

Kationenverteilung und magnetische Ordnung in den Rutilen $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ und $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,53})\text{O}_2$

VON H. LANGHOF, H. WEITZEL, E. WÖLFEL UND W. SCHARF

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Fachgebiet Strukturforchung, Petersenstrasse 20, 6100 Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 23. Februar 1978; angenommen am 13. März 1979)

Abstract

The cation distribution of the compounds $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ and $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,53})\text{O}_2$ has been redetermined by the combined use of neutron and X-ray powder diffraction. Analysis of the powder patterns showed that the compounds are isostructural, their structure being of the rutile-type AO_2 . The cations are statistically distributed. There exists no partial ordering, neither of Fe and Ta nor of Fe and Nb. Neutron diffraction patterns taken at 4.2 K showed only one magnetic reflection, which is strongly broadened. The magnetic structure of $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ is of MnF_2 -type, whereas $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,53})\text{O}_2$ orders in the BEY-structure. Profile analysis of these broadened reflections was carried out with the convolution integral of a Gaussian with a Lorentzian function, from which correlation lengths could be derived.

Einleitung

In der Mischkristallreihe $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ existiert für etwas Nb_2O_5 -Überschuss und Temperungstemperaturen zwischen 1573 und 1673 K eine homogene Phase mit Rutilstruktur AO_2 (Weitzel & Schröcke, 1973). Mit Neutronenbeugung an zwei solchen Verbindungen $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,53})\text{O}_2$ und $(\text{Fe}_{0,38}\text{Nb}_{0,57})\text{O}_2$ wurde in derselben Arbeit eine statistische Verteilung der Kationen auf dem Gitterplatz *A* gefunden. Magnetische Streuung konnte nur in Form eines Reflexes beobachtet werden, der zudem sehr stark Lorentz-verteilt ist. Seine um die apparative Verbreiterung korrigierte Halbwertsbreite nimmt im untersuchten Temperaturbereich zwischen 140 K und 2 K stetig ab, bleibt aber auch bei 2 K noch beträchtlich. Aus der Lage des Reflexes wurde auf eine Indizierung $\frac{111}{222}$ geschlossen. Als magnetische Struktur konnte an Hand dieses einen vorhandenen magnetischen Reflexes $\frac{111}{222}$ die Bizette–Erickson–Yosida (BEY)-Struktur bestimmt werden (Weitzel, 1972, 1973). Bei dieser magnetischen Struktur sind die Achsen *a*, *b* und *c* gegenüber der Rutilstruktur verdoppelt; die Momente sollten in der *a/b*-Ebene liegen (Weitzel & Klein, 1974).

Ähnliche Ergebnisse sollten auch für eine Verbindung $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ zu erwarten sein, an der im Anschluss an obige Arbeiten die Untersuchungen aufgenommen wurden. Inzwischen sind zwei Neutronenbeugungsuntersuchungen an dieser Verbindung bekannt geworden. In der ersten Untersuchung (Fadeeva *et al.*, 1971; Astrov *et al.*, 1973) wurde eine statistische Kationenverteilung gefunden, und zwar bei 300 K und 77 K. Bei 77 K wurde gegenüber 300 K ein zusätzlicher, starker magnetischer Reflex gefunden (Fig. 4), ohne dass eine Verbreiterung erwähnt wird. Daraus wurde auf eine magnetische Struktur vom MnF_2 -Typ mit Momenten parallel zur *c*-Achse geschlossen. Bei 4,2 K wurde dasselbe Beugungsbild gefunden, jedoch mit etwas stärkerem Reflex 100 und zusätzlich einem Reflex 200, der stärker als der Reflex 100 ist. Um das Auftreten des Reflexes 200 zu erklären, wurde angenommen, dass zwischen 77 K und 4,2 K eine teilweise Entmischung der Fe- und Ta-Ionen stattfindet, so dass die beiden Plätze 000 und $\frac{111}{222}$ verschieden starke Momente erhalten und eine ferrimagnetische Struktur entsteht. Wir haben dieses Modell nachgerechnet und gefunden, dass selbst bei einer Fe/Ta-Entmischung von 3:1 die Intensität des Reflexes 200 unter 5% von der des Reflexes 100 bleibt. Dieses Modell für die magnetische Struktur bei 4,2 K muss daher verworfen werden.

