Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

Mössbauer Spectroscopic Investigation of $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

J. PEBLER, K. SCHMIDT, D. BABEL und W. VERSCHAREN

Fachbereich Chemie und Sonderforschungsbereich 127 der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **32b**, 369–372 [1977]; eingegangen am 27. Dezember 1976)

Mössbauer Spectra, Internal Field, Field Gradient

In contrast to the Mössbauer spectrum of the orthorhombic compound $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ that of the manganous compound $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ gives evidence of two different iron positions. This rules out $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ to be isostructural with $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$, which crystallizes like most compounds $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$ in the weberite structure, the M^{III} ions occupying only one site in space group $\text{Imm}2-\text{C}_{2v}^{20}$.

The Mössbauer data evaluated for the two iron sites (Fe 1/Fe 2 respectively) in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ are: $\theta = 0/90^\circ$, $\varphi = \text{undetermined}/70^\circ$, $\eta = 0.6$ both, $H = 551/541$ kOe, $V_{zz} = \pm 2.7 \cdot 10^{18}$ Vcm^{-2} both. NaMnFeF_7 is antiferromagnetic with a Néel temperature of $T_N = 94$ K for both iron positions.

Einleitung

Die quaternären Fluoride der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$ (mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Co, Zn}$ und $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe}$) kristallisieren wie das Mineral Weberit, $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $\text{Imm}2-\text{C}_{2v}^{20}$ mit 4 Formeleinheiten pro Zelle^{1–4}. Eine kürzlich durchgeführte röntgenographische Einkristall-Strukturanalyse am Beispiel der Verbindung $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ bestätigte diesen Strukturvorschlag⁵. An $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ durchgeführte Neutronenbeugungsexperimente⁶, magnetische Suszeptibilitätsmessungen⁷ und Untersuchungen des Mössbauereffekts an ^{61}Ni und ^{57}Fe ⁸ zeigten, daß diese Verbindung unterhalb von $T_c = 88$ K ferrimagnetisch ist. Für die ferrimagnetische Ordnung der Momente ($\mu_{\text{Ni}^{2+}} = 2,2 \mu_B$, $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = 5,0 \mu_B$) ist die dominierende negative Austauschwechselwirkung $J_{\text{Ni}^{2+}-\text{Fe}^{3+}}$ entlang der *a*-Achse verantwortlich zu machen⁷. Diese bewirkt eine antiparallele Einstellung jedes Ni^{2+} -Spins zu 4 über Oktaederecken angeordneten Fe^{3+} -Spins und erzwingt so gleichzeitig, daß die Spins der Nickelionen in den Zentren der Oktaederkette, die in der dritten Dimension vorliegt, parallel ausgerichtet sind. Ebenso bilden die Eisenionen, deren Oktaeder nicht direkt miteinander

verknüpft sind, ein ferromagnetisches Teilgitter. Bei gleichen Momenten beider Teilgitter, also z. B. Substitution des Ni^{2+} durch das dem Fe^{3+} isoelektronische Mn^{2+} (Grundzustand $^6\text{S}_{5/2}$), sollte man in dieser Struktur Spinkompensation, d. h. Antiferromagnetismus erwarten. Messungen der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$, die DANCE⁴ berichtet, scheinen dies jedoch nicht klar zu belegen.

Wir haben daher – auch im Hinblick auf die Vereinbarkeit mit einer Weberitstruktur für diese Verbindung – orientierende Mössbauerexperimente an ^{57}Fe in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ im Temperaturbereich $4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ vorgenommen. Den experimentellen Aufbau der Apparatur und die Durchführung der Versuche haben wir schon an anderer Stelle mitgeteilt⁹.

Ergebnisse und Diskussion

Unsere Untersuchungen an $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ ergaben einen magnetischen Ordnungspunkt von $T_N = 94(1) \text{ K}$. Zum direkten Vergleich der Mössbauer-Spektren zogen wir einige Messungen an $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ heran⁸, die wir bei verschiedenen Temperaturen wiederholten. Die Gegenüberstellung der Mössbauer-Spektren bei $T \sim 5 \text{ K}$ zeigt, daß im magnetisch geordneten Bereich für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ im Gegensatz zu $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ zwei Liniensextetts auftreten (vgl. Abb. 1 und 2).

