ist schwierig. Modell 3 läßt sich qualitativ von Modell 1 und 2 für orthorhombische Symmetrie in $F_C m m' m'$ bzw. $F_C m m' 2'$ unterscheiden. P_{hkl} ohne Berücksichtigung des Temperaturfaktors lautet für Modell 2 und 3 in Näherung mit Referenzatom Mn(2) auf $z = 1/3$

$$P_{hkl} = \text{Const.} \times \{K_x(1) \times 4 - K_x(2) \times 4\} \times e_x \quad (hkl) \quad l \neq 3n$$

$$P_{hkl} = \text{Const.} \times \{K_x(1) \times 4 + K_x(2) \times 8\} \times e_x \quad (hkl) \quad l = 3n$$

Für die azentrische Lösung gilt in Näherung

$$P_{hkl} = \text{Const.} \times \{K_x(1) \times 4\} \times e_x + i\{K_x(2) \times 7\} \times e_x \quad (hkl) \ l \neq 3n$$

$$P_{hkl} = \text{Const.} \times \{K_x(1) \times 4\} \times e_x + i\{K_x(2) \times 0\} \times e_x \quad (hkl) \ l = 3n$$

Unter der Annahme von $|K_x(1)| \approx |K_x(2)|$ wird $|P_{hkl}|$ in Modell 3 für Reflexe (hkl) mit $l \neq 3n$ klein bzw. für (hkl) mit $l = 3n$ groß; dies gilt umgekehrt für Modell 2. $|P_{hkl}|$ in Modell 1 ($K_x(1) > 0$ oder < 0) ist stets groß für Reflexe vom Typ (hkl) mit $l \neq 3n$ und klein für (hkl) mit $l = 3n$. Ein qualitativer Vergleich mit dem gemessenen Beugungsdiagramm favorisiert Modell 3 in $F_C mm'm'$.

4.3. Magnetische Struktur von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$: Datenreduktion und Verfeinerung

Die Verfeinerung des Modells 3 wurde mit einem Programm von Rietveld und Hewat [11, 12] in der Version ILL 1989 durchgeführt. Die beobachteten Intensitäten I_{beo} erhält man durch Abzug der Untergrundintensität, approximiert durch lineare Interpolation zwischen ausgesuchten Stützstellen. Von der Verfeinerung des Profils wurden Regionen des Diagramms ausgeschlossen, die mit den Al-Reflexen (111), (200) und (220) des Küvettenmaterials überlappen sowie angeschnittene Reflexe am Anfang und Ende. Neben zwei magnetischen Reflexen betrifft dies nur Kernpeaks. Die Kernstretlänge ist von Lit. 13 und die magnetischen Formfaktoren für Mn^{2+} sind aus Lit. 14 übernommen worden. Tabelle 3 enthält alle wichtigen Daten der Messung bei 11 und 291 K.

Als Startwerte des Modells 3 der Symmetrie $F_C mm'm'$ wurden die kristallographischen Parameter der Röntgenstrukturanalyse und magnetische Momente von $3 \mu_B$ verwendet. Nach Anpassung von Skalierung, Halbwertsbreite, Nullpunktverschiebung und Gitterparametern wurden die Atomparameter verfeinert. Innerhalb weniger Zyklen konvergiert das Modell. In Tabelle 4 sind die Atomparameter und in den Tabellen 5 und 6 zum Vergleich die integralen Intensitäten I_{beo} und I_{ber} sowie die Differenz zwischen beiden und die geschätzte Standardabweichung angegeben. Die Abb. 3 zeigt das berechnete Profil und die Differenzkurve zwischen $I_{\text{ber}}(\vartheta)$ und $I_{\text{beo}}(\vartheta)$ für die Messung bei Raumtemperatur. Als Test auf ein lokales Minimum wurden die Startparameter variiert. Alle speziellen Modelle der Tabelle 2 wurden durchgerechnet. Keines zeigt stabile Konvergenz und die besten R_{wp} sind grösser als 40%. Um monokline Lösungen zu verfeinern, müssen die Zellparameter fixiert werden, da zu viele Reflexe am selben Braggort liegen. Die magnetischen Momente konvergieren in das Modell 3, sofern dies nach den Restriktionen möglich ist. Der Fehler in der Ausrichtung der Momente kann als ein Raumwinkel von ca. 10° um [100] abgeschätzt werden. Triklone Lösungen sind nicht zu verfeinern, da zu viele Reflexe am gleichen Braggort liegen. Den grössten Unterschied zwischen I_{beo} und I_{ber} zeigen die Reflexe (110), (111) und (116) bei 11 K sowie (110) und (116) bei 291 K. Diese liegen teilweise ausserhalb 3σ . Tests auf Asymmetrie der Gausspeaks und auf bevorzugte Orientierung zeigen als Ursache dieses Befundes keine Signifikanz.

