

Magnetische Strukturen von NiNb_2O_6 und Fe_2WO_6

VON HANS WEITZEL

Fachgebiet Strukturforschung der TH, D 61 Darmstadt, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 2. Juni 1975; angenommen am 20. Oktober 1975)

The magnetic structures of the columbite NiNb_2O_6 and of Fe_2WO_6 of tri- α - PbO_2 structure were solved by means of neutron diffraction. NiNb_2O_6 consists of a collinear magnetic structure with a doubled b axis and the direction of the magnetic moments parallel to the a axis. The magnetic space group is P_b2_1/c . Fe_2WO_6 consists of a complicated canted structure with moments forming an angle of 23.5° with the c axis. The z component orders according to $+++----$, the x component orders according to $++---++$. The magnetic space group is $Pn'c2'$.

Einleitung

In früheren Arbeiten sind für die Columbite FeNb_2O_6 und MnNb_2O_6 (Weitzel, 1971; Klein & Weitzel, 1976), CoNb_2O_6 (Weitzel & Klein, 1973) und MnTa_2O_6 (Klein & Weitzel, 1976) drei verschiedene magnetische Strukturen gefunden worden. Im Anschluss an diese Arbeiten ist die magnetische Struktur von NiNb_2O_6 untersucht worden.

Über die Kristallstruktur von Fe_2WO_6 liegen verschiedene Ergebnisse vor. Die Verbindung wurde erstmals 1957 ohne Angabe ihrer Struktur beschrieben (Kozmanov, 1957); in einer späteren Arbeit wird Fe_2WO_6 die Columbitstruktur zugeschrieben (Bayer, 1962, 1965). Hat die α - PbO_2 -Struktur AO_2 die Gitterkonstanten a, b, c so bildet die Columbitstruktur AB_2O_6 dazu eine Überstruktur mit einer Zelle $3a, b, c$. Die Raumgruppe bleibt $Pbcn$. Nach diesen Arbeiten (Bayer, 1962, 1965) soll Fe_2WO_6 durch langsames Abkühlen von Temperaturen oberhalb 900°C auch in einer zweiten Modifikation mit einer Zelle $3a, 3b, 2c$ existieren, die eine Überstruktur zur Columbitstruktur darstellt. Dementgegen steht eine Arbeit, in der eine Zelle $a, 3b, c$ berichtet und darauf hingewiesen wird, dass Fe_2WO_6 keine Columbitstruktur hat (Trunov & Kovba, 1966). Dieses Ergebnis wurde durch eine röntgenographische Strukturbestimmung an einem Einkristall bestätigt (Galy & Senegas, 1972; Senegas & Galy, 1974). Danach besitzt Fe_2WO_6 eine Überstruktur zur α - PbO_2 -Struktur mit einer Zelle $a, 3b, c$. Die Gitterkonstanten lauten $a=4,576$, $b=16,766$ und $c=4,967 \text{ \AA}$. Die beiden Eisenionen besetzen die Punktlagen 0,5 0,4436 0,75 und 0,5 0,7758 0,75. Da die Raumgruppe $Pbcn$ erhalten bleibt, können die Fe- und W-Kationen nicht mehr schichtweise getrennt bleiben. Auch zwei der drei Zick-Zack-Ketten der Kationen entlang der c -Achse sind aus Fe- und W-Kationen im Wechsel aufgebaut, nur die dritte Kette rein aus Fe-Ionen. Diese Struktur wurde Tri- α - PbO_2 -Struktur genannt. In einer weiteren Arbeit (Parant, Bernier & Michel, 1973) werden jedoch wieder die älteren Ergebnisse (Bayer, 1962, 1965) bestätigt, nach denen Fe_2WO_6 in den beiden Modifikationen Columbit

$3a, b, c$ und einer Überstruktur $3a, 3b, 2c$ dazu kristallisieren soll. Demnach würde Fe_2WO_6 je nach der Darstellungsmethode in drei verschiedenen Modifikationen existieren. Es fällt jedoch in den Arbeiten auf, die Fe_2WO_6 in Columbitstruktur beschreiben, dass die mitgeteilten d -Wert-Tabellen für die Columbitphase und deren Überstrukturphase praktisch keine Reflexe enthalten, die die Verdreifachung der a -Achse verlangen. Insofern bedarf die Existenz dieser beiden Phasen noch einer Überprüfung durch eine Einkristallanalyse.