In der zweiten Untersuchung (Nørlund Christensen, Johansson & Lebech, 1976) wurde dieser ungeklärte Reflex 200 nicht gefunden. Vielmehr wurde vermutet, dass er aufgrund seiner Lage einen Reflex 111 von Al-Kryostatwänden darstellen sollte. Wir können diese Vermutung ergänzend erhärten, da dieser Reflex in der veröffentlichten Form (Astrov *et al.*, 1973; Fig. 4) nicht gemessen sein kann; er besitzt eine zu niedrige Halbwertsbreite verglichen mit seinen Nachbarreflexen und könnte von einer falschen Korrektur der Al-Reflexe herrühren. Damit wäre aber das Ergebnis der ersten Untersuchung nur so zu modifizieren, dass bei 4,2 K dieselbe magnetische Ordnung wie bei 77 K vorliegt. Auch die Mössbauer-Untersuchungen (Fadeeva *et al.*, 1971; Astrov *et al.*, 1973) widersprechen diesem Bild nicht. Völlig andere Ergebnisse brachte jedoch die zweite, neuere Untersuchung. In dieser wurde aus

beobachteten Überstrukturreflexen auf eine bei Raumtemperatur geordnete Fe/Ta-Verteilung entsprechend einem Trirutil $\text{Fe}(\text{Fe}_{0,25}\text{Ta}_{0,75})_2\text{O}_6$ mit verdreifachter c -Achse geschlossen. In dem veröffentlichten Neutronenbeugungsdiagramm (Weitzel & Schröcke, 1973; Fig. 4) eines der oben erwähnten Fe/Nb-Rutile erkannten die Autoren dieser zweiten Untersuchung ebenfalls die Überstrukturreflexe eines Trirutils. Der magnetische Reflex des $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ bei 4,2 K wurde entsprechend dem neuen Überstrukturmodell als 002 bezogen auf die Trirutilzelle anstatt 100 wie bisher indiziert; eine dazugehörige magnetische Struktur wurde nicht vorgeschlagen. Bei 77 K (Fig. 5b) wurde im Gegensatz zur ersten Untersuchung keine gegenüber der Raumtemperaturmessung erhöhte Intensität am Ort des Reflexes 002 bzw. 100 gefunden; dies kann mit anderer Probenherstellung zusammenhängen. Dieser vorgeschlagenen geordneten Kationenverteilung widersprechen röntgenographische Untersuchungen (Keller, 1962; Panagos, 1964; Rocchiccioli-Deltcheff, Dupuis, Franck & Harmelin, 1970), insbesondere auch solche im System FeTa_2O_6 - FeTaO_4 (Turnock, 1965), die alle eindeutig eine statistische Verteilung der Kationen im FeTaO_4 ergaben.

Kationenverteilung

Zur Bestimmung der Kationenverteilung im FeTaO_4 wurden von uns Neutronen- und Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen, zum Vergleich auch solche von FeTa_2O_6 . Die Herstellung der Proben geschah mittels Festkörperreaktionen aus Fe_2O_3 , Ta_2O_5 und Nb_2O_5 . Vom $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,53})\text{O}_2$ wurde die alte Probe weiterbenutzt. Die Neutronendiagramme entstanden auf dem Diffraktometer ($\lambda = 1,069 \text{ \AA}$) der Darmstädter Neutronenbeugungsgruppe am FR2/Karlsruhe. Die Röntgenogramme wurden auf einem neu entwickelten automatischen Pulverdiffraktometer (Stoe STADI 2P) ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) (Wölfel, 1979) aufgenommen. Bei diesem Röntgenbeugungsdiffraktometer wird ein gebogener Graphitmonochromator zur Erzeugung eines auf den Zählerspalt fokussierten Primärstrahles benutzt. Zur Erzielung maximaler Intensität wird mit dem $\text{Cu-K}\alpha$ -Dublett gearbeitet. Die Röntgenogramme wurden in symmetrischer Durchstrahlung mit gedrehter Probe aufgenommen. Alle Pulverdiagramme wurden mit einem aus dem Profilanalyseprogramm *PERNOD* (Klein & Weitzel, 1975) entwickelten Programm *POWDOR* ausgewertet. Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten und Profilparameter wird wie in dem Programm von Rietveld (Rietveld, 1969) das gesamte gemessene Profil benutzt. Jedoch werden zur Verfeinerung der Strukturparameter die integralen Intensitäten der einzelnen Reflexe herangezogen. Dabei wurde ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, solche Einzelintensitäten

auch bei starker Reflexüberlappung unter Ausnutzung der im Profil vorhandenen Information sehr genau zu bestimmen. Die so erhaltenen Intensitäten sind weitestgehend unabhängig von der Profilform der Reflexe, was einen wesentlichen Vorteil gegenüber dem Rietveld-Programm darstellt. Dort wirken sich Abweichungen vom tatsächlichen Profil störend auf die Verfeinerung aus. Bei den Neutronenbeugungsdiagrammen wurden symmetrische Gausskurven für die Berechnung der Profile benutzt, bei den Röntgenogrammen quadrierte Lorentzfunktionen.