TABELLE 3

Meßtechnische und kristallographische Daten für die Neutronenbeugungsmessungen bei 11 K und 291 K

	291 K	11 K
2 θ -Bereich (Grad)	9,00–94,10	9,00–85,40
Schrittweite (Grad)	0,10	0,10
Anzahl der Stützpunkte	851	764
Untergrundstützpunkte in 2 θ (Grad)	11,00, 16,00, 21,00 25,00, 30,00, 35,00 45,00, 55,00, 63,00 68,00, 75,00, 80,00 86,00, 90,00, 94,00	11,00, 16,00, 21,00 25,00, 30,00, 35,00 45,00, 55,00, 63,00 68,00, 75,00, 80,00
Ausgeschlossene Regionen in 2 θ (Grad)	9,00–12,06 46,00–54,00 58,50–63,00 86,00–90,00	9,00–12,06 46,00–54,00 58,50–63,00 82,00–85,00
Ausgeschlossene Reflexe (<i>h k l</i>)	0 0 1 ^a 0 2 2 0 0 5 ^a 2 0 2 1 1 3 2 0 6 0 0 6 0 2 6	0 0 1 ^a 0 2 2 0 0 5 ^a 2 0 2 1 1 3 0 0 8 0 0 6
<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	4,200(1)	4,189(1)
<i>c</i> (Å)	12,129(4)	12,104(4)
Wellenlänge λ (Å)	2,016	2,016
Halbwertsbreitensparameter (Grad ²)		
<i>U</i>	0,7599	0,3789
<i>V</i>	–0,2244	–0,0219
<i>W</i>	0,3169	0,2802
Nullpunktverschiebung <i>Z</i> in 2 θ (Grad)	–0,147	–0,173
<i>b</i> _{Mn} , <i>b</i> _N (10 ^{–12} cm)	–0,373, 0,963	–0,373, 0,963
Magnetischer Formfaktor	<i>f</i> (Mn ²⁺)	<i>f</i> (Mn ²⁺)
Anzahl <i>M</i> verfeinerter Stützpunkte	287	209
Anzahl <i>N</i> der Variablen	14	14
Art der Variablen	<i>Z</i> , <i>a</i> , <i>c</i> , <i>U</i> , <i>V</i> , <i>W</i> , <i>z</i> _{Mn(2)} , <i>z</i> _N , <i>B</i> _{Mn(1)} , <i>B</i> _{Mn(2)} , <i>B</i> _N , <i>K</i> _{x(1)} , <i>K</i> _{x(2)}	
Verhältnis von <i>M/N</i>	20,5	14,9
<i>R</i> _p / <i>R</i> _{wp} / <i>R</i> _{wp} (statistisch erwartet) (%)	21,9/15,0/15,2	15,5/12,0/6,8
<i>R</i> _{tot} / <i>R</i> _{mag} / <i>R</i> _{kern} (%)	4,1/3,6/5,0	3,0/2,4/4,0

^aMagnetische Reflexe.

Kleine Abweichungen von [100] als Ausrichtung der Momente sind sowohl wegen der meßtechnischen Auflösung des verwendeten Diffraktometers als auch wegen des systematischen Informationsverlustes in der Pulverdiffraktometrie nicht vollkommen auszuschließen.