Kristallstruktur von Fe_2WO_6

Von einer bei 1100°C durch Festkörperreaktion dargestellten Probe wurde ein Neutronenbeugungspulverdiagramm bei Raumtemperatur aufgenommen. Um die Kationenverteilung in Fe_2WO_6 zu bestimmen, wurde von der Raumgruppe $Pbcn$ und einer Elementarzelle $3a, 3b, c$ ausgegangen. Lautet 0 0 0,25 die Punktlage des einzigen Kations in der α - PbO_2 -Struktur, so existieren zehn verschiedene Besetzungsmöglichkeiten der Kationenplätze in der neuen Zelle:

	x	y	z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	C
1	$\sim \frac{1}{6}$	$\frac{1}{3} - y/3$	$\sim \frac{3}{4}$	Fe	W	Fe	Fe	Fe	W	Fe	W	Fe	Fe
2	$\sim \frac{1}{6}$	$\frac{1}{3} + y/3$	$\sim \frac{1}{4}$	Fe	Fe	W	Fe	W	Fe	W	Fe	Fe	Fe
3	$\sim \frac{1}{3}$	$y/3$	$\sim \frac{1}{2}$	W	Fe	Fe	W	Fe	Fe	Fe	Fe	W	Fe
4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - y/3$	$\frac{1}{3}$	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	W	W	W	W	W
5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + y/3$	$\frac{1}{2}$	W	W	W	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	W
6	0	$y/3$	$\frac{1}{2}$	Fe	Fe	Fe	W	W	Fe	Fe	Fe	Fe	W

Bei den Modellen 3, 4 und 8 reduziert sich die Elementarzelle auf $a, 3b, c$ mit nur drei Punktlagen. Modell C stellt die Columbitstruktur $3a, b, c$ dar. Die Überprüfung dieser Modelle geschah in der Weise, dass mit Hilfe des Programms PERNOD (Klein & Weitzel, 1975) und den bekannten Atomparametern (Senegas & Galy, 1974) ein Pulverdiagramm berechnet und mit dem beobachteten verglichen wurde. Das einzige Modell, das das beobachtete Pulverdiagramm richtig wiedergibt, ist das Modell 8; es ist identisch mit dem von Senegas & Galy (1974). Alle anderen Modelle liefern erhebliche Abweichungen. Fig. 1 zeigt das

beobachtete Pulverdiagramm zusammen mit dem berechneten Profil von Modell 8. Alle nicht von dem berechneten Profil erfassten, beobachteten Reflexe stammen von Fe_2O_3 , dessen erster Reflex 100 bei $2\theta = 14,8^\circ$ einen magnetischen Reflex darstellt. Da der magnetische Reflex 111 fehlt, liegt die magnetische Struktur des Fe_2O_3 mit Spins parallel zur 111-Achse vor, die sonst beim Fe_2O_3 erst unterhalb -20°C stabil ist (Shull, Strauser & Wollan, 1951).

Magnetische Struktur von NiNb_2O_6

Ein Neutronenbeugungspulverdiagramm aufgenommen bei 4,2 K zeigt vor allem und sehr stark den Reflex $0\bar{1}0$ bei $2\theta = 5,4^\circ$. Damit ist die b Achse gegenüber der chemischen Struktur verdoppelt, und es kommen für die magnetische Struktur die Modelle α, β, β' und γ infrage, die bereits beim FeNb_2O_6 diskutiert wurden (Weitzel, 1971):

$$\begin{aligned}\alpha: S_1 &= S_2 = S_3 = S_4 \\ \beta: S_1 &= -S_2 = S_3 = S_4 \\ \beta': S_1 &= S_2 = S_3 = -S_4 \\ \gamma: S_1 &= S_2 = -S_3 = -S_4.\end{aligned}$$

Ein Vergleich der berechneten Intensitäten dieser vier Modelle mit den beobachteten Intensitäten zeigt, dass wegen des starken Reflexes $0\bar{1}0$ verglichen zu allen weiteren Reflexen nur das Modell α infrage kommt,

und zwar mit einer Momentrichtung parallel zur a -Richtung. Die Struktur ist in Fig. 2 dargestellt. Die magnetische Raumgruppe lautet P_b2_1/c (Koptsik, 1966). Mit der Symmetrie verträglich wären zur gefundenen α_x -Komponente noch eine α_z -Komponente oder eine γ_z -Komponente. Beide Komponenten, die nur Änderungen in den Intensitäten ergeben, konnten nicht nachgewiesen werden. Eine genauere Auswertung mit Profilanalyse ist noch durchzuführen.

