УДК 537.621.5

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ КОМПЕНСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2022 г. В. В. Онуфриенок^{1, *}, А. В. Чжан¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Красноярский государственный аграрный университет", Красноярск, Россия

> *E-mail: VOnufriynok@yandex.com Поступила в редакцию 18.04.2022 г. После доработки 13.05.2022 г. Принята к публикации 23.05.2022 г.

Исследовано обращение намагниченности в ноль ферримагнитного пирротина при температурах, ниже температуры Нееля. Экспериментально установлена зависимость температуры компенсации намагниченности ферримагнетика от концентрации катионных вакансий. Выполнен сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов вычислений. Расчет выполнен в приближении молекулярного поля при постоянной энергии магнитного взаимодействия.

DOI: 10.31857/S0367676522090204

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды железа встречаются в природе в виде различных минералов, в том числе в виде минерала пирротин (FeS_{1 – n}) и пирит (FeS₂). В этих соединениях железо обладает валентностью, равной двум. Соединения промежуточного ряда Fe_{1 – n}S (0 < n < 0.125), к которым и относятся пирротины, имеют, как показывают спектры ЯГР, дробную валентность [1, 2]. Пирротин часто встречается в золоторудных месторождениях и имеет немаловажное значение для народного хозяйства. В работе [3] отмечена связь его магнитных свойств с залежами золотосодержащей руды.

Дробная валентность пирротина объясняется тем, что по мере увеличения катионных вакансий в кристаллической структуре, валентные электроны полностью обобществляются, поэтому нельзя одному из катионов приписать, например, валентность равную двум, а другому – равную трем. Все это имеет место до тех пор, пока концентрация катионных вакансий достаточно мала и они расположены относительно равномерно по объему кристалла. Таким образом, в определенном интервале, валентность ионов железа зависит от его химического состава, а это влияет на обменное взаимодействие магнитных подрешеток. Если концентрация вакансий превышает ~13%, то происходит структурный фазовый переход с образованием пирита и гексагонального пирротина [4]. Влияние вакансий на свойства неорганических соединений отмечается многократно различными авторами, например, в работе [5].

В некоторых работах отмечается, что намагниченность сульфидов железа может обращаться в ноль ниже температуры Нееля [6–8]. Отметим, что температура Нееля для всего интервала составов Fe_{1-n}S ($0 \le n \le 0.125$) одинакова и равна 320°C [8]. Этот факт утверждает, что энергия магнитного взаимодействия у пирротина различного состава остается неизменной. Взаимосвязь магнитных свойств с наличием вакансий в структуре отмечается многими исследователями [7–9].

В ряде работ резкий спад намагниченности сульфидов железа объясняется разупорядочением вакансий [2, 7]. Однако в других работах это не подтверждается экспериментально [6, 8, 10]. Не ясным остается и тот факт, что температура, при которой намагниченность спадает до нуля, зависит от химического состава и с увеличением концентрации вакансий возрастает [6, 7].

Целью данной работы является изучение причин обращения намагниченности сульфидов железа в ноль ниже температуры Нееля, а также объяснение зависимости этого перехода от температуры.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы синтезировались методом сухого синтеза по расчетному количеству исходных компонент при температуре 1000°С.

Структуру и фазовый состав полученных образцов анализировали рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3 с использованием рентге-



Рис. 1. Зависимость критической температуры синтезированных пирротинов от соотношения S/Fe и концентрации вакансий Fe.

новского излучения ⁵⁷Co(K_{α}). Скорость съемки рентгеновских дифрактограмм составляла 1°С/мин. в непрерывном режиме и 0.001°С/с в дискретном режиме. При проведении термомагнитных измерений образцы помещались в вакуум (~1 Па). Измерения намагниченности осуществлялось на баллистической установке в магнитном поле напряженностью 1 кЭ при температурах от 20 до 360°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Состояние разупорядочения вакансий вблизи температуры Нееля можно зафиксировать резким охлаждением образцов от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Проведенные исследования магнитных свойств и кристаллической структуры не подтверждают факт разупорядочения катионных вакансий в структуре закаленных образцах. Намагниченность у закаленных сульфидов оказалась не меньше, а даже несколько превышало первоначальную.

Параметры элементарной ячейки для соединения $Fe_{1-n}S$ определялись методом рентгеновской дифрактометрии и оказались равными: a = 3.44 Å и c = 5.78 Å. Следует отметить, что наличие катионных вакансий приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, поскольку ближайшее расстояния между катионами уменьшается. Результаты этих исследований представлены на рис. 1.

При изменении S/Fe (отношение содержания S к содержанию Fe) от 1.10 до 1.13 температура



Рис. 2. Зависимость межатомного расстояния Fe–Fe синтезированных пирротинов от соотношения S/Fe и концентрации вакансий.

компенсации намагниченности ферримагнетика возрастает от 285 до 320°С (рис. 2). Дальнейшее увеличение S/Fe не приводит к изменению T_p , которая остается равной 320°С.