Analysiert man die Atomparameter der Tabelle 4, so fallen die hohen isotropen *B*_{eq}-Werte für Neutronendaten auf. Sie sind um den Faktor 5 größer als die *B*_{eq}-Werte aus Röntgendaten. Erstens sind Temperaturfaktoren aus Neutronenbeugungen üblicherweise kleiner als diejenigen aus Röntgendaten.

TABELLE 4

Atomparameter von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ bei 291 K und 11 K für $f(\text{Mn}^{2+})$

Atom	Wy. Pos. ^a	z	B_{eq} (\AA^2)	$K_x(\mu_B)^b$	T (K)
Mn(1)	4a	0	2,6(6)	4,3(5)	11
		0	3,4(7)	4,4(5)	291
		0	0,531(9)	—	291 ^c
Mn(2)	8i	0,330(1)	0,7(3)	3,4(2)	11
		0,333(1)	1,2(4)	3,4(2)	291
		0,3334(1)	0,327(4)	—	291 ^c
N	8i	0,1594(5)	2,0(4)	—	11
		0,1588(6)	1,9(3)	—	291
		0,1593(3)	0,38(4)	—	291 ^c

^aWyckoff-Position in $F_Cmm'm'$, in $I4/mmm$: 2a, 4e.^bKomponente des mag. Moments in μ_B .^cEinkristalldaten [1].

TABELLE 5

Berechnete und beobachtete, integrale Intensitäten der Neutronenbeugungsmessung bei 11 K

$h\ k\ l$	2ϑ	I_{Kern}	I_{mag}	I_{tot}	I_{beo}	Δ	$\sigma(I_{\text{tot}})$
0 0 2	19,18	4040	0	4040	4134	94	78
0 0 3	28,94	0	18630	18630	18652	22	144
0 0 4	38,92	2679	0	2679	2771	92	63
1 1 0	39,79	0	7629	7629	8065	436	95
1 1 1	41,02	6376	0	6376	6711	335	92
1 1 2	44,53	0	14	14	20	6	48
1 1 4	56,88	0	51	51	0	-51	0
0 2 0	57,54	429	0	429	481	52	25
2 0 0	57,54	429	0	429	481	52	25
0 2 1	58,48	0	10	10	84	74	26
2 0 1	58,48	0	0	0	2	2	1
1 1 5	65,07	1083	0	1083	1151	68	44
2 0 3	65,68	0	553	553	562	9	11
0 2 3	65,68	0	2604	2604	2646	42	54
0 0 7	71,32	0	10	10	0	-9	0
0 2 4	71,65	1512	0	1512	1480	-31	37
2 0 4	71,65	1512	0	1512	1480	-31	37
1 1 6	74,40	0	2569	2569	2445	123	74
0 2 5	79,05	0	2	2	0	-1	0
2 0 5	79,05	0	1	1	0	0	0

Zweitens haben die Röntgendaten der Einkristallmessung eine höhere Signifikanz, da es sich um hochwinkelverfeinerte Daten handelt ($\sin(\vartheta)/\lambda$ bis 1,36). Drittens erwartet man physikalisch B_{eq} -Werte wie sie den Röntgendaten entsprechen. Tabelle 7 zeigt die Korrelation zwischen B_{eq} und dem Formfaktor in Abhängigkeit von der Ladung q von Mangan. Kleinere Ladungen erzeugen

TABELLE 6

Berechnete und beobachtete, integrale Intensitäten der Neutronenbeugungsmessung bei 291 K