Magnetische Struktur von Fe_2WO_6

Fig. 3 zeigt ein Neutronenbeugungspulverdiagramm, aufgenommen bei 4,2 K. Die Flächen zwischen der Untergrundlinie, in die die Fe_2O_3 -Reflexe und die Kernreflexe des Fe_2WO_6 einbezogen sind, und der oberen durchgezogenen Linie stellen die beobachteten Intensitäten der magnetischen Reflexe dar. Sämtliche magnetischen Reflexe sind in der chemischen Zelle $a, 3b, c$ indizierbar. Da die magnetische Struktur nicht unter Verdreifachung der b -Achse entstehen kann, ist noch einmal die Notwendigkeit der Verdreifachung der b -Achse bereits der Kristallstruktur bewiesen und die Columbitstruktur für Fe_2WO_6 ausgeschlossen. Die beobachteten Intensitäten sind in Tabelle 1 normiert dargestellt. Die eingeklammerten Intensitäten sind nicht ermittelbar, da diese Reflexe auf starken Kernreflexen liegen.

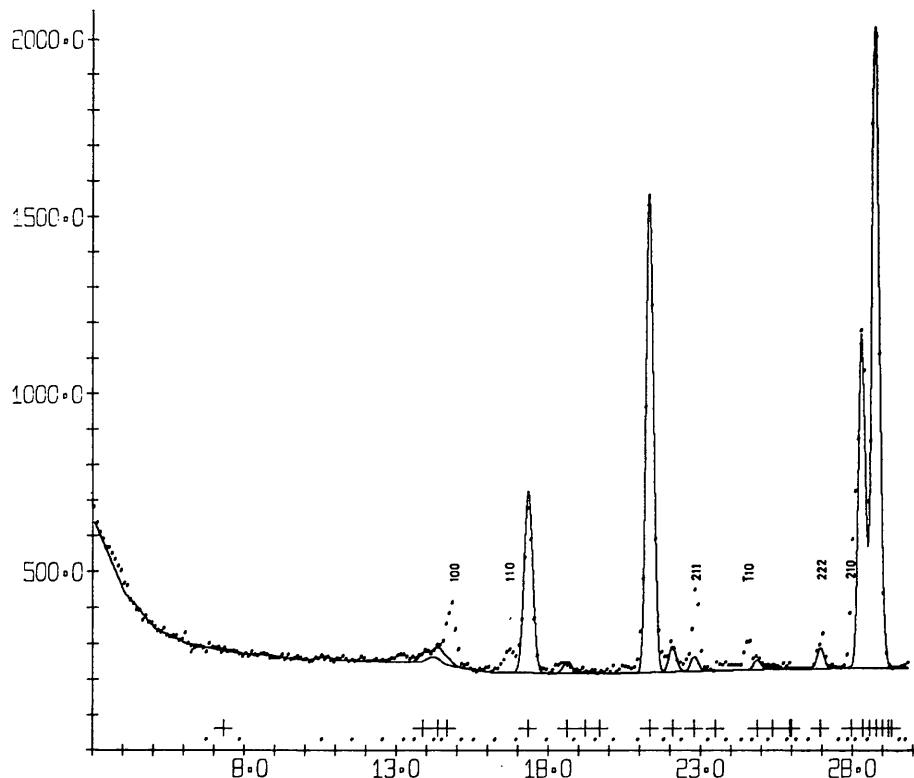


Fig. 1. Neutronenbeugungspulverdiagramm von Fe_2WO_6 bei 300 K. Die gepunktete Linie stellt die Messwerte, die durchgezogene Linie das berechnete Profil nach Modell 8 dar. Indiziert sind Fe_2O_3 -Reflexe. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund zuzüglich von $\lambda/2$ -Reflexen dar. In der Beschriftung entsprechen Kreuze Reflexen, Punkte den Reflexgruppengrenzen.