Fig. 1(a) zeigt das Neutronenbeugungsdiagramm von FeTaO_4 . Es stimmt gut mit dem bekannten Diagramm (Nørlund Christensen, Johansson & Lebech, 1976; Fig. 4a) überein, so dass die Substanzen weitgehend gleiche Eigenschaften besitzen sollten. Es fehlen in unserem Diagramm lediglich zwei Reflexe ($\tau = 4\pi \sin \theta / \lambda = 2,7$ und $3,1 \text{ \AA}^{-1}$), die jedoch von Aluminium stammen sollten (vgl. Fig. 4b). Ein Vergleich der Diagramme von FeTaO_4 und FeTa_2O_6 (Fig. 2a; nach Weitzel & Klein, 1974) zeigt die grosse Ähnlichkeit beider Diagramme. FeTa_2O_6 besitzt eine geordnete Verteilung der Kationen, und man könnte aus dieser Ähnlichkeit der Diagramme schliessen, dass auch FeTaO_4 eine solche entsprechend der Formel $\text{Fe}(\text{Fe}_{0,25}\text{Ta}_{0,75})_2\text{O}_6$ besitzt. Mit diesem Modell wurde eine Profilanalyse durchgeführt; das Ergebnis ist in Fig. 1(a) dargestellt. Sie zeigt, dass an einigen Stellen, z.B. $\sin \theta / \lambda = 0,11, 0,27$ und $0,345 \text{ \AA}^{-1}$, schwache, beobachtete Intensität nicht von dem Modell erfasst wird. In Fig. 3(a) ist das Diagramm noch einmal dargestellt, diesmal wurde jedoch das Modell mit statistischer Verteilung der Fe/Ta-Kationen zugrunde gelegt. Zusätzlich wurde eine geringfügige Verunreinigung der Probe mit α - Fe_2O_3 angenommen; der Skalierungsfaktor für α - Fe_2O_3 wurde aus dem Diagramm bestimmt, und die α - Fe_2O_3 Reflexe einschliesslich der magnetischen Reflexe 111 und 100 wurden dem Untergrund zugeschlagen. In diesem Modell sind die oben aufgeführten Unstimmigkeiten beseitigt, doch sind die Unterschiede zwischen beiden Modellen insgesamt sehr gering, da einige Überstrukturreflexe auch intensitätsmässig als α - Fe_2O_3 -Reflexe gedeutet werden können, z.B. $\sin \theta / \lambda = 0,11$ (002 als Trirutil bzw. 111 als α - Fe_2O_3), $0,12$ (101 bzw. 100) und $0,185 \text{ \AA}^{-1}$ (112 bzw. 211) usw. Auch die in Fig. 1(c) und Fig. 3(c) dargestellten Differenzdiagramme zeigen die grosse Ähnlichkeit beider Modelle. Ein Neutronenbeugungsdiagramm einer zweiten Probe FeTaO_4 zeigt die α - Fe_2O_3 -Linien allerdings wesentlich stärker, wodurch die Annahme der Existenz einer Fe_2O_3 -Verunreinigung erhärtet wird.

Einen eindeutigen Entscheid liefern die in den Fig. 1(b), 2(b) und 3(b) dargestellten Röntgenbeugungsdiagramme, da für Röntgenstrahlbeugung die Überstrukturreflexe des Trirutils leicht von α - Fe_2O_3 -Reflexen unterschieden werden können. Fig. 1(b) und (d) zeigten, dass beim FeTaO_4 kein einziger Überstrukturreflex

auch in nur geringer Intensität beobachtet wurde. Fig. 2(b) zeigt, dass diese bei der Substanz FeTa_2O_6 gar wohl vorhanden sind, und zwar in der erwarteten Intensität. Fig. 3(b) zeigt eine Profilanalyse und Fig. 3(d) das dazu gehörige Differenzdiagramm für das Modell des FeTaO_4 mit statistischer Kationenverteilung. Das berechnete Diagramm stimmt voll mit dem beobachteten überein. Bei der Röntgenaufnahme des FeTaO_4 sind die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Reflexe im Gegensatz zum Neutronenbeugungsdiagramm fast nicht sichtbar, aber vorhanden. Die Ursache liegt, sofern es sich nicht um magnetische Reflexe handelt, wohl darin, dass die Probe der Neutronenbeugungsuntersuchung (15 cm^3) nur in einigen Bereichen mit Fe_2O_3 verunreinigt ist, diese aber bei der Röntgenuntersuchung (1 mm^3) nicht verwandt wurden. Damit ist die in der zweiten Untersuchung vorgeschlagene nicht-statistische Kationenverteilung für die vorliegende Probe verworfen.