$h k l$	2θ	I_{Kern}	I_{mag}	I_{tot}	I_{beo}	Δ	$\sigma(I_{\text{tot}})$
0 0 2	19,14	1061	0	1061	1110	49	41
0 0 3	28,87	0	4741	4741	4744	3	72
0 0 4	38,83	655	0	655	643	-12	30
1 1 0	39,68	0	1911	1911	2012	101	47
1 1 1	40,90	1701	0	1701	1729	28	46
1 1 2	44,41	0	12	12	50	38	22
1 1 4	56,73	0	5	5	0	-5	0
0 2 0	57,37	126	0	126	115	-11	12
2 0 0	57,37	126	0	126	115	-11	12
0 2 1	58,30	0	2	2	2	0	10
2 0 1	58,30	0	0	0	0	0	0
1 1 5	64,89	214	0	214	226	12	19
2 0 3	65,49	0	132	132	141	9	5
0 2 3	65,49	0	620	620	664	44	26
0 0 7	71,14	0	0	0	16	16	9
0 2 4	71,44	372	0	372	420	48	19
2 0 4	71,44	372	0	372	420	48	19
1 1 6	74,19	0	604	604	528	75	36
2 0 5	78,82	0	0	0	0	0	0
0 2 5	78,82	0	0	0	0	0	0
0 0 8	83,34	2	0	2	0	-1	0
1 1 7	84,68	892	0	892	935	43	36
2 2 0	85,50	121	0	121	97	23	14
2 2 1	86,29	0	0	0	0	0	0
2 2 3	92,63	0	146	146	144	-1	27

physikalisch bessere B_{eq} -Werte. Die magnetischen Momente werden dann systematisch etwas größer, bleiben aber innerhalb der Standardabweichung. Die beste Anpassung für Mn(1) ergibt sich mit einem Formfaktor entsprechend der Streuung eines fast ungeladenen Mangan und für Mn(2) mit einem Formfaktor nahe an Mn^+ .

4.4. Landau Theorie

Die Landau Theorie [15] erlaubt die Analyse eines Symmetriebruchs beim Durchlaufen eines kontinuierlichen Phasenübergangs von der paramagnetischen Phase der Symmetrie $I4/mmm1'$ zu einer Untergruppe mit antiferromagnetischer Ordnung der Spins. Hier ist besonders von Interesse, ob die gefundene Lösung in $F_cmm'm'$ oder ob monokline Modelle mit geringen Verrückungen magnetischer Momente mit dem Modell eines kontinuierlichen Phasenübergangs erreichbar sind.

Die gruppentheoretische Formulierung der Landau Theorie auf ein magnetisches System angewandt findet man in Lit. 16. Die dort aufgelisteten Kriterien sind notwendig, damit das thermodynamische Potential $\Phi(p, T, \eta)$ durch Variation des Ordnungsparameters η zu einem Minimum führt:

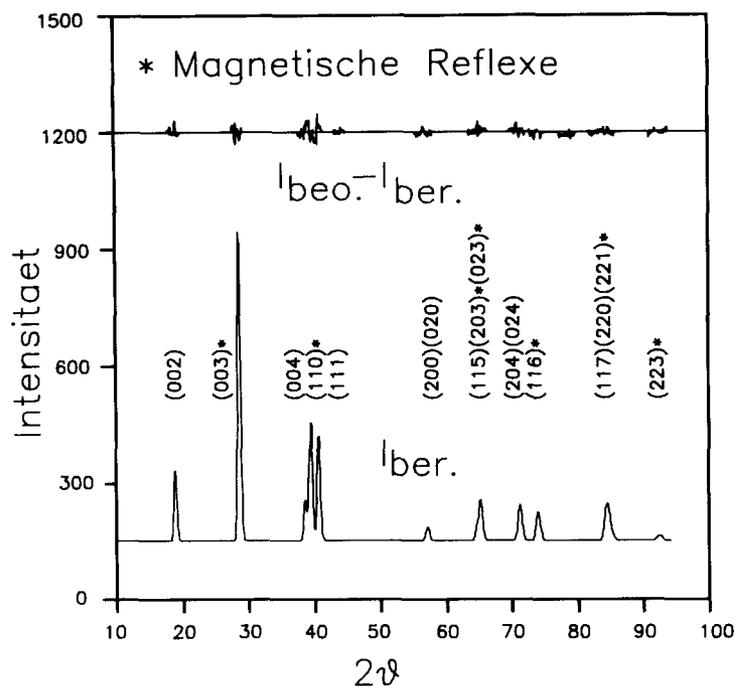


Abb. 3. Berechnetes Neutronenbeugungs- und Differenzdiagramm von η - Mn_3N_2 bei 291 K und $\lambda = 2,016 \text{ \AA}$; Indizierung in $F4/mmm$.

