

MnGa₂Se₄ und MnGa₂Te₄MnGa₂Se₄ and MnGa₂Te₄KLAUS-JÜRGEN RANGE
und HEINZ-JOACHIM HÜBNER

Institut für Chemie der Universität Regensburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 886-887 [1976]; eingegangen am 12. März 1976)Manganese Gallium Selenide,
Manganese Gallium Telluride, Synthesis,
Crystal Structure

MnGa₂Se₄ and MnGa₂Te₄ were prepared by direct synthesis from the elements at 900-1000 °C. MnGa₂Se₄ (Space group I $\bar{4}$, $a = 5.676(2)$ Å, $c = 10.760(3)$ Å, $z = 2$) is isotopic with CdGa₂S₄.

Die bisher unbekanntenen Verbindungen MnGa₂Se₄ und MnGa₂Te₄ wurden durch direkte Synthese aus den Elementen (Mn 99,99%, Schuchardt; Ga 99,999%, Schuchardt; Se 99,5%, Merck; Te 99,5%, Merck) in evakuierten Quarzampullen bei 900 bis 1000 °C dargestellt. Nach dem Abkühlen lag MnGa₂Se₄ als gelbes Pulver vor, das mikroskopisch und röntgenographisch homogen war (Mn gef. 10,58%, ber. 10,77%; Se gef. 61,5%, ber. 61,96%). An der Laborluft dunkelte das Präparat im Verlauf mehrerer Monate etwas nach. Die Züchtung von Einkristallen gelang nicht. Bei Transportversuchen mit Jod schieden sich an den kälteren Stellen der Quarzampullen rötliche Plättchen ab, die röntgenographisch als Ga₂Se₃ identifiziert wurden.

Zur Strukturbestimmung wurden die Reflexintensitäten unterschiedlich lange belichteter Guinieraufnahmen (Huber-Guinier-System 600) durch Vergleich mit einem Strichgraukeil abgeschätzt, angeglichen und gemittelt. Die so erhaltenen Intensitäten wurden ohne weitere Korrektur in die Rechnungen eingesetzt. Später zeigte sich, daß durch die apparativ bedingte Reflexverbreiterung bei höheren Beugungswinkeln die Intensitäten der in diesem Bereich liegenden Reflexe bei dem Vergleich mit Schwärzungsstrichen konstanter Breite zu schwach abgeschätzt wurden. Dieser systematische Fehler wurde durch ein Regressionsverfahren korrigiert.

MnGa₂Se₄ kristallisiert tetragonal mit $a = 5,676(2)$ und $c = 10,760(3)$ Å. Für alle Reflexe gilt $h + k + l = 2n$ (Tab. I). Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten ($D_{\text{exp.}} = 4,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $D_{\text{rönt.}} = 4,89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Abfolge und Intensität der Reflexe zeigten klar, daß die vorliegende Struktur eine Defektzinkblende-Ordnungsvariante darstellt. Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten

Tab. I. Guinier-Diagramm von MnGa₂Se₄.