Um die magnetische Struktur zu lösen, wurde zunächst von kollinearen Strukturen ausgegangen, von denen zehn verschiedene existieren, bei denen je Schicht zwei Momente antiparallel zu den beiden anderen Momenten derselben Schicht stehen. Alle diese Modelle entfallen ebenso wie das ferromagnetische Modell da in diesen 11 Modellen der Reflex 100 ausgelöscht ist. Weiterhin liefert kein Modell die beobachteten Verhältnisse der Intensitäten der Reflexe 010, 020 und 030, die unabhängig von der Momentrichtung sind. Es verbleibt einzig ein Modell S_z , bei dem die Momente der Schicht $x=0$ parallel untereinander und antiparallel zu denen der Schicht $x=0,5$ stehen. Intensitätsberechnungen zeigen, dass die Momente parallel zur z -Achse liegen müssen; die Werte für dieses Modell S_z sind in Tabelle 1 angeführt. Die magnetische Raumgruppe lautet $Pbc'n'$ (Kopitsik, 1966).

Tabelle 1 und Fig. 3 zeigen jedoch, dass mit diesem Modell S_z die eindeutig bei 4,2 K erschienenen Reflexe 021 und 040 nicht erfasst sind. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, eine Verkantung der Momente durch Hinzufügung einer x -Komponente einzuführen. Eine y -Komponente kommt nicht infrage, da sie die zweizählige Antiachse 2_y durch die Momentlage zerstören würde. Will man die Symmetrie $Pbc'n'$ der

S_z -Komponente beibehalten, kommen wegen der zwei Fe-Punktlagen zwei Modelle U_x und F_x in Frage:

Moment	1	2	3	4	5	6	7	8
S_z	+	+	+	+	-	-	-	-
U_x	+	-	-	+	-	+	+	-
F_x	+	+	+	+	+	+	+	+
T_x	+	+	-	-	-	-	+	+

Modell U_x entfällt, da in ihm der Reflex 020 sehr stark kommen müsste, die Reflexe 021 und 040 jedoch nur

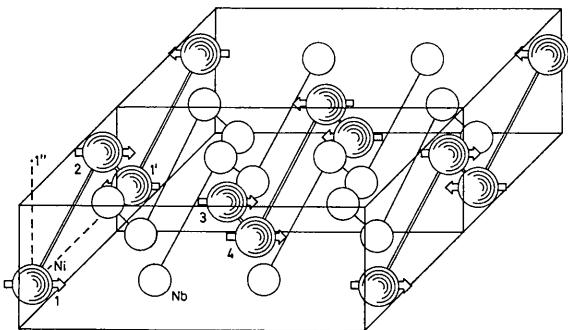


Fig. 2. Magnetische Struktur von NiNb_2O_6 .