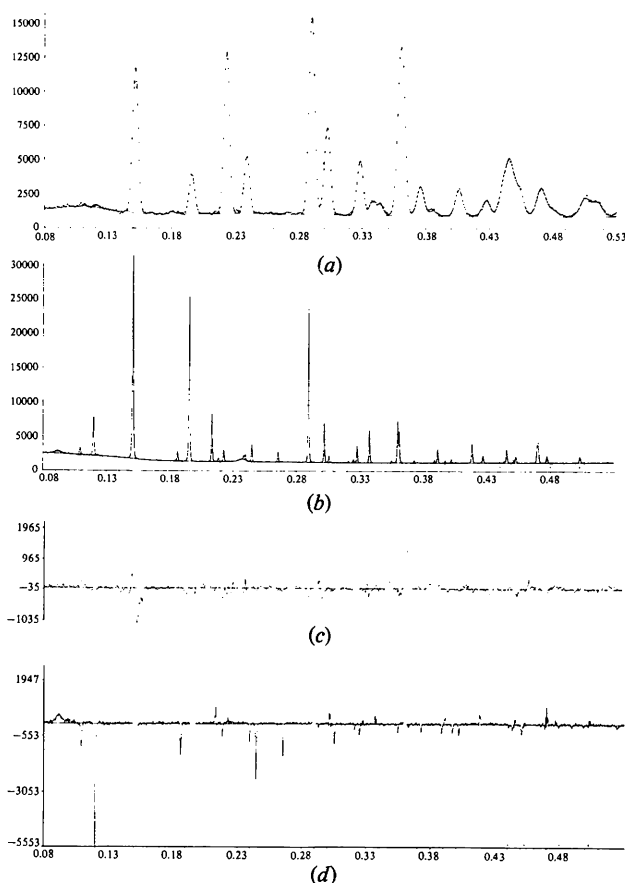


Fig. 1. Neutronen- und Röntgenbeugungspulverdiagramme von FeTaO_4 , aufgetragen gegen $\sin \theta/\lambda$. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund dar, bei (a) zuzüglich von $\lambda/2$ -Reflexen, bei (b) zuzüglich eines Präparateträgerreflexes ($\sin \theta/\lambda = 0,236\text{ \AA}^{-1}$). Die Punkte stellen Messwerte, die obere durchgezogene Linie das berechnete Profil für eine geordnete Kationenverteilung dar. In der Beschriftung entsprechen Striche den Reflexlagen, Punkte den Reflexgruppengrenzen. (c) Differenzdiagramm zu (a); (d) Differenzdiagramm zu (b).

Es bleibt zu prüfen, ob sich für die von Nørlund Christensen, Johansson & Lebech (1976) benutzte Probe möglicherweise ebenfalls das Modell mit statistischer Kationenverteilung anbietet. Da wie gezeigt die Neutronenbeugungsdiagramme zu dieser Frage kaum aussagefähig sind, soll auf die von diesen Autoren in Tabelle 2 ihrer Arbeit aufgeführten Röntgendaten zurückgegriffen werden. Die Autoren weisen selbst daraufhin, dass diese Tabelle nur Linien der Rutilform enthält, und zwar diese vollständig bis zum niedrigsten angegebenen d -Wert einschliesslich der schwächsten Reflexe. Da die stärksten Überstrukturreflexe, wie Fig. 1(b) zu entnehmen ist, bis zu drei- bis vierfache Intensität der schwächsten Rutilreflexe besitzen, hätten zumindest diese starken Überstrukturreflexe in der Liste aufgeführt sein müssen, wenn sie beobachtet worden wären. Wir schlagen daher vor, dass auch die Probe FeTaO_4 von Nørlund Christensen, Johansson & Lebech (1976) eine statistische Kationenverteilung besitzt. Die zusätzlichen Reflexe im Neutronenbeugungsdiagramm müssen in diesem Fall wie bei unserer Probe durch eine Verunreinigung auch dieser Probe mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erklärt werden. Bei 77 K (Fig. 5b) finden die Autoren bei $\sin \theta/\lambda = 0,11\text{ \AA}^{-1}$ wie bei 293 K einen Reflex. Dieser sollte bei 77 K nicht mehr wie bei Raumtemperatur den magnetischen Reflex 111 von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ darstellen; vielmehr könnte er bereits den Beginn der magnetischen Ordnung im FeTaO_4 anzeigen. Für diese Interpretation spricht, dass Fadeeva *et al.* (1971, Fig. 2) und Astrov *et al.* (1973, Fig. 4) bei ihrer Probe bereits bei 77 K sehr starke magnetische Streuung gemessen haben.

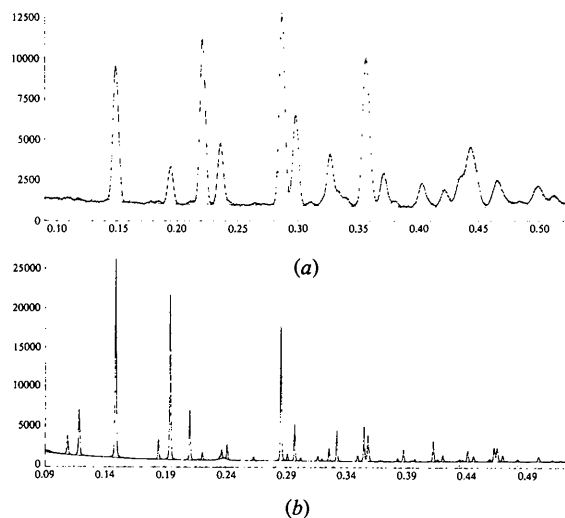


Fig. 2. Neutronen- und Röntgenbeugungspulverdiagramme von FeTa_2O_6 , aufgetragen gegen $\sin \theta/\lambda$. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund, im Neutronenfall zuzüglich von $\lambda/2$ -Reflexen, dar; die obere Linie stellt das berechnete Profil dar; die Punkte sind die Messwerte.