h	k	l	$d_{\text{beob.}} [\text{Å}]$	$d_{\text{ber.}}^* [\text{Å}]$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}^*$
0	0	2	5,3792	5,3802	0,3	0,7
1	0	1	5,0221	5,0205	12,5	10,1
1	1	0	4,0152	4,0137	0,7	0,8
1	1	2	3,2171	3,2171	100,0	105,5
1	0	3	3,0334	3,0321	3,2	1,9
2	0	0	2,8381	2,8381	3,9	3,7
0	0	4	2,6906	2,6901	1,4	1,5
2	0	2	2,5108	2,5103	1,1	0,4
2	1	1	2,4704	2,4707	6,9	3,2
1	1	4	2,2352	2,2346	3,5	1,1
2	1	3	2,0725	2,0721	4,2	2,5
1	0	5	2,0119	2,0123	0,9	0,7
2	2	0	2,0071	2,0069	25,3	25,5
2	0	4	1,9529	1,9524	43,2	45,7
2	2	2	1,8820	1,8803	0,1	0,2
3	0	1	1,8637	1,8635	1,8	0,6
3	1	0 / 0 0 6	1,7936	1,7934	0,9	0,3
3	1	2	1,7028	1,7027	29,0	31,5
3	0	3	1,6735	1,6735	1,5	1,1
2	1	5	1,6411	1,6416	2,0	1,1
1	1	6	1,6372	1,6374	10,1	13,3
2	2	4	1,6083	1,6086	1,1	1,1
2	0	6	1,5159	1,5161	0,3	0,7
3	2	1	1,5580	1,5577	1,3	1,6
3	1	4	1,4930	1,4931	0,9	0,6
1	0	7	1,4838	1,4838	0,4	0,4
3	2	3	1,4415	1,4416	1,5	0,6
3	0	5	1,4211	1,4210	0,4	0,4
4	0	0	1,4190	1,4191	5,5	7,4
4	0	2	-	1,3721	-	0,1
4	1	1	1,3653	1,3656	1,6	1,0
0	0	8	1,3452	1,3450	1,6	3,1
3	3	0 / 2 2 6	1,3371	1,3372	1,2	0,4
2	1	7	1,3150	1,3149	0,5	0,3
3	3	2	1,2983	1,2984	4,9	6,2
4	1	3	1,2853	1,2853	1,0	0,6
1	1	8	1,2752	1,2753	1,0	0,7
4	2	0 / 3 2 5	1,2704	1,2706	2,0	1,0
3	1	6	1,2685	1,2687	11,5	11,6
4	0	4	1,2553	1,2551	0,3	0,5
4	2	2	1,2352	1,2353	0,1	0,1
2	0	8	1,2153	1,2155	0,2	0,4
3	3	4	1,1979	1,1979	0,2	0,3
3	0	7	1,1932	1,1931	0,2	0,1
1	0	9	1,1700	1,1699	0,2	0,2
4	1	5	1,1596	1,1597	1,3	0,8
4	2	4	1,1480	1,1479	18,9	21,2
5	0	1 / 4 3 1	1,1290	1,1290	1,0	1,3
2	2	8	1,1174	1,1173	9,0	10,0
5	1	0 / 4 0 6	1,1127	1,1128	1,0	0,4
3	2	7	1,0998	1,0998	1,2	1,0
5	1	2	1,0903	1,0901	9,5	10,7
5	0	3 / 4 3 3	1,0824	1,0823	3,5	1,8
2	1	9	-	-	-	-
3	1	8 / 0 0 10	1,0764	1,0764	2,5	1,5
3	3	6	1,0724	1,0724	4,3	5,2
5	2	1	1,0490	1,0490	1,0	0,6
1	1	10	1,0393	1,0393	4,4	5,0
4	2	6	1,0361	1,0360	0,4	0,7
5	1	4	1,0286	1,0286	0,8	0,3
4	1	7	1,0256	1,0255	1,8	0,7

* Berechnet mit den Werten aus Tab. II.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-J. RANGE, Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg.

ten Intensitäten (Tab. I) wurde schließlich für eine Kationenverteilung wie im CdGa_2S_4 (Tab. II) erhalten („Thiogallatstruktur“, die Aufstellung wurde gegenüber HAHN¹ geändert, um einen besseren Vergleich mit der MnIn_2Te_4 -Struktur² zu ermöglichen). Atomabstände und Winkel sind Tab. III zu entnehmen.

Die Anionen im MnGa_2Se_4 bilden eine schwach verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung, in der 3/8 der Tetraederlücken durch Mangan und Gallium

Tab. II. Kristallographische Daten von MnGa_2Se_4 .

Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}-S_2^2$
Achsen [Å]	$a = 5,676(2)$ $c = 10,760(3)$
c/a	1,896
Volumen der EZ [Å ³]	346,6
Formeleinheiten/EZ	2
Dichte (exp.) [g · cm ⁻³]	4,8
Dichte (rö.) [g · cm ⁻³]	4,89
Besetzte Punktlagen:	
2 Ga(1) in 2a	
2 Ga(2) in 2c	
2 Mn in 2d	
8 Se in 8g mit $x=0,244$; $y=0,265$; $z=0,117$.	

Tab. III. Atomabstände und Winkel im MnGa_2Se_4 .

