

MAGNETISCHE STRUKTUR VON COLUMBITEN MnTa_2O_6 UND CoNb_2O_6

Hans Weitzel und Siegfried Klein

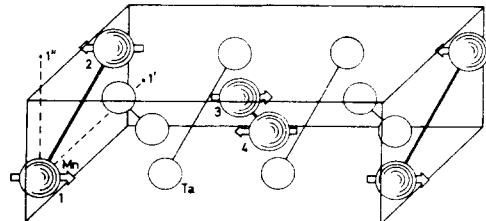
Fachgebiet Strukturforschung der TH, 61 Darmstadt, Deutschland

(Eingegangen am 16 Oktober 1972 bei E. Mollwo)

Mit Hilfe von Neutronenbeugung ergab sich für die Struktur von MnTa_2O_6 $\mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_4$ mit der magnetischen Zelle gleich der chemischen. Dagegen ist beim CoNb_2O_6 die chemische Zelle in c -Richtung verdoppelt; alle Spins in der chemischen Zelle stehen parallel zueinander. Die rhombische Symmetrie der Kristallstruktur kann daher nicht erhalten bleiben. In beiden Verbindungen stehen die Spins parallel zur a -Achse.

EINLEITUNG

DIE Kristallstruktur der Columbite $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ lässt sich beschreiben als hexagonal-dichteste Kugelpackung der Sauerstoffionen mit Auffüllung der Hälfte ihrer Oktaederlücken mit Kationen. Die Kationen sind dabei schichtweise getrennt mit einer Schichtfolge z.B. $\text{Mn}—\text{O}—\text{Ta}—\text{O}—\text{Ta}—\text{O}—\text{Mn}$ parallel zur b/c -Ebene. Verwandt mit der Columbitstruktur ist die Struktur des Wolframits $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$. In der Wolframatstruktur sind die Schichten mit den magnetischen Kationen nur durch eine andere Kationschicht in der Art $\text{Mn}—\text{O}—\text{W}—\text{O}—\text{Mn}$ getrennt. Die Wolframatstruktur stellt eine Spaltstruktur ($P2/c$) zur $\alpha\text{-PbO}_2$ -Struktur als Grundstruktur ($Pbcn$) mit statistischer Kationenverteilung dar, die Columbitstruktur dagegen eine Überstruktur ($Pbcn$). In früheren Arbeiten waren die magnetischen Strukturen von MnNb_2O_6 und FeNb_2O_6 mit Neutronenbeugung bestimmt worden¹ sowie die der Wolframate FeWO_4 ,² MnWO_4 ,³ und CoWO_4 , NiWO_4 , CuWO_4 und FeNbO_4 .⁴ Die magnetische Struktur des MnNb_2O_6 ist in Abb. 1 dargestellt, sie ist bestimmt durch antiferromagnetische Kopplung der Momente \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 , sowie \mathbf{S}_3 und \mathbf{S}_4 . Dadurch bleibt die chemische Elementarzelle erhalten. Demgegenüber sind beim FeNb_2O_6 ($Pb_{21}2_12_1$) die Momente \mathbf{S}_3 und \mathbf{S}_4 ferromagnetisch miteinander gekoppelt, wodurch die magnetische Zelle in b -Richtung verdoppelt ist. Für beide magnetischen Strukturen wurde eine Richtung der Momente parallel zur a -Achse vorgeschlagen. Im Fall des MnNb_2O_6

ABB. 1. Magnetische Struktur von MnTa_2O_6 und MnNb_2O_6 .

war jedoch aufgrund der Intensitäten von acht beobachteten Reflexen eine leichte Verdrehung der Spins aus der a -Richtung heraus um etwa 10° in der a/c -Ebene unter Beibehaltung des kollinearen Strukturtyps G nicht auszuschliessen. Wohl aber sprachen Symmetrieverlegungen gegen dieses Modell, da es eine Erniedrigung der rhombischen Symmetrie ($Pb'cn$) zu einer monoklinen Symmetrie ($P2'/c$) bedingt hätte.