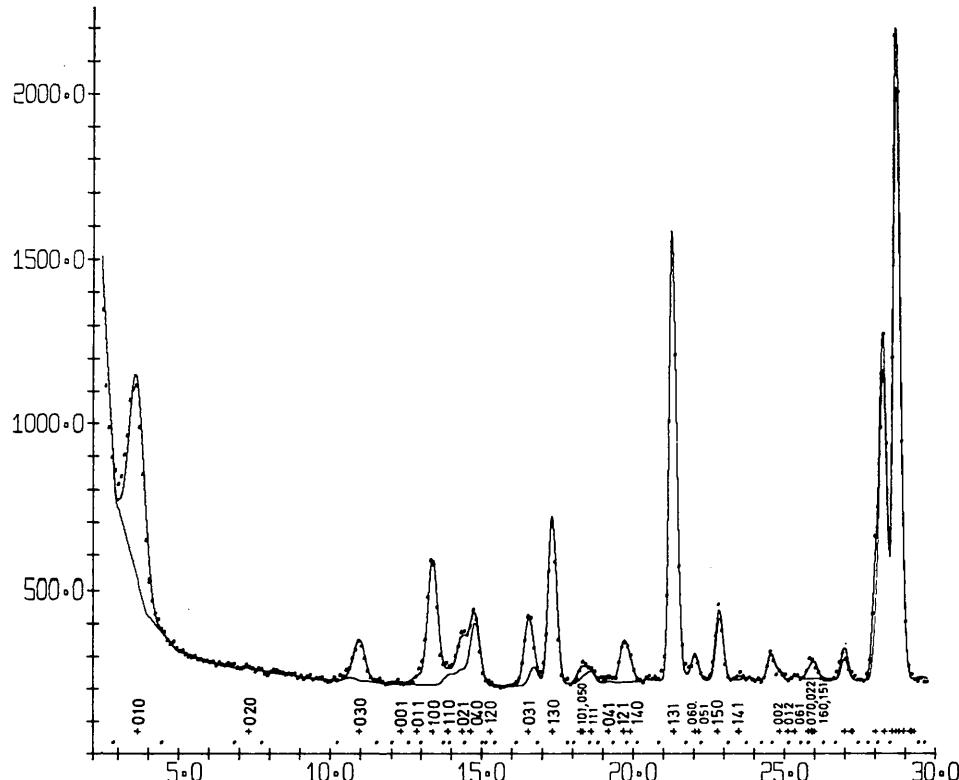


Fig. 3. Neutronenbeugungspulverdiagramm von Fe_2WO_6 bei 4,2 K. Die gepunktete Linie stellt die Messwerte dar, die obere durchgezogene Linie ein Profil, das durch Faltung der beobachteten integralen Intensitäten berechnet wurde. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund zuzüglich von $\lambda/2$ - und λ -Kernreflexen des Fe_2WO_6 und zuzüglich von Kernreflexen und dem magnetischen 100-Reflex von Fe_2O_3 dar. In der Beschriftung entsprechen Kreuze Reflexen, Punkte den Reflexgruppengrenzen.

sehr schwach. Die Intensitäten der ferromagnetischen Komponente F_x sind in Tabelle 1 für einen Verkantungswinkel von 30° aus der c -Richtung heraus aufgeführt. Würde man den Winkel grösser wählen, würden die Reflexe 021 und 040 zwar stärker werden, ebenso aber auch die Reflexe 002 und 061, die nicht beobachtet wurden. Die F_x -Komponente soll daher verworfen werden. Dagegen liefert ein Modell T_x (s.o.), das eine Symmetrierniedrigung mit sich bringt, sehr gute Ergebnisse; sie sind in Tabelle 1 aufgeführt. Fig. 4 zeigt die magnetische Struktur $S_z T_x$. Der Verkantungswinkel zur c -Achse beträgt $\varphi_c = 23,5^\circ$. Die Gütefaktoren (in I) betragen $R=0,041$ für die S_z -Reflexe allein und $R=0,061$ für alle Reflexe zusammen. Verdrehungen um $\pm 1^\circ$ in der a/c -Ebene erhöhen diesen

Wert bereits auf $R=0,067$. Aus den Skalierungsfaktoren von Kern- und magnetischen Reflexen resultiert eine Spinquantenzahl $S=1,70$ bei 4,2 K. Das Modell T_x besitzt für sich allein die magnetische Raumgruppe $Pbcn'$; für das verkantete Modell $S_z T_x$ resultiert daraus $Pb2'n' (=Pn'c2')$.

Diskussion

Zu jeder gefundenen x -Komponente ist bei allen Columbiten jeweils eine z -Komponente diskutiert worden, die zu den gefundenen magnetischen Strukturtypen passen würde, ohne die Symmetrie der magnetischen Struktur zu verletzen (Weitzel, 1971; Weitzel & Klein, 1973):

	$FeNb_2O_6$	$MnNb_2O_6$	$CoNb_2O_6$	$NiNb_2O_6$	$MnTa_2O_6$
beobachtet	β_x	$G_x A_z$	III_z	α_x	$G_x A_z$
magnetische Raumgruppe	$Pb2_12_12_1$	$Pb'cn$	$P_{2_1}2_1/b$	$P_{2_1}2_1/c$	$Pb'cn$
erlaubte Komponente	β_z	II_z	α_z, γ_z	$2/m$	$m'mm$
magnetische Punktgruppe	222				

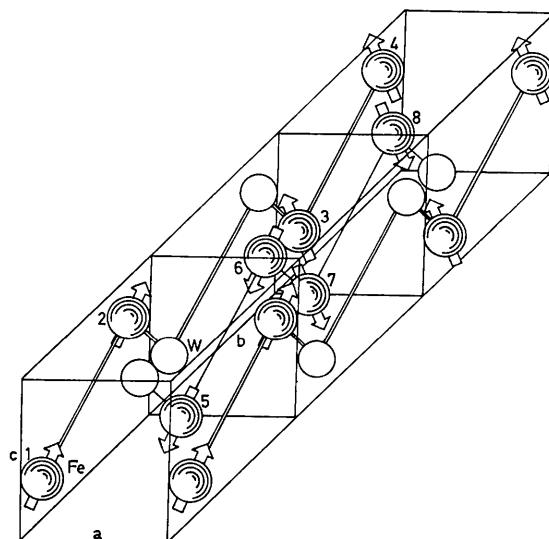


Fig. 4. Magnetische Struktur von Fe_2WO_6 . Kationen in der selben b/c -Ebene sind miteinander verbunden.