Nach Schröcke (1962), Panagos (1964) und Rocchiccioli-Deltcheff *et al.* (1970) existieren im System FeNbO_4 – FeTaO_4 Mischkristalle sowohl mit Wolframit- als auch mit Rutilstruktur. Im Hinblick auf die Untersuchung der magnetischen Ordnung wurde auch von einem Mischkristall $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7})\text{O}_4$ mit Rutilstruktur ein Neutronenbeugungspulverdiagramm aufgenommen. Von den drei untersuchten Verbindungen sind die Ergebnisse der Verfeinerungen der Neutronenbeugungsdiagramme einschliesslich der Gütewerte R und R_p (Klein & Weitzel, 1975) in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Auswertung der Röntgendiagramme ergab innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Parameter.

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten von $(\text{Fe}_x\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-x-y})\text{O}_2$ -Verbindungen mit Rutilstruktur bei 300 K in der Raumgruppe $P4_2/mnm$

	$(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,55})\text{O}_2^*$	$(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,15}\text{Ta}_{0,35})\text{O}_2$	$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$
B_A [\AA^2]	0,72 (4)	0,68 (4)	0,47 (6)
x_0	0,3019 (3)	0,3027 (3)	0,3033 (4)
B_0 [\AA^2]	0,82 (4)	0,51 (4)	0,37 (6)
a [\AA]	4,706 (1)	4,695 (1)	4,679 (1)
c [\AA]	3,051 (1)	3,053 (1)	3,048 (1)
R	0,035	0,033	0,033
R_p	0,067	0,063	0,083

* Nach Weitzel & Schröcke (1973).

Magnetische Ordnung

Fig. 4 zeigt ein Neutronenbeugungsdiagramm von $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$, das bei 4,2 K aufgenommen wurde, zusammen mit dem Ergebnis einer durchgeführten Profilanalyse. Der magnetische Reflex lässt sich auf Grund der Profilanalyse entsprechend dem ursprünglichen Modell (Fadeeva *et al.*, 1971) als Reflex 100 der MnF_2 -Struktur (Erickson, 1953) indizieren ($2\theta = 13,1^\circ$), nicht jedoch als Reflex $00\frac{1}{2}$ ($2\theta = 13,4^\circ$), wie in der zweiten Untersuchung vorgeschlagen wurde. Vor allem die Indizierung $\frac{111}{222}$ ($2\theta = 13,7^\circ$) des $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,55})\text{O}_2$ kommt nicht in Frage. An der Stelle des Reflexes 001 wird keine Intensität gefunden, was auf Momente in c -Richtung schliessen lässt. Die magnetische Ordnung ist damit dieselbe wie die im MnF_2 und im FeF_2 mit zweiwertigem Eisen (Erickson, 1953) sowie die im FeOF mit dreiwertigem Eisen (Chappert & Portier, 1966).

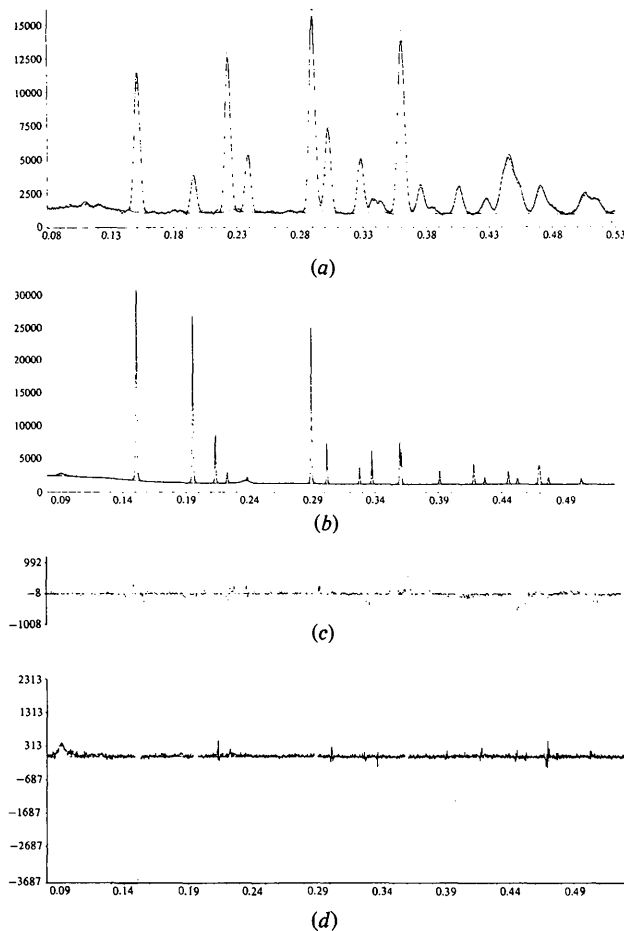


Fig. 3. Neutronen- und Röntgenbeugungspulverdiagramme von FeTaO_4 , aufgetragen gegen $\sin \theta/\lambda$. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund dar, bei (a) zuzüglich von $\lambda/2$ -Reflexen und von Fe_2O_3 -Reflexen, bei (b) zuzüglich eines Präparateträgerreflexes ($\sin \theta/\lambda = 0,236 \text{ \AA}^{-1}$). Die Punkte stellen Messwerte, die obere durchgezogene Linie das berechnete Profil für eine statistische Kationenverteilung dar. In der Beschriftung entsprechen Striche den Reflexlagen, Punkte den Reflexgruppen-grenzen. (c) Differenzdiagramm zu (a); (d) Differenzdiagramm zu (b).