Это объясняется двумя конкурирующими процессами — увеличение плотности вакансий приводит к уменьшению расстояния между ионами железа (Fe—Fe). Имеем два процесса — увеличение катионных вакансий в структуре и уменьшение расстояние между катионами. В первом случае магнитная энергия уменьшается, а в другом — увеличивается, т.е. обменные интегралы в идентичных подрешетках остаются, примерно одинаковыми. Во всяком случае, заметно не влияют на суммарную магнитную энергию, следовательно, температура Нееля остается постоянной.

Для анализа зависимости намагниченности от температуры каждой из подрешеток, а также намагниченности кристалла в целом, в первом приближении для простоты был применен метод молекулярного поля для двухподрешеточного ферримагнетика, который многократно уже доказал свою эффективность [11–13]. При расчетах принимались следующие условия: $J_{11} = J_{22}$, $J_{12} = J_{21}$, т.е. обменные интегралы в идентичных подрешетках одинаковы.

Пирротины, как пример нестехиометрических ферримагнетиков, обладают кристаллическим строением типа NiAs, причем в базисных плоскостях реализуется ферромагнитное спиновое упорядочение, а между базисными плоскостями — антиферромагнитное [4—7]. Таким образом, имеем дело с типичным двухподрешеточным ферримагнетиком. Рассмотрим на этом примере поведение удельной намагниченности. Ферримагнетики обычно моделируются совокупностью нескольких ферромагнитных подрешеток, между которыми имеется обменное взаимодействие того или иного знака [11–13]. Распространим приближение молекулярного поля как двухподрешеточную систему. Для вывода уравнений используем принцип минимальный свободной энергии.

Ограничимся случаем магнитно-изотропного кристалла. Обозначим через f и g узлы первой и второй подрешеток и условимся считать, что внутри подрешеток имеет место ферромагнитное спиновое упорядочение, а между подрешетками — антиферромагнитное. В соответствии с этим положением имеем

$$I(f_1 - f_2) \ge 0; \ I(f - g) \le 0; \ I(g_1 - g_2) \ge 0.$$
 (1)

Величины, относящиеся к первой и второй подрешеткам, будем отмечать индексами 1 и 2. Обозначим число атомов в подрешетке *i* как N_i , величину спина и магнитный момент атома соответственно через S_i , μ_i . В общем случае

$$N_1 \neq N_2, \ S_1 \neq S_2; \ \mu_1 \neq \mu_2,$$
 (2)

поэтому магнитные моменты подрешеток различны. Без нарушения общности будем считать, что

$$M_{10} > M_{20}; \ (M_{10} = N_1 S_1 \mu_1, M_{20} = N_2 S_2 \mu_2), H^{\alpha} = H \delta_{\alpha, z} \qquad (\alpha = x, y, z),$$
(3)

где *H* – внешнее магнитное поле.

Запишем гамильтониан системы в виде [13]

$$\begin{split} \tilde{H} &= -\mu_1 \sum (H, S_f) - \mu_2 \sum (H, S_g) - \\ &- \frac{1}{2} \sum I (f_1 - f_2) (S_{f_1}, S_{f_2}) - \\ &- \frac{1}{2} \sum I (g_1 - g_2) (S_{g_1}, S_{g_2}) - \\ &- \sum I (f - g) (S_f, S_g), \end{split}$$
(4)

где *S_f*, *S_g* – спиновые операторы атомов первой и второй подрешеток.

Принимая во внимание выкладки, изложенные в [14] получим

$$\sigma_1 = 1 - S_1^{-1} B_{S_1} \left(\frac{\alpha_1}{Q} \right), \quad \sigma_2 = 1 - S_2^{-1} B_{S_2} \left(\frac{\alpha_2}{Q} \right), \quad (6)$$

здесь σ — относительная намагниченность на один узел в подрешетке *i*, равная

$$\sigma_1 = S_i^{-1} \left\langle S_{h_i} \right\rangle = 1 - \frac{n_i}{S_i},\tag{7}$$

а функцию $B_S(x)$ можно представить, как

$$B_{S}(x) = \frac{\sum_{n=0}^{2S} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{2S} e^{-nx}},$$
(8)

где модуль канонического распределения

$$\vartheta = \kappa T.$$

Система уравнений (6) представляет искомые уравнения молекулярного поля для двухподрешеточного изотропного ферримагнетика [6].

Равновесные конфигурации спиновых моментов определяются из решения системы уравнений (11). При $\sigma = 1$ она совпадает с системой уравнений, определяющих равновесные конфигурации спинов для температуры, равной нулю, в методе приближенного вторичного квантования. Поэтому можно воспользоваться здесь известными результатами, рассматривая парциальные намагниченности σ_i как некоторые параметры.