Beim $FeNb_2O_6$ muss die Verknüpfung $\beta_x \beta_z$ nicht-kollinear erfolgen. Fragt man, wie die z -Komponente ausfallen muss, damit die Momente in Richtung auf die Me-O-Bindung innerhalb der a/c -Ebene gedreht sind, so ergeben sich genau die magnetischen Strukturtypen für die z -Komponenten, die auch mit der Symmetrie verträglich wären. Dabei ist beim $NiNb_2O_6$ die z -Komponente γ_z zu wählen. Bei der Mischkristallreihe $Mn(Nb, Ta)_2O_6$ konnte eine Verkantung der Momente genau dieser Art nachgewiesen werden (Klein & Weitzel, 1976). Ebenso konnten so die orthogonale Schraubenstruktur des $FeTa_2O_6$ und die magnetischen Strukturen der Wolframite verstanden werden (Weitzel & Klein, 1974). Bei den Columbiten $MeNb_2O_6$ (Fe, Co, Ni) konnten in Neutronenbeugungspulverdiagrammen bislang keine z -Komponenten nachgewiesen werden.

Die gefundenen Symmetrierniedrigungen sind vor allem beim $CoNb_2O_6$ und beim $NiNb_2O_6$ erheblich. Die magnetische Punktgruppe lässt ablesen, dass ein magneto-elektrischer Effekt bei $FeNb_2O_6$, $MnNb_2O_6$

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Intensitäten von Fe_2WO_6 für verschiedene Modelle S, T und U

	I_{beob}	I_{ber} S_z	I_{ber} T_x	I_{ber} F_x		I_{beob}	I_{ber} S_z	I_{ber} T_x	I_{ber} F_x
010	100,0	100,0				041	1,7		
020	0,6		0,8	0,5		121	9,3	9,1	0,7
030	15,1	15,0				140	4,7	7,0	
001	0,0					131	(0,0)		7,9
011	2,8	0,8				060	0,0		1,1
100	40,5	42,2				051	0,0	0,3	
110	1,6		0,5	0,3		150	(2,2)		
021	9,9		9,8	5,6		141	0,8	1,0	1,8
040	4,3		4,0	2,5		002	0,0		1,0
120	0,6	0,5				012	0,0	0,1	
031	16,7	17,3				061	0,0	0,0	2,7
130	(0,0)			1,4		070		0,0	3,5
101 } 050 }	3,1 4,1					022 } 160 }	5,1 4,1	0,1 0,3	
111	0,7		2,1	1,2		151 }			0,1

und MnTa_2O_6 beobachtbar sein muss (Birss, 1966). Beim MnNb_2O_6 wurde dieser nachgewiesen und dabei die magnetische Punktgruppe $m'mm$ bestätigt (Holmes, Ballman & Hecker, 1972). Die A_z -Komponente wurde dabei nicht diskutiert. Sie ist wie auch eine erlaubte z -Komponente β_z beim FeNb_2O_6 mit Hilfe des magneto-elektrischen Effektes nicht nachweisbar, da sie die Symmetrie nicht vermindert.

Die magnetischen Strukturen von Columbiten und Wolframiten kann man sich aus b/c -Schichten aufgebaut vorstellen (Weitzel & Klein, 1973). Alle möglichen magnetischen Strukturen lassen sich aus sechs in Fig. 5 dargestellten Schichtenmodellen 1–6 herleiten. Hinzu kommen noch magnetische Strukturen, die durch die Kombination der Schichtenmodelle 4 und 6 entstehen. Zu den vier Austauschwechselwirkungen (drei unabhängigen) $I_{11'}$, $I_{11''}$, I_{12} und $I_{21'} (=I_{34})$ innerhalb einer Schicht kommen noch zwei weitere zwischen den Schichten hinzu, nämlich $I_{13} (=I_{1'3}=I_{24})$ und $I_{14} (=I_{1'4}=I_{23})$ (vgl. Fig. 2). Die Gleichsetzungen gelten dabei für die Raumgruppe der chemischen Struktur $Pbcn$. In Tabelle 2 sind die Wechselwirkungen tabelliert; das Symbol $+$, $-$ bedeutet, dass diese Wechselwirkungen mit beiden Vorzeichen vorkommen, und daher inaktiv sind. Besonderswert sind die Strukturen 3-II (CoNb_2O_6) und 3-III, bei denen die Wechselwirkung I_{14} zwischen den Schichten über die Wechselwirkungen I_{12} und $I_{21'}$ innerhalb einer Schicht dominiert, sowie die Strukturen 4,6- α (NiNb_2O_6) und 4,6- γ , bei denen dasselbe für die Wechselwirkung I_{13} gilt. Die beiden Strukturen a und b des Schichtenmodells 1 unterscheiden sich durch die verschiedene Art der Folge der magnetischen Schichten; einmal stehen die beiden Schichten so zueinander, dass die Verbindungslinien mit $I_{12}>0$ von Schicht zu Schicht parallel aufeinander folgen; im anderen Modell kreuzen sich diese Linien von Schicht zu Schicht. Die Schichtenmodelle 1 und 2 sind bei den Columbiten nicht gefunden worden; wohl aber sind diese zwei und nur diese bei den Wolframiten gefunden worden (Weitzel & Klein, 1973).