Inzwischen wurden Suszeptibilitätsmessungen und Untersuchungen des magnetoelektrischen Effektes an Einkristallen von MnNb_2O_6 durchgeführt.⁵ Diese ergaben einen Néel-Punkt von $T_N = 4.40$ K in guter Übereinstimmung damit, dass bei den Neutronenbeugungsuntersuchungen bei 4.2 K noch keine magnetischen Reflexe nachgewiesen werden konnten. Wie auch schon mit den Neutronenbeugungsdaten konnte durch Untersuchungen des

magnetoelektrischen Effektes ein nicht-kollineares Modell C_x, G_y ausgeschlossen werden, ebenso das Modell G_x, G_z mit monokliner Symmetrie und Verdrehung der Spins aus der a -Richtung heraus. Ebenso dürfte durch diese Untersuchungen eine A_z -Komponente entfallen, die mit der Schwarz-Weiss-Symmetrie des Modelles G_x verträglich gewesen wäre und zu einem nicht-kollinearen Modell geführt hätte.

MAGNETISCHE STRUKTUR VON MnTa_2O_6

Um die verschiedenartigen Austauschwechselwirkungen innerhalb der Kationenschichten und zwischen diesen besser zu verstehen, wurden die magnetischen Strukturen zweier weiterer Columbitate bestimmt. Zuvor wurden mit Hilfe eines neu entwickelten Programms die Atomparameter dieser Columbitate bestimmt. Dieses Programm⁶ benutzt zur Verfeinerung der Atomparameter nicht mehr wie bisher¹ die Reflexgruppen allein, sondern verfeinert auch das Linienprofil der Pulverdiagramme. Dadurch ergeben sich etwas bessere Parameter; so ergab sich z.B. für den y -Parameter des Mangans im MnNb_2O_6 $y_{\text{Mn}} = 0.1903$ und im MnTa_2O_6 $y_{\text{Mn}} = 0.1759$. Ebenso wurden die Gitterkonstanten verfeinert, sie lauten für MnTa_2O_6

$$a = 14.421 \text{ \AA} \quad b = 5.752 \text{ \AA} \quad c = 5.082 \text{ \AA}$$

Das Neutronenbeugungsdiagramm von MnTa_2O_6 enthielt die magnetischen Reflexe 010, 101, 210 usw. wie beim MnNb_2O_6 , diesmal jedoch bereits bei 4.2 K. Da sich auch die Intensitäten der Reflexe gleichen, ist die magnetische Struktur von MnTa_2O_6 identisch mit der oben beschriebenen des MnNb_2O_6 ; sie ist in Abb. 1 dargestellt.

MAGNETISCHE STRUKTUR VON CoNb_2O_6

Hier ergab sich für die Gitterkonstanten

$$a = 14.159 \text{ \AA} \quad b = 5.723 \text{ \AA} \quad c = 5.051 \text{ \AA}$$

und für den y -Parameter des Kobalts $y_{\text{Co}} = 0.1665$. Erst ein Neutronenbeugungsdiagramm bei 2.0 K enthielt zusätzliche Reflexe, die von magnetischer Ordnung herrührten. Am augenfälligsten ist das Auftreten eines sehr starken magnetischen Reflexes bei $2\theta = 6.06^\circ$, der sich mit 001 indizieren lässt in einer magnetischen Zelle mit verdoppelter c -Achse. Weitere Reflexe, die beobachtet wurden, lauten 201 und 111 bzw. 111. Damit ergeben sich für die magnetische Struktur drei verschiedene kollineare

magnetische Modelle, deren Spins der chemischen Zelle lauten:

$$\text{Mod. I : } \mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_4$$

$$\text{Mod. II : } \mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_4$$

$$\text{Mod. III : } \mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_4$$

Modell I lässt sich ausschliessen, da in diesem ein nicht beobachteter Reflex 101 im Verhältnis zum Reflex 001 je nach Spinrichtung zu stark oder sogar stärker wird. Modell III entfällt, da sich in diesem für den Strukturfaktor des Reflexes 001 $F(001) = 0$ ergibt. Das Modell II dagegen ergibt die Reflexe, die auch beobachtet wurden. Beobachtete und berechnete Intensitäten stimmen am besten überein, wenn die Spins parallel zur a -Achse liegen wie auch bei allen anderen Columbiten. Abbildung 2 stellt die magnetische Struktur von CoNb_2O_6 dar.

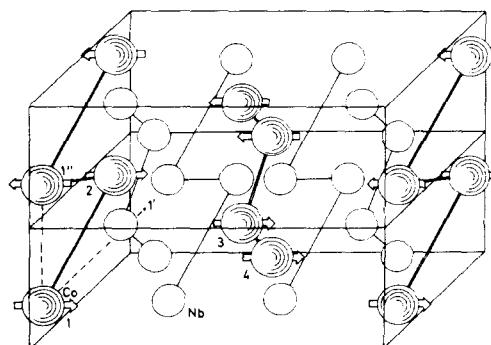


ABB. 2. Magnetische Struktur von CoNb_2O_6 .

Die Richtung der Momente und insbesondere die Verdopplung der c -Achse bringen es mit sich, dass die meisten Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pbcn$ bei Einstellung der magnetischen Ordnung verloren gehen. Lediglich Schraubenachsen 2_{1x} und Anti-Schraubenachsen $2'_1$ sowie die Gleitspiegelnähte b und Symmetrie- und Antisymmetriezentrum bleiben erhalten. Entgegen den anderen Columbiten kann daher die rhombische Symmetrie nicht erhalten bleiben; sie wird zur monoklinen Symmetrie erniedrigt. Die Schwarz-Weiss-Gruppe⁷ lautet P_c2_1/b . Eine ähnliche Symmetrierniedrigung, bedingt durch den Wegfall der c -Gleitspiegelnähte infolge der Antiparallelstellung der Spins \mathbf{S}_1 und $\mathbf{S}_{1''}$ wurde auch beim MnWO_4 beobachtet.⁸

Symmetrievergleichungen zeigen, dass zu diesem gefundenen Modell I_{Co} zusätzliche Komponenten

Tabelle 1. Mögliche Schichttypen für die magnetischen Strukturen von Wolframiten und Columbiten

	$I_{11'}$	$I_{11''}$	I_{12}	$I_{21'}$		
1	—	—	+,-	+,-		MnWO_4 (W)
2	+	+	+	+	C, F	MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) (W), FeNbO_4 (W, A)
3	+	-	+,-	+,-	I, II, III	CoNb_2O_6 (C)
4	-	+	-	+	β	FeNb_2O_6 (C)
5	+	+	-	-	G, A	MnNb_2O_6 , MnTa_2O_6 (C)
6	-	+	+	-	β'	

III_y und III_z möglich sind, ohne die Symmetrie weiter zu zerstören. Solch ein Modell II_x , III_y , III_z hätte eine nicht-kollinare Struktur. Da im Modell III die nicht beobachteten Reflexe 101 und 011 stark werden, alle Reflexe des Modelles II jedoch ausgelöscht sind, bringt dieses Modell jedoch nur eine Verschlechterung. Es wäre wünschenswert, diese Untersuchungen mit Einkristallen fortzusetzen, um geringe Abweichungen von der Kollinearität zu finden, so wie auch die Aufspaltung der Intensitäten der Reflexe hkl und $h\bar{k}l$ zu untersuchen.