Введем для удобства следующие обозначения для магнитного момента подрешеток:

$$M_i = M_{i0}\sigma_i = N_i S_i \mu_i \sigma_i.$$
⁽⁹⁾

Тогда результирующий магнитный момент равен

$$M^{z} = M_{1}^{z} + M_{2}^{z}$$

Принимая во внимание условие минимума свободной энергии, нетрудно показать, что в зависимости от величины внешнего поля реализуется одно из следующих решений. Магнитные моменты подрешеток расположены антипараллельны друг другу, а результирующий момент равен

$$M = M_1 - M_2 = M_{10}\sigma_1 - M_{20}\sigma_2.$$
(10)

Система уравнений сводится к виду

$$\alpha_{1} = \mu_{1}H + J_{11}(0)S_{1}\sigma_{1} + |J_{12}(0)|S_{2}\sigma_{2}$$

$$\alpha_{2} = -\mu_{2}H + J_{22}(0)S_{2}\sigma_{2} + |J_{12}(0)|S_{1}\sigma_{1}$$
(11)

где

$$\sigma_i = B_S(lpha_i/kBT),$$

 $B_S(lpha_i/kBT) - функция Бриллюэна$

Обычно в приближении молекулярного поля рассматривается случай "слабых" полей, в связи с чем в литературе под уравнениями молекулярного поля понимают уравнения вида (14). При феноменологическом выводе этих уравнений величины, соответствующие средним значениям обменных интегралов *I* вводятся как некоторые константы. Результирующая намагниченность кристалла обусловлена различным распределением катионных вакансий на подрешетках. Расчетные изменения намагниченности пирротинов, в зависимости от температуры для различных концентраций вакансий железа, приведены

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 9 2022





Рис. 3. Расчетные кривые и экспериментальные точки температурных изменений намагниченности пирротинов при различных концентрациях вакансий: *1* – 13.0, *2* – 12.0, *3* – 11.0, *4* – 10.0, *5* – 9.0%.

Намагниченность, отн. ед.

1.0

0.8

0.6

0.4

на рис. 3. В расчетах предполагалось, что когда нет вакансий в структуре, то

$$N_1 \approx N_2, \ S_1 = S_2, \ \mu_1 = \mu_2.$$

Значения обменных интегралов, этом случае, оценивались из температуры Нееля:

$$J_{11} = 6.55 \cdot 10^{-21} \text{Дж}, \ J_{22} = 5.21 \cdot 10^{-21} \text{Дж},$$

 $J_{12} = J_{21} = 6.52 \cdot 10^{-21} \text{Дж}.$

Из рис. 3 видно, что критическая температура для образцов, содержащих 13.0, 12.0 и 11.0% вакансий практически не изменяется и не зависит от содержания вакансий. Это объясняет пологий участок на кривой рис. 2 при S/Fe \geq 1.13. При уменьшении концентрации (менее 11%) температура обращения в ноль намагниченности пирротина зависит от концентрации вакансий. Это явление экспериментально было обнаружено ранее [7, 8], однако никакого объяснения не имело. В рамках предложенной модели этот результат находит объяснение. Подъем намагниченности на кривой 5 рис. 3 объясняет λ -пик на температурной кривой пирротинов [7].

Было проведено сравнение с экспериментальными результатами представленными на рис. 1 и выполнен расчет для точек 9.2, 9.7, 10.7 и 11.6%. Результаты сопоставления представлены на рис. 4. Следует заметить, что критическая температура в данном случае есть температура компенсации намагниченности ферримагнетика.

На рис. 4 представлена зависимость температуры компенсации намагниченности ферримагнетика от концентрации вакансий, причем для сравнения показана теоретическая и экспериментальная кривая. Хотя в численных значениях и наблюдается некоторое расхождение между расчетной и экспериментальной кривыми, тем не



Рис. 4. Расчетная зависимость температуры компенсации ферримагнетика от концентрации катионных вакансий. Крестики – теоретические точки, кружки – экспериментально полученные точки.

менее, они находятся в достаточно хорошем качественном соответствии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность применения приближения молекулярного поля для описания двухподрешеточного ферримагнетика, содержащего катионные вакансии, а также зависимость температуры компенсации намагниченности ферримагнетика от концентрации катионных вакансий. Теория Тябликова для двухподрешеточного ферримагнетика применена для описания намагниченности конкретного соединения: минерала пирротин, имеющего особое значение в золото добывающей промышленности [13].

Проведенные расчеты основаны на том, температура компенсации намагниченности ферримагнетика не связан с разупорядочением вакансий на магнитных подрешетках, а определяется особенностями зависимости намагниченности от температуры нестехиометрических ферримагнетиков. Хотя наличие катионных вакансий и оказывает влияние на поведение намагниченности, сверхструктура при рассматриваемых магнитных превращениях может не измениться. Из сравнения теоретических значений изменения критической температуры T_0 от концентрации вакансий наблюдается качественное согласие с экспериментальными данными.

Следует отметить, что изучение природы процессов перераспределения вакансий, изменяющих магнитные свойства сульфидов железа, выходят за пределы данной работы и требуют дополнительного анализа. При этом, для более точного соответствия теоретических и экспериментальных кривых $I/I_0(T)$ необходимо учитывать взаимодействие между вакансиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ward J