Selen tetraeder um Ga(1) (Punktlage 2a)	
Ga(1) – Se	$4 \times 2,40 \text{ \AA}$
Se – Se	$4 \times 3,83 \text{ \AA}$; $2 \times 4,09 \text{ \AA}$
Se – Ga(1) – Se	$4 \times 106,0^\circ$; $2 \times 116,8^\circ$
Selen tetraeder um Ga(2) (Punktlage 2c)	
Ga(2) – Se	$4 \times 2,40 \text{ \AA}$
Se – Se	$4 \times 3,95 \text{ \AA}$; $2 \times 3,85 \text{ \AA}$
Se – Ga(2) – Se	$4 \times 110,8^\circ$; $2 \times 106,7^\circ$
Selen tetraeder um Mn (Punktlage 2d)	
Mn – Se	$4 \times 2,53 \text{ \AA}$
Se – Se	$4 \times 4,12 \text{ \AA}$; $2 \times 4,18 \text{ \AA}$
Se – Mn – Se	$4 \times 108,7^\circ$; $2 \times 111,2^\circ$
Selen tetraeder um Kationenleerstelle (Punktlage 2b)	
Se – Se	$4 \times 3,76 \text{ \AA}$; $2 \times 3,95 \text{ \AA}$
Koordination der Selenatome	
Se – Ga(1)	$1 \times 2,40 \text{ \AA}$
Se – Ga(2)	$1 \times 2,40 \text{ \AA}$
Se – Mn	$1 \times 2,53 \text{ \AA}$
Ga(1) – Se – Mn	$108,8^\circ$
Ga(2) – Se – Mn	$104,8^\circ$
Ga(1) – Se – Ga(2)	$109,2^\circ$

besetzt sind. Die vorliegende geordnete Verteilung von Kationen und Lücken (Thiogallatstruktur) ist bei ternären Chalkogeniden AB_2X_4 ($A = \text{Zn, Cd, Hg}$; $B = \text{Al, Ga, In}$; $S = \text{S, Se, Te}$) häufig¹. Die Selen tetraeder um Mn und Ga(1) sind in Richtung der c -Achse gestaucht ($2 \times 116,8^\circ$ und $4 \times 106,0^\circ$ um Ga(1), $2 \times 111,2^\circ$ und $4 \times 108,7^\circ$ um Mn), die um Ga(2) gestreckt ($2 \times 106,2^\circ$ und $4 \times 110,8^\circ$). Von den zwischen 3,76 und 4,18 Å variierenden Se–Se-Abständen finden sich die kürzesten um die unbesetzte Punktlage 2b (Se–Se: $2 \times 3,95 \text{ \AA}$ und $4 \times 3,76 \text{ \AA}$). Die Kation-Anion-Abstände stimmen gut mit der Summe der tetraedrischen Kovalenzradien überein (Mn–Se ber. 2,54 Å, gef. 2,53 Å; Ga–Se ber. 2,40 Å, gef. 2,40 und 2,40 Å).

MnGa_2Te_4 fiel als grauer, spröder Regulus an, der sich auch bei längerem Aufbewahren an der Luft röntgenographisch und optisch nicht veränderte. Aus dem Reaktionsgut konnten quaderförmige Kristalle mit einer Kantenlänge bis zu 0,15 mm isoliert werden. Guinieraufnahmen gepulverter Kristalle waren mit denen des übrigen Regulus identisch. Sie zeigten neben einigen starken Reflexen in der Abfolge wie für eine Zinkblendezelle mit $a \sim 6 \text{ \AA}$ noch zahlreiche schwache bis sehr schwache Reflexe. Precessionaufnahmen führten zu einer pseudotetragonalen, monoklinen Elementarzelle mit $a = b = 8,47 \text{ \AA}$, $c = 48,3 \text{ \AA}$, $a = \beta = \gamma \sim 90^\circ$ und $Z = 16$. Dabei finden sich auch hier neben wenigen starken Reflexen zahlreiche schwache, die in c^* -Richtung vielfach ineinanderlaufen und nicht mehr eindeutig zu indizieren sind. Die komplizierte Struktur des MnGa_2Te_4 konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden. Sicher ist nur, daß die Anionen eine leicht verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung bilden, in der die Kationen überwiegend Tetraederlücken besetzen. Die Verhältnisse sind offenbar ganz ähnlich wie bei den von H. SCHÄFER *et al.*³ untersuchten Verbindungen MgAl_2Te_4 und MgGa_2Te_4 , deren genaue Struktur ebenfalls noch nicht bekannt ist.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Bereitstellung von Rechenzeit.

¹ H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. STÖRGER u. G. STÖRGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 241 [1955].

² K.-J. RANGE u. H.-J. HÜBNER, *Z. Naturforsch.* **30b**, 145 [1975].

³ P. DOTZEL, E. FRANKE, H. SCHÄFER u. G. SCHÖN, *Z. Naturforsch.* **30b**, 179 [1975].