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. PEBLER, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg.

Abb. 1. Zwei ausgewählte Mössbauer-Spektren von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$. Abb. 2. Zwei ausgewählte Mössbauer-Spektren von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$.

Diese Beobachtung zweier Liniensextetts kann durch zwei verschiedene Magnetfelder H_1 , Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q^1 und Isomerieverschiebungen δ_1 bedingt sein, die letztlich auf zwei unterscheidbare Fe^{3+} -Positionen im Gitter zurückzuführen sind. Da in der Weberitstruktur von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ ^{1,5} die Eisenionen nur *eine* Punktlage (4d in der Raumgruppe Imm2 mit $z=4$ Formeleinheiten/Zelle) besetzen, ist dieser Befund mit der Annahme einer

Weberitstruktur auch für die Manganverbindung $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ nicht in Einklang zu bringen. Dies konnte inzwischen auch durch eine kristallographische Strukturaufklärung bestätigt werden¹⁰.

Die Anpassung von Lorentzlinien an die Mössbauer-Spektren im paramagnetischen Bereich $T \geq T_N = 94$ K ergibt dagegen keinen eindeutigen Hinweis darauf, daß zwei kristallographisch nicht äquivalente Fe^{3+} -Positionen in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ vorliegen. Die Quadrupolaufspaltung beträgt bei $T = 297$ K $\Delta E_Q = 0,500(8)$ mms⁻¹. Dies stimmt näherungsweise mit dem ΔE_Q -Wert von 0,518(8) mms⁻¹ für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ überein. Da auch Übereinstimmung in bezug auf die Isomerieverschiebung am Kernort von ^{57}Fe besteht, kann im paramagnetischen Bereich eine 30-prozentige symmetrische Verbreiterung der Absorptionslinien als einziger Hinweis auf zwei verschiedene Fe^{3+} -Positionen in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ gewertet werden.

Zur Auswertung der Mössbauer-Spektren innerhalb des magnetisch geordneten Bereichs $T < T_N = 94$ K, wurden zwölf symmetrische Lorentzlinien nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Geschwindigkeitsspektren angepaßt. Dabei zeigt sich, daß (z. B. am Mössbauer-Spektrum bei $T = 5$ K) die Absorptionslinien (11) und (12), die offensichtlich verschiedenen Liniensextetts angehören, etwa die gleiche Intensität haben. Für den Computer-Fit wurden daher als Anfangsparameter gleiche Amplituden für entsprechende Linien des Sextetts vorgegeben. Die Zuordnungsmöglichkeit der äußersten Linien zu jeweils einem Liniensextett wurde wegen der Symmetrie der Absorptionslinien innerhalb des paramagnetischen Bereichs durch die Forderung beschränkt, daß die Schwerpunkte aus den vier äußeren Linien eines Sextetts übereinstimmen. Danach entspricht dem

Sextett (1) S_1 : 2, 3, 5, 7, 9, 12,

Sextett (2) S_2 : 1, 4, 6, 8, 10, 11.

Die endgültige Anpassung enthielt nur noch die Annahme, daß die magnetische Aufspaltung des Grundzustandes durch die elektrische Wechselwirkung unbeeinflusst bleibt und die Halbwertsbreiten Γ_1 entsprechender Linien der Sextetts, z. B. $\Gamma_2 = \Gamma_{12}$; $\Gamma_1 = \Gamma_{11}$ usw., gleich sind.

Aus der magnetischen Aufspaltung des Grundzustandes des ^{57}Fe -Kerns von S_1 und S_2 ergeben sich die beiden Magnetfelder

$H_{S_1} = 553(4)$ KOe und $H_{S_2} = 545(4)$ KOe für $T = 5$ K.