TABELLE 7

Atomparameter von η - Mn_3N_2 in Abhängigkeit vom Formfaktor für Mn^{q+} bei 291 K

Atom	Wy. Pos. ^a	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$	$K_x (\mu_B)^b$	f
Mn(1)	4a	0	0,5(6)	4,8(5)	Mn
		0	1,8(6)	4,5(5)	Mn^+
		0	3,4(7)	4,4(5)	Mn^{2+}
		0	4,4(7)	4,3(5)	Mn^{3+}
Mn(2)	8i	0,333(1)	-1,0(3)	3,8(3)	Mn
		0,333(1)	0,0(3)	3,5(3)	Mn^+
		0,333(1)	1,2(4)	3,4(2)	Mn^{2+}
		0,333(1)	2,0(4)	3,3(2)	Mn^{3+}
N	8i	0,1596(5)	1,0(3)	-	Mn
		0,1593(5)	1,5(3)	-	Mn^+
		0,1587(6)	1,9(3)	-	Mn^{2+}
		0,1586(5)	2,2(3)	-	Mn^{3+}

^aWyckoff-Position in $F_Cmm'm'$, in $I4/mmm$: 2a, 4e.

^bKomponente des mag. Moments in μ_B .

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + a_2(p, T)\eta^2 + a_4(p, T)\eta^4 \dots$$

Der Ordnungsparameter η besitzt das Transformationsverhalten einer irreduziblen Codarstellung von $I4/mmm1'$. Zur Kennzeichnung der Codarstellung reicht die Angabe der jeweiligen Kleinen Darstellung der unitären Untergruppe $I4/mmm$, weil diese aus den Kleinen Darstellungen induziert werden können [17]. Diese sind eindeutig durch Angabe des reduzierten Wellenvektors k und des Mullikensymbols gekennzeichnet.

Die magnetischen Überstrukturreflexe von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ entsprechen dem k -Vektor zum Punkt Z (0,5 0,5 -0,5) in der 1. Brillouinzone von $I4/mmm$. Nur Codarstellungen am Punkt Z können die gruppentheoretischen Bedingungen erfüllen. Alle 10 Kleinen Darstellungen an diesem Punkt erfüllen diese. Da der Stern am Punkt Z zum Wellenvektor k nur einen Wellenvektor enthält, sind die Kleinen Darstellungen identisch mit den induzierten Darstellungen von $I4/mmm$. Die acht Darstellungen vom Typ A und B spannen somit einen eindimensionalen und die zwei Darstellungen vom Typ E einen zweidimensionalen Ordnungsparameterraum auf. Die eindimensionalen Darstellungen besitzen nur eine stabile Tieftemperaturphase für die am Minimum η_0 gilt

$$\eta_0 = \pm (-2a_2/4a_4)^{0,5}$$

Die zweidimensionalen Darstellungen E besitzen Minima entlang der Richtung $(\eta_1, 0)$ und (η_1, η_1) des OP-Raums. Die allgemeine Richtung $[uv]$ enthält kein Minimum. Das Minimum in Richtung [10] erzeugt die Shubnikov-Gruppe $F_Cmm'm'$ und die Richtung [11] die Gruppe $I_Pm'm'm$. Die Richtung $[w]$ würde zu C_P2'/m' führen. Tabelle 8 gibt alle Zuordnungen der Symmetriegruppen zu den Kleinen Darstellungen am Punkt Z wieder.