DISKUSSION

Mit der magnetischen Struktur des CoNb_2O_6 ist ein fünfter magnetischer Strukturtyp für die Schichtgeometrie der Columbite und Wolframite gefunden worden. Vergleicht man alle diese Strukturen, so ergibt sich, dass sich mit vier Austauschintegralen (drei unabhängigen) innerhalb der Schichten alle Modelle ableiten lassen. Diese lauten mit der Bezeichnung der Momente wie in Abb. 1 und 2:

$I_{11'}, I_{11''}, I_{12}$ und $I_{21'} (=I_{34})$.

Tabelle 1 enthält alle möglichen Kombinationen für die Vorzeichen dieser Wechselwirkungen und dazu die Verbindungen, in der diese Kombinationen bislang gefunden wurden in der Wolframatstruktur (W), Columbitstruktur (C) und $\alpha\text{-PbO}_2$ -Struktur (A).

Für das Schichten-Modell 6 konnte bisher noch kein Beispiel gefunden werden. Je nachdem, welche Austauschwechselwirkungen zwischen den Schichten hinzukommen, werden sich zwei Schichten desselben Typs verschieden aneinander koppeln lassen. Die sich ergebenden magnetischen Struktur-Modelle sind in der Tabelle für die Columbite aufgeführt. Soweit sie bisher diskutiert wurden. Beim Schichten-Modell 3 sind zum Beispiel die Struktur-Modelle I, II und III möglich. Während beim Modell II die Wechselwirkung I_{14} ferromagnetisch ist, wäre sie beim Modell III antiferromagnetisch, beim Modell I beides. Auffällig ist, dass bisher zu einem Schichttyp immer nur eine magnetische Struktur gefunden wurde und sich die Verbindungen nach der Kristallstruktur sortieren. Über die Art der Wechselwirkung zwischen den Schichten soll im Zusammenhang mit der magnetischen Struktur des FeNbO_4 berichtet werden. Sowohl seine $\alpha\text{-PbO}_2$ -Phase mit statistischer Fe–Nb-Verteilung als auch seine Wolframatphase haben die magnetischen Reflexe des FeWO_4 .⁹ Auch die Diskussionen bezüglich FeWO_4 ,¹⁰ MnWO_4 ,¹⁰ FeNb_2O_6 ¹ und MnNb_2O_6 ¹ zeigen, dass auch diese Wechselwirkungen wesentlich sind.

Anerkennungen – Herrn Prof. H. Schröcke, München, danken wir vielmals für die Darstellung der Substanzen, der Gesellschaft für Kernforschung, Abteilung RB, vielmals für die Bereitstellung eines Strahlrohrs am FR2 und eines Arbeitsplatzes, dem BMBW für Sachmittel.

LITERATUR

- WEITZEL H., *Z. anorg. allg. Chem.* **380**, 119 (1971).
- ÜLKÜ D., *Z. Kristallogr.* **124**, 192 (1967).
- DACHS D., WEITZEL H. und STOLL E., *Solid State Commun.* **4**, 473 (1966); *Z. Kristallogr.* **125**, 120 (1967).
- WEITZEL H., *Solid State Commun.* **8**, 2071 (1970).

5. HOLMES L.M., BALLMAN A.A. und HECKER R.R. *Solid State Commun.* **11**, 409 (1972).
6. KLEIN S. und WEITZEL H., *J. appl. Cryst.* in Vorbereitung.
7. BELOV N.V., NERONOVA N.N. und SMIRNOVA T.S., *Sov. Phys. Crystallogr.* **2**, 311 (1957).
8. DACHS H., *Solid State Commun.* **7**, 1015 (1969).
9. WEITZEL H., unveröffentlicht.
10. WEITZEL H., *Z. Kristallogr.* **131**, 289 (1970).

By means of neutron diffraction we found for MnTa_2O_6 $\mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_4$ with a magnetic unit which is the same as the chemical. Whereas the chemical unit of CoNb_2O_6 is doubled in *c*-direction; all spins in the chemical unit are parallel. Therefore the orthorhombic symmetry of the crystal structure cannot be maintained. In both compositions are the spins parallel to the *a*-axis.