Eine vorläufige Auswertung der Mössbauer-Spektren im magnetisch geordneten Bereich läßt sich in der Näherung, daß der elektrische Feldgradient achsialsymmetrisch und die elektrische Wechselwirkung klein gegenüber der magnetischen Wechselwirkung ist, durchführen. In diesem speziellen Fall lassen sich die Energieeigenwerte für die kombinierte Wechselwirkung geschlossen angeben¹¹:

$$E_{m_I} = -g \cdot \mu_N \cdot H_{m_I} + (-1)^{|m_I|} \frac{1}{2} \cdot \frac{e Q V_{zz}}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (1)$$

Dabei sind:

Q: elektrisches Kernquadrupolmoment, e: Ladung des Protons, g: Kern-g-Faktor, m_I : magnetische Quantenzahl, μ_N : Kernmagneton, θ : Winkel, der die Richtung von H relativ zum elektrischen Feldgradienten festlegt, und V_{zz} : Haupttensorkomponente des elektrischen Feldgradiententensors.

Die Abhängigkeit der Quadrupolwechselwirkung innerhalb des magnetisch geordneten Bereichs als Funktion des Winkels θ ist nach Gl. (1)

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \cdot \Delta E_0^Q \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (2)$$

Dabei ist ΔE_0^Q die extrapolierte Quadrupolaufspaltung für $T = 5$ K. Für Fe^{3+} -Ionen ist die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q in guter Näherung kaum temperaturabhängig. ΔE_0^Q konnte daher durch Extrapolation aus dem Hochtemperaturverhalten $T \geq 100$ K der Quadrupolaufspaltung des Liniendubletts zu $\Delta E_0^Q \simeq 0,560(10)$ mm/s bestimmt werden.

Nach Gl. (1) ergeben sich somit für das Mössbauer-Spektrum bei $T = 5$ K

für das Sextett S_1 :

$$\theta = 18^\circ \quad H_{S1} = 554 \text{ kOe},$$

für das Sextett S_2 :

$$\theta = 42^\circ \quad H_{S2} = 544 \text{ kOe}.$$

Eine genauere Auswertung der Mössbauer-Spektren ist dann möglich, wenn man sich nicht auf den speziellen Fall der Achsialsymmetrie des elektrischen Feldgradienten beschränkt, der bereits für den Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ nicht zutrifft. Es läßt sich dann allerdings keine geschlossene Darstellung für die Lösung des Hamiltonoperators der kombinierten Wechselwirkung angeben.

Mit Hilfe eines Computerprogramms von W. KUENDIG¹² lassen sich jedoch die Übergangsenergien und die Intensitäten für jede Kombination von magnetischer Dipol- und elektrischer Quadrupolwechselwirkung berechnen.

Der Hamiltonoperator H läßt sich als Summe der beiden Anteile – der magnetischen Dipolwechselwirkung mit H_m und der elektrischen Kernquadrupolwechselwirkung mit H_Q – darstellen. Wählt man als z-Achse die Richtung des elektrischen Feldgradienten $V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2$, dann kann man H_M und H_Q in der Form

$$H_M = -g \mu_N H(O) [I_z \cos \theta + (I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi) \sin \theta] \quad (3)$$

$$H_Q = [e Q V_{zz} \{4I(2I-1)\} \cdot \{3I_z^2 - I(I+1) + (I_x^2 - I_y^2)\}] \quad (4)$$

darstellen.

Dabei sind:

η : $= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ der Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradiententensors $0 \leq \eta \leq 1$,
 θ, φ : die Winkel, die die Richtung von H relativ zum elektrischen Feldgradienten festlegen,

I_x, I_y, I_z : die Matrizen des Drehimpulsoperators.

Das gemessene Mössbauer-Spektrum ($T = 5$ K) konnte mit folgenden Parametern in den obigen Gleichungen (3) und (4) simuliert werden:

Spektrum S_1 :

$\theta = 0$, φ in diesem Fall (vgl. Gl. (3)) nicht definiert,

$$\eta = 0,6 \quad H = 551 \text{ kOe}, \quad V_{zz} = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2.$$

Spektrum S_2 :

$$\theta = 90^\circ, \quad \varphi = 70^\circ, \quad \eta = 0,6(1), \quad H = 541 \text{ kOe},$$

$$V_{zz} = -2,7 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2.$$

Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung des Mössbauer-effektes an ^{57}Fe in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ ergibt im Gegensatz zu den Messungen an $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ zwei magnetisch unterscheidbare Fe^{3+} -Positionen. Da innerhalb des paramagnetischen Bereichs nur ein Liniendublett, allerdings mit deutlich verbreiterten Absorptionslinien, beobachtet wird, ist die lokale Symmetrie des Gitters der beiden Fe-Positionen in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$,

Tab. I. Zusammenfassung der Mössbauer-Parameter für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ als Funktion der Temperatur. Die Isomerieverschiebung ist gegen $^{57}\text{Co-Pd}$ angegeben.