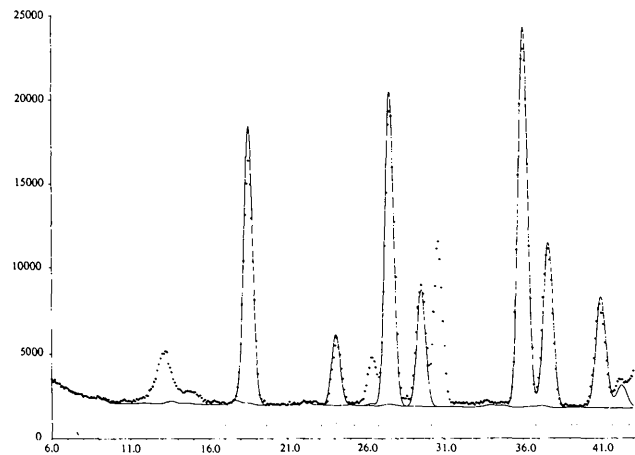


Fig. 4. Neutronenbeugungspulverdiagramm von $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ bei 4,2 K. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund zuzüglich von $\lambda/2$ -Reflexen dar, die obere das berechnete Profil der Kristallstruktur; die Punkte sind die Messwerte. Bei $2\theta = 14,8^\circ$ liegt der magnetische Reflex 100 des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; bei $2\theta = 26,5^\circ$ und $30,7^\circ$ kommen die Al-Reflexe 111 und 200 der Kryostatwände.

Wie beim $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,53})\text{O}_2$ ist auch beim $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ der magnetische Reflex stark verbreitert. Dass die Ordnung auf Grund der Lage des Reflexes nach der MnF_2 -Struktur statt der BEY-Struktur verläuft, bedeutet einen unterschiedlichen Einfluss von Niob und Tantal auf die sich einstellende magnetische Ordnung. Um diesem Einfluss nachzugehen, wurde auch ein Diagramm des $(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,15}\text{Ta}_{0,35})\text{O}_2$ bei 4,2 K aufgenommen. Es zeigt wie $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ einen verbreiterten Reflex 100.

Um die magnetische Nahordnung der drei Verbindungen genauer zu untersuchen, wurden obige, bei 4,2 K im Abstand von $\frac{1}{10}^\circ$ aufgenommenen Messungen im Bereich der diffusen Streuung mit $\frac{2}{100}^\circ$ Schrittweite wiederholt. Die Ergebnisse zeigt Fig. 5. Es fallen die stärkere Linienverbreiterung und verschobene Lage des Reflexes vom $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,53})\text{O}_2$ verglichen mit den Reflexen der beiden Ta-haltigen Verbindungen auf. Bei den Ta-Verbindungen überlagert sich einer Flanke des Reflexes 100 der magnetische Reflexe 100 des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, was bei der Auswertung berücksichtigt wurde.

Das Profil der verbreiterten Reflexe lässt sich sehr gut durch das Faltungsintegral einer Gauss- mit einer Lorentzfunktion beschreiben. Der freie Parameter H_L (halbe Breite in 2θ der Lorentzfunktion auf halber Höhe) ergab sich aus einer Anpassung des Faltungs-

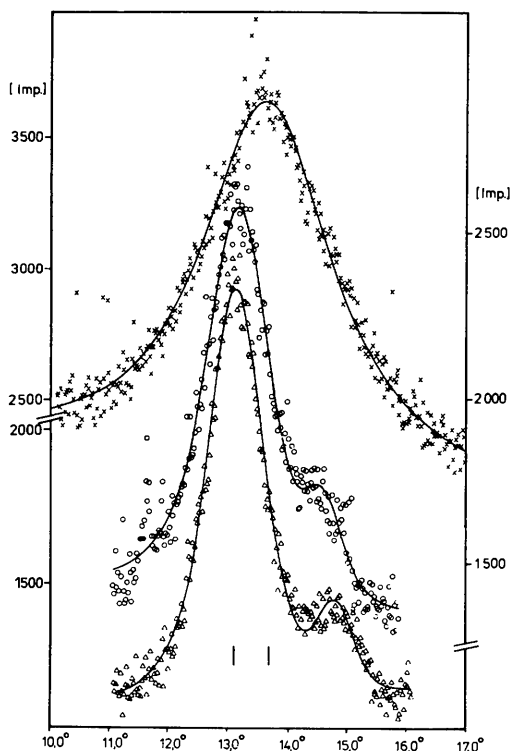


Fig. 5. Magnetische Reflexe $\frac{111}{222}$ von $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,53})\text{O}_2$ (oben), 100 von $(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,15}\text{Ta}_{0,35})\text{O}_2$ (Mitte) und 100 von $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ (unten), jeweils bei 4,2 K; die Linien sind die an die Messwerte angepassten Faltungsintegrale einer Gauss- mit einer Lorentzfunktion.

integrals nach der Methode der kleinsten Quadrate an die beobachteten Daten. Die volle Halbwertsbreite der Gaussfunktion $2H_G$ konnte von den nicht verbreiterten Kernreflexen übernommen werden; sie beträgt an der Stelle des Maximums der diffusen Streuung $2H_G = 0,68^\circ$.