Die Komponenten der magnetischen Momente μ_1 , μ_2 und μ_3 spannen die Basis einer neundimensionalen Darstellung auf, die sich transformiert wie $A_{2g} + E_g$ (Punktlage 2a) und $A_{2g} + A_{1u} + E_g + E_u$ (Punktlage 4e). Nur die Darstellung A_{2g} und E_g konservieren die Komponenten auf beiden Punktlagen. Die invarianten magnetischen Strukturen zu diesen Darstellungen erhält man mit Hilfe gruppentheoretischer Projektortechnik. Die Ergebnisse enthält Tabelle 9. Die obige Konstruktion magnetischer Modelle entspricht im Prinzip

TABELLE 8

Shubnikov-Gruppen am Punkt Z der 1. Brillouinzone, in der das Potential minimiert werden kann^a

A_{1g}	I_P4/mmm	P_14/mmm	B_{1u}	$I_P4'/m'm'm$	P_14_2/nmm
A_{2g}	$I_P4/mm'm'$	P_14/mnc	B_{2u}	$I_P4'/m'mm'$	P_14_2/nmc
B_{1g}	I_P4'/mmm'	P_14_2/mmc	E_g	$I_Pm'm'm$	P_1nmn
B_{2g}	$I_P4'/mm'm$	P_14_2/nmm		$F_Cmm'm'$	$C_A'mca$
A_{1u}	$I_P4/m'm'm'$	P_14/nnc	E_u	$I_Pm'mm$	P_1mmm
A_{2u}	$I_P4/m'mm$	P_14/nmm		$F_Cm'mm$	$C_A'mcm$

^aMulliken-Symbol der Kleinen Darstellung; Shubnikov-Gruppe in Opechowski-Notation; Shubnikov-Gruppe in Belov-Notation.

TABELLE 9

Invariante Spinstrukturen am Punkt Z der 1. Brillouinzone

A_{2g}	$I_4/mmm'm'$	$a=297$	$4/mmm'm'$	[001]
		$b=297$	$4m'm'$	$\pm[001]$
		$c=1213$		
E_g	$I_4m'm'm$	$a=297$	$m'm'm$	[001]
		$b=1213$	$m'm'2$	$\pm[001]$
		$c=297$		
	$F_Cmm'm'$	$a=420$	$mm'm'$	[100]
		$b=420$	$2m'm'$	$\pm[100]$
		$c=1213$		

der von Bertaut [18] beschriebenen Methode, magnetische Strukturen mit Hilfe der Darstellungstheorie zu erzeugen und zu kennzeichnen. Der Test auf die Forderungen der Landau-Theorie läßt sich einfach anhängen, da der mathematische Formalismus bei beiden dem Apparat der Darstellungstheorie entspricht.

Die Ergebnisse der Anwendung der Landau-Theorie zeigen, daß die magnetische Struktur von η - Mn_3N_2 mit einem kontinuierlichen Phasenübergang von $I4/mmm1'$ nach $F_Cmm'm'$ verträglich ist. Monokline, trikline oder azentrische Lösungen sind von $I4/mmm1'$ aus nicht zu erreichen.

5. Diskussion

Die von Lihl *et al.* dargestellte Phase ϑ - Mn_6N_5 [5] ist ebenso wie η - Mn_3N_2 [1] ammonothermal zugänglich. Während die von Lihl *et al.* dargestellten Präparate Phasenbreite zeigten, erhält man bei Umsetzung im Autoklav stets eine Zusammensetzung entsprechend $Mn_6N_{4,98}$ bzw. Mn_3N_2 .

Sowohl die ammonothermal als auch die durch thermischen Abbau hergestellten Präparate von η - Mn_3N_2 sind gut kristallin, so daß die drei stärksten Überstrukturreflexe (2–3% Intensität skaliert auf das Intensitätsmaximum) im Guinierdiagramm erkennbar sind. Dagegen findet man bei ϑ - Mn_6N_5 weder in Guinieraufnahmen noch in Präzessionsaufnahmen Hinweise auf eine Überstruktur infolge Ordnung des Stickstoffs in der Manganteilstruktur. Diese wären hier notwendiges Kriterium einer Ordnung, da wegen des geringen Elementarzellvolumens eine zellgleiche Ordnungsvariante nicht möglich ist. Da bisher alle Kristalle systematisch c/a verzwillingt waren, haben wir auf weitere Einkristalluntersuchungen verzichtet. Ob ϑ - Mn_6N_5 statistisch ungeordnet, naheordnet oder doch geordnet ist, läßt sich mit Hilfe der Neutronenbeugung besser untersuchen. Stickstoff ist dann das stärkste Streuzentrum.