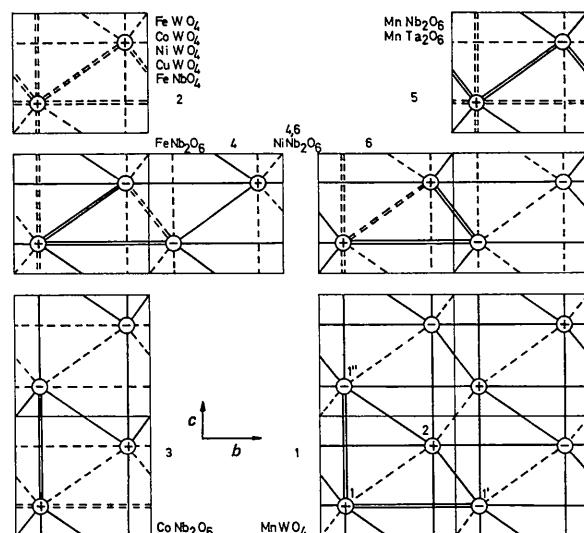


Fig. 5. Mögliche Schichtenmodelle 1–6 und 4,6 für die Geometrie von Wolframit und Columbit.

Beim Fe_2WO_6 sind die Wechselwirkungen innerhalb einer Schicht nicht mehr dominierend, da wegen der Wolframionen in den Schichten diese magnetisch nur noch als Bänder entlang der c -Achse existieren und der Abstand der Schichten von 7,0 bei den Columbiten auf 2,3 Å beim Fe_2WO_6 verkürzt ist. Wesentlich werden die Wechselwirkungen zwischen zwei Schichten; sie sind für die beiden kürzesten Abstände negativ. Eine Überprüfung der T_x -Komponente wäre neben einer Neutronenbeugungsuntersuchung an Einkristallen auch mit Hilfe des magneto-elektrischen Effektes möglich. Die S_z -Komponente mit der Raumgruppe $Pbc'n'$ gehört der magnetischen Kristallklasse $mm'm'$ an. In dieser Klasse ist kein magneto-elektrischer Effekt beobachtbar (Birss, 1966). Dagegen gehört die magnetische Raumgruppe $Pn'c'2'$ zur Kristallklasse $2'm'm$, in der ein magneto-elektrischer Effekt erlaubt ist.

Tabelle 2. Mögliche magnetische Strukturen für Columbite

	$I_{11'}$	$I_{11''}$	I_{12}	$I_{21'}$	I_{13}	I_{14}	
1	–	–	+ , –	+ , –	+ , – + , –	+ , – + , –	a b
2	+	+	+	+	+	+	F C
3	+	–	+ , –	+ , –	+ , – + , – + , –	+ , – + , – –	I II CoNb_2O_6 III
4	–	+	–	+	+ , –	+ , –	β FeNb_2O_6
5	+	+	–	–	+	–	G $x\text{-MnNb}_2\text{O}_6$, $x\text{-MnTa}_2\text{O}_6$ A $z\text{-MnNb}_2\text{O}_6$, $z\text{-MnTa}_2\text{O}_6$
6	–	+	+	–	+ , –	+ , –	β'
4, 6	–	+	+ . –	+ , –	+ –	+ , – + , –	α NiNb_2O_6 γ