T/K	H_{s1}/kOe	H_{s2}/kOe	$4\varepsilon_{s1}/\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	$4\varepsilon_{s2}/\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	$\delta_{s2}/\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	$\delta_{s2}/\frac{\text{mm}}{\text{s}}$
4,2	554	544	0,952	—0,376	0,444	0,449
(80) 74	387	374	0,707	—0,672	0,405	0,396
(89) 83	312	297	0,710	—0,762	0,397	0,387
(96) 90	255	245	0,766	—0,861	0,385	0,367
100	—	—		0,537		0,362
110	—	—		0,536		0,359
158	—	—		0,527		0,343
297	—	—		0,500		0,263

auch im Vergleich zu der in $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ nicht signifikant verschieden. Unterschiede werden allerdings im magnetisch geordneten Bereich $T < 94$ K deutlich, in dem für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ zwei magnetische Vorzugsrichtungen der Hyperfeinfelder H_{s1} und H_{s2} existieren, deren Feldbeiträge bei $T = 5$ K mit 554(4) KOe und 544(4) KOe erwartungsgemäß nur geringe Unterschiede zeigen. Hartree-Fock-Berechnungen¹³ ergeben für das Fe^{3+} -Ion ein Kontaktfeld von $H_e = 630$ KOe. Die tatsächlich im Kristall beobachteten effektiven Felder am Fe-Kernort sind aufgrund antiparalleler Feldbeiträge, bedingt durch

kovalente Bindungsanteile, Ladungstransfer und Störungen der kubischen Kristallfeld-Symmetrie reduziert.

Die Zulässigkeit der Aussage, daß die Richtungen der leichtesten Magnetisierung senkrecht zueinander orientiert sind, ist an die Voraussetzung nur *einer* Vorzugsrichtung der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten geknüpft. Ob diese Annahme beibehalten werden kann, ist noch mit den Ergebnissen der fast abgeschlossenen Röntgenstrukturanalyse an $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Einkristallen¹⁰ zu überprüfen.

¹ A. BYSTRÖM, Arkiv. Kem. Mineral. Geol. **18 B**, No. 10 [1944].

² R. COSIER, A. WISE, A. TRESSAUD, J. GRANNEC, R. OLAZCUAGA und J. PORTIER, C. R. Acad. Sci., Paris **271**, 142 [1970].

³ R. HÄNSLER und W. RÜDORFF, Z. Naturforsch. **25b**, 1305 [1970]; R. VIEBAHN-HÄNSLER, Dissertation, Tübingen 1971.

⁴ J. M. DANCE, Thesis, Bordeaux 1974.

⁵ R. HAEGELE und D. BABEL, unveröffentlichte Arbeiten 1975.

⁶ G. HEGER und R. VIEBAHN-HÄNSLER, Solid State Commun. **11**, 1119 [1972].

⁷ G. HEGER, Int. J. Magnetism **5**, 119 [1973].

⁸ S. GELLER, private communication.

⁹ J. PEBLER, K. SCHMIDT und H. WASINSKI, Z. Naturforsch. **31b**, 1367 [1976].

¹⁰ W. VERSCHAREN und D. BABEL, unveröffentlichte Arbeiten 1976.

¹¹ G. K. WERTHEIM, Mössbauer-Effekt: Principles and Application; Academic Press, N. Y., London 1971.

¹² W. KÜNDIG, Nucl. Instr. Meth. **48**, 219 [1967].

¹³ R. E. WATSON und A. J. FREEMAN, Phys. Rev. **123**, 2037 [1967].