Die Phase ζ - Mn_2N konnte bisher nicht im Autoklav kristallisiert werden. Der thermische Abbau des ternären Amids $Na_2[Mn(NH_2)_4]$ bietet hier einen alternativen Weg zur Darstellung mikrokristallinen Materials. Überstruktur-

reflexe einer Stickstoffordnung (2–3% Intensität skaliert auf das Intensitätsmaximum) konnten an Guinieraufnahmen nicht beobachtet werden.

Die Zersetzungstemperaturen der binären Phasen $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ und $\zeta\text{-Mn}_2\text{N}$ zeigen eine starke Abhängigkeit von der Art der Darstellung. Das in der Literatur berichtete Phasendiagramm [19, 20] beruht auf Daten von Proben, die durch Umsetzung pulverförmiger Metalle oder von Amalgam mit N_2 , NH_3 oder $\text{NH}_3\text{-H}_2$ gewonnen wurden. Danach findet man für $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ bei abnehmender Phasenbreite mit steigender Temperatur eine Zersetzungstemperatur von ungefähr 710 °C. Frühere DTA-Untersuchungen an Kristallen dieser Verbindung zeigten eine Zersetzung bei 1150 °C. Beim thermischen Abbau findet man Zersetzung schon bei 600 °C zum $\zeta\text{-Mn}_2\text{N}$. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich eine Folge von Homogenität und Korngrenzen.

Abbildung 4 zeigt die magnetische Elementarzelle von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ in der Aufstellung $F_Cmm'm'$. Die magnetische Struktur bei 11 K und bei Raumtemperatur ist eine kollineare, antiferromagnetische Ordnungsvariante. Die magnetischen Momente auf Mn(1) und Mn(2) betragen, $4,4(5)\mu_B$ und $3,4(2)\mu_B$. Die Momente sind in Ebenen parallel (001) ferromagnetisch gekoppelt. Diese Ebenen sind längs [001] alternativ $+-+--$ antiferromagnetisch verknüpft. Die magnetischen Momente sind parallel [100] ausgerichtet.

Ursache der Momente sind wahrscheinlich im wesentlichen Spinnomente, da im allgemeinen die Bahndrehimpulsbeiträge von 3d-Elementen gering sind. Als Ursache der Kopplung läßt sich eine direkte Austauschwechselwirkung diskutieren, da die Mn–Mn-Abstände die Überlappung der 3d-Wellenfunktionen erlauben. Manganatome im Abstand von 2,974 Å sind ferromagnetisch gekoppelt, während die Manganatome im etwas geringeren Abstand von 2,916 Å antiferromagnetisch koppeln. Der kritische Abstand, bei dem es zum Wechsel des Vorzeichens der isotropen Austauschwechselwirkung kommt, liegt hier zwischen diesen Werten. Ein vollständig aufgefülltes $\vartheta\text{-Mn}_6\text{N}_5$ als MnN im

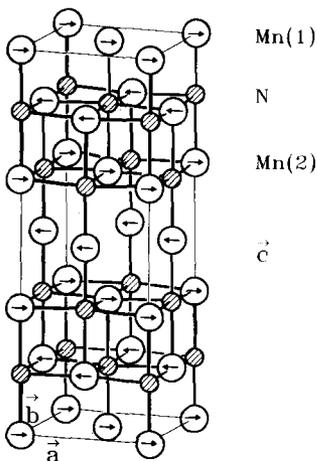


Abb. 4. Magnetische und kristallographische Struktur von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$.

NaCl-Typ, mit einer nach den Daten von Lihl *et al.* [5] extrapolierten Gitterkonstanten von ungefähr 4,25 Å sollte ferromagnetisch sein.