Das Faltungsintegral

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x-u)L(u) du$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Y_G}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-u)^2}{2\sigma^2}\right] \frac{Y_L}{\pi} \frac{H_L}{H_L^2 + u^2} du$$

lässt sich durch Fouriertransformation auswerten (Erdélyi, 1954). Man erhält:

$$F(x) = \frac{Y_L Y_G}{\sigma\sqrt{2\pi}} \text{Re}\{e^{z^2} \text{erfc}(z)\},$$

wobei:

$$z = \sqrt{\ln 2} \frac{H_L}{H_G} \left(1 + i \frac{x}{H_L}\right),$$

Y_L, Y_G = integrale Intensitäten der Lorentz-, -bzw. Gaussfunktionen,

$$x = 2\theta - 2\theta_0,$$

$$\sigma = \frac{H_G}{\sqrt{2 \ln 2}},$$

$$\text{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt.$$

Dabei muss die komplexe Fehlerfunktion $\text{erfc}(z)$ durch Reihenentwicklung numerisch berechnet werden (Abramowitz & Stegun, 1965).

Für die halben Halbwertsbreiten H_F, H_G und H_L konnte der folgende numerische Zusammenhang abgeleitet werden:

$$\frac{H_F}{H_G} = \frac{H_L}{H_G} + \left(1 + 0,36045 \frac{H_L}{H_G}\right)^{-1,5138}.$$

Die Ergebnisse der Messungen bei 4,2 K und die Umrechnung der Lorentzverbreiterung in Korrelationslängen $\xi = \lambda/2 \cos \theta \sin H_L$ lauten:

$(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,53})\text{O}_2$:

$$H_L = 1,18 (4)^\circ \quad H_F = 1,28 (4)^\circ \quad \xi = 26 \pm 1 \text{ \AA};$$

$(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,15}\text{Ta}_{0,35})\text{O}_2$:

$$H_L = 0,46 (2)^\circ \quad H_F = 0,65 (2)^\circ \quad \xi = 67 \pm 3 \text{ \AA};$$

$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$:

$$H_L = 0,35 (1)^\circ \quad H_F = 0,56 (1)^\circ \quad \xi = 88 \pm 2 \text{ \AA}.$$

Die Korrelationslängen sind bei den beiden Ta-Verbindungen erheblich höher als bei der Nb-Verbindung. Es soll davon ausgegangen werden, dass deren Grösse bei den Ta-Verbindungen durch die Zahl der diamagnetischen Ta-Ionen bestimmt wird, da diese eine Einstellung der Fernordnung verhindern. Beim $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,55})\text{O}_2$ ist die Korrelationslänge wesentlich kleiner; es muss hier daher noch ein zweiter Einfluss neben dem der diamagnetischen Verdünnung hinzukommen. Dafür ist eine Antiphasenstruktur, die auf der BEY-Struktur aufbaut, als Ursache vorgeschlagen worden (Weitzel, 1972). Genau diese Antiphasenbildung lässt die MnF_2 -Struktur nicht zu, so dass die niedrigeren experimentellen Halbwertsbreiten der Ta-Verbindungen verglichen zur Verbindung $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,55})\text{O}_2$ den alten Vorschlag erhärten, die Verbreiterung bei der letzten Verbindung als zusammengesetzt aus einem Stapelfehlerbeitrag und einem Beitrag infolge diamagnetischer Verdünnung zu deuten.

Suszeptibilitätsmessungen (Fadeeva *et al.*, 1971; Astrov *et al.*, 1973; Nørlund Christensen *et al.*, 1976) am $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_2$ ergaben für die reziproke Suszeptibilität ein breites Minimum bei etwa 25 K, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Solche Messungen fehlen vom $(\text{Fe}_{0,45}\text{Nb}_{0,55})\text{O}_2$. Jedoch existieren für diese Verbindung im Temperaturbereich zwischen 2 und 140 K Neutronenbeugungsexperimente, die die beschriebene diffuse magnetische Streuung (Weitzel, 1972) ergaben, ohne dass ein besonderer Phasenübergang in diesem Temperaturbereich erkennbar war. Daraus ergibt sich, dass weitere Untersuchungen dieser Art erforderlich sind.