Herrn Professor Dr H. Schröcke, München, danke ich vielmals für die Darstellung der beiden Proben. Weiterhin danke ich der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, Abteilung RBT/KTB, für die Bereitstellung des Strahlrohres und eines Arbeitsplatzes am Reaktor FR2 sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- BAYER, G. (1962). *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **39**, 535–554.
 BAYER, G. (1965). *U. S. Patent Office* **3**, 165, 419, 2 S.
 BIRSS, R. R. (1966). *Symmetry and Magnetism*. Amsterdam: North Holland.
 GALY, J. & SENEGAS, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, **275**, 665–668.
- HOLMES, L. M., BALLMAN, A. A. & HECKER, R. R. (1972). *Solid State Commun.* **11**, 409–413.
 KLEIN, S. & WEITZEL, H. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 54–59.
 KLEIN, S. & WEITZEL, H. (1976). *Acta Cryst. A* **32**, 587–591.
 KOPTSIK, V. A. (1966). *Schubnikow Gruppen*. (In Russisch). Moskau: Izd. MGU.
 KOZMANOV, YU. D. (1957). *Zh. Fiz. Khim.* **31**, 1861–1865.
 PARANT, C., BERNIER, J. C. & MICHEL, A. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 495–497.
 SENEGAS, J. & GALY, J. (1974). *J. Solid State Chem.* **10**, 5–11.
 SHULL, C. G., STRAUSER, W. A. & WOLLAN, E. O. (1951). *Phys. Rev.* **83**, 333–345.
 TRUNOV, V. K. & KOVBA, L. M. (1966). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* (Engl. Übers.) **2**, 127–130.
 WEITZEL, H. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **380**, 119–127.
 WEITZEL, H. & KLEIN, S. (1973). *Solid State Commun.* **12**, 113–116.
 WEITZEL, H. & KLEIN, S. (1974). *Acta Cryst. A* **30**, 380–384.

Acta Cryst. (1976). **A32**, 597

A Structural Study of the Alloy Cu₃Au above its Critical Temperature

BY P. BARDHAN* AND J. B. COHEN

Department of Materials Science and Engineering, The Technological Institute, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201, U.S.A.

(Received 6 October 1975; accepted 24 December 1975)

Absolute measurements of the diffuse intensity in a volume in reciprocal space have been made at six temperatures ranging from 2°C above T_c to 930°C. The Warren short-range order parameters were obtained after correcting for the intensity due to atomic displacements in a more complete manner than in earlier studies. As a result the short-range order parameters are considerably smaller than in these earlier investigations. The (previously disputed) specific heat anomalies in Cu₃Au above T_c and the L₁₂ phase have been shown to be associated with unusual changes in diffuse X-ray scattering *vs* temperature. From studies of the scattering distributions, computer simulation and pair potentials obtained with the Warren short-range order parameters, the anomaly at 600°C appears to be due to the disappearance of DO₂₂-like fluctuations, whereas above 850°C, CuPt-like fluctuations develop. There are premonitory effects just above T_c ; there is a large increase in the Debye–Waller factor, in the total intensity due to quadratic terms in atomic displacements, and an apparent change in the sign of average first-neighbor displacement. The long-range oscillations in the interatomic potentials determined from the diffuse-scattering data fit the Friedel potential *only* approximately. The electron-to-atom ratio in Cu₃Au was found to be ~0.97, in agreement with results on Cu alloys by other methods.

Introduction

The development of long-range order in the alloy Cu₃Au as it transforms from the A1 to the L₁₂ structure is one of the classical examples of a first-order phase transition. There is increased interest in the nature of such phase changes and in particular in any precursory phenomena, which can lead to an understanding of the nature of atomic motions in the transition itself. Despite the extensive literature on this alloy

very little information is available on the structure just above its critical temperature (T_c). X-ray diffraction studies have been made by Wilchinsky (1944) on quenched powders, and by Cowley (1950a, b) and Moss (1964) on single crystals held at temperature. The temperatures involved ranged from 405°C (about 10°C above T_c) to 750°C, whereas the melting point is about 950°C. Thus there is no information very close to T_c , nor does the available data extend over the entire temperature range. Yet measurements in the literature indicate anomalies in specific heat (Kuczynski, Doyama & Fine, 1956; Guarini & Schiavini, 1965) and other properties (Damask, Fuhrman & Germagnoli, 1961; Benci, Gasparrini & Germagnoli, 1964; Feder & No-

* Presently Postdoctoral Research Fellow, Department of Metallurgy, University of Newcastle, Newcastle-upon-Tyne, England.