Der Gang der isotropen Temperaturfaktoren in Abhängigkeit vom Formfaktor für Mangan zeigt den Trend, daß die effektiven Ladungen im η -Mn₃N₂ durch die Formel $(\text{Mn}^0)(\text{Mn}^+)_2(\text{N}^{-1})_2$ gut angenähert werden. Auf Grund der meßtechnischen Auflösung und der Meßmethode ist eine Verfeinerung hier nicht sinnvoll. Auch Messungen mit polarisierten Neutronen würden keinen wesentlichen Gewinn bringen, da auf Grund der speziellen Auslöschungen keine Interferenzterme auftreten, an denen der Formfaktor verfeinert werden könnte. Obwohl η -Mn₃N₃ elektrovalent aufgebaut ist, entspricht eine Ladungstrennung in Mn²⁺ und N³⁻ wenig der Realität. Dies zeigen neben Untersuchungen des röntgenographischen Formfaktors auch Volumeninkremente [1].

η -Mn₃N₂ ist ein metallischer Antiferromagnet. Neben Elektronen in kovalenten Mn–N-Bindungen, rumpfkorrelierten ungepaarten Elektronen findet man gitterkorrelierte, delokalisierte Leitungselektronen. Die gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten spiegeln einen schwach temperaturabhängigen Pauli-Paramagnetismus wider. Nach früheren DTA-Untersuchungen kann man den Néel-Punkt bei ungefähr 630–650 °C erwarten.

Dank

Herrn Professor Dr. H. Lueken und Herrn Dipl.-Chem. U. Ruschewitz gilt unser besonderer Dank für ihre Bemühungen bei Messungen der magnetischen Suszeptibilität sowie Herrn Dr. P. Müller – alle Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen – für die Durchführung der Neutronenbeugungsmessungen am Forschungsreaktor in Risø, Dänemark.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 H. Jacobs und C. Stüve, *J. Less-Common Met.*, **96** (1984) 323.
- 2 H. Jacobs und J. Bock, *J. Less-Common Met.*, **134** (1987) 215.
- 3 U. Zachwieja und H. Jacobs, *J. Less-Common Met.*, **161** (1990) 175.
- 4 J. Rouxel und P. Chevalier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1** (1972) 111.
- 5 F. Lihl, P. Ettmayer und A. Kutzelnigg, *Z. Metallkd.*, **53** (1962) 717.
- 6 M. Mekata, J. Haruna und H. Takaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25** (1968) 234.
- 7 C. Brisi, *Metall. Ital.*, **47** (1955) 405.
- 8 W. Prandl, in H. Dachs (ed.), *Neutron Diffraction, Topics in Current Physics*, Springer Verlag, Heidelberg, 1978.
- 9 W. Opechowski und R. Guccione, in G. T. Rado und H. Suhl (eds.), *Magnetism*, Vol. IIA, Academic Press, New York, 1963.
- 10 O. Halpern und M. H. Johnson, *Phys. Rev.*, **55** (1939) 898.
- 11 H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **2** (1969) 65.
- 12 A. W. Hewat, *Rep. AERE-R7350*, 1973 (Atomic Energy Research Establishment, Harwell).
- 13 V. F. Sears, *Methods Exp. Phys. A*, **23** (1986) 521.

- 14 R. E. Watson und A. J. Freeman, *Acta Crystallogr.*, 14 (1961) 27.
- 15 L. D. Landau und E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon, Oxford, 1958.
- 16 A. P. Cracknell, *Magnetism in Crystalline Materials*, Pergamon, Oxford, 1975.
- 17 C. J. Bradley und A. P. Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids. Representation Theory of Point Groups and Space Groups*, Clarendon, Oxford, 1972.
- 18 E. F. Bertaut, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 217.
- 19 R. Juza, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 9 (1967) 81.
- 20 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Hrsg. Gmelin Institut für Anorganische Chemie, 8. Auf., Band Mn C3, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1975, S.232.