Theoretische Arbeiten untersuchen die Grenzkonzentration p_c der diamagnetischen Verdünnung, bis herab zu welcher sich magnetische Fernordnung ausbilden kann. Diese Grenzkonzentration ist abhängig von der Art und Dimensionalität einer magnetischen Struktur, weiterhin von der Dimension des Ordnungsparameters. Dreidimensionale magnetische Strukturen vertragen je nach Art der Struktur den Einbau diamagnetischer Ionen bis herab zu einer Grenzkonzentration von $0,15 < p_c < 0,30$; für zweidimensionale Strukturen findet man $0,5 < p_c < 0,6$ (Zvyagin & Anders, 1975). Die Néeltemperaturen sinken mit fallender Konzentration p der magnetischen Ionen von $T_N(p)/T_N(1) = 1$ für $p = 1$ auf $T_N(p_c)/T_N(1) = 0$. Berechnungen ergaben für ein kubisch-raumzentriertes Gitter $p_c = 0,24$ (Sykes & Essam, 1964). Speziell für die Rutilstruktur wurde die Abhängigkeit der Grenzkonzentration vom Verhältnis λ zweier Austauschwechselwirkungen J_A (entlang der c -Achse) und J_B (in der Raumdiagonalen) berechnet. Für Werte $0 \leq \lambda \leq 1,8$ wurden dabei Grenzkonzentrationen $0,20 \leq p_c \leq 0,25$ gefunden (Elliott & Heap, 1962). Messungen an $\text{Mn}_p\text{Zn}_{1-p}\text{F}_2$ decken sich mit diesen Berechnungen (Baker, Lourens & Stevenson, 1961). Für die untersuchten (Fe,Nb)- bzw. (Fe,Ta)-Verbindungen mit $p = 0,5$ findet man $0,48 \geq T_N(0,5)/T_N(1) \geq 0,37$ (Elliott &

Heap, 1962). Geht man von den bei Rutilen üblichen Temperaturen für den Übergang in die geordneten Phasen aus, so stellt sich die Frage nach einer Dimensionalität kleiner als drei für die magnetischen Strukturen.

Herrn Professor H. Schröcke danken wir vielmals für die Herstellung der Pulverproben. Weiter danken wir dem Kernforschungszentrum KfK Abt. KTB/FR2 in Karlsruhe für die kostenlose Bereitstellung eines Strahlrohres am FR2 und eines Arbeitsplatzes. Dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) danken wir für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- ABRAMOWITZ, M. & STEGUN, I. A. (1965). *Handbook of Mathematical Functions*. New York: Dover.
- ASTROV, D. N., KRYUKOVA, N. A., ZORIN, R. B., MAKAROV, V. A., OZEROV, R. P., ROZHDESTVENSKIL, F. A., SMIRNOV, V. P., TURCHANINOV, A. M. & FADEEVA, N. V. (1973). *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 1017–1023; *Kristallogr.* (1972). **17**, 1152–1161 (in russisch).
- BAKER, J. M., LOURENS, J. A. & STEVENSON, R. W. H. (1961). *Proc. Phys. Soc.* **77**, 1038–1041.
- CHAPPERT, J. & PORTIER, J. (1966). *Solid State Commun.* **4**, 395–398.
- ELLIOTT, R. J. & HEAP, B. R. (1962). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **265**, 264–283.
- ERDÉLYI, E. (1954). *Table of Integral Transforms*. New York: McGraw-Hill.
- ERICKSON, R. A. (1953). *Phys. Rev.* **90**, 779–785.
- FADEEVA, N. A., OZEROV, R. P., SMIRNOV, V. P., MAKAROV, V. A., MAKAROV, E. F., POVITSKY, V. A., KRJUKOVA, N. A. & ZORIN, R. B. (1971). *J. Phys. (Paris) Colloq.* **32C1**, 503–505.
- KELLER, C. (1962). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318**, 89–106.
- KLEIN, S. & WEITZEL, H. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 54–59.
- NØRLUND CHRISTENSEN, A., JOHANSSON, T. & LEBECH, B. (1976). *J. Phys. C*, **9**, 2601–2610.
- PANAGOS, A. (1964). *Vergleich des kristallchemischen Verhaltens von Nb und Ta in chemisch analogen Oxydverbindungen*. Dissertation ETH Zürich.
- RIETVELD, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71.
- ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C., DUPUIS, T., FRANCK, R. & HARMELIN, M. (1970). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **67**, 2037–2044.
- SCHRÖCKE, H. (1962). *Beitr. Mineral. Petrogr.* **8**, 339–348.
- SYKES, M. F. & ESSAM, J. W. (1964). *Phys. Rev.* **133**, A310–A315.
- TURNOCK, A. C. (1965). *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 258–261.
- WEITZEL, H. (1972). *Solid State Commun.* **11**, 313–317.
- WEITZEL, H. (1973). *KfK-Nachrichten, Karlsruhe*, **5**, Heft 2, 27–31.
- WEITZEL, H. & KLEIN, S. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 380–384.
- WEITZEL, H. & SCHRÖCKE, H. (1973). *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **119**, 285–309.
- WÖLFEL, E. (1979). Unveröffentlicht.
- ZVYAGIN, A. I. & ANDERS, A. G. (1975). *Sov. Phys. JETP*, **40**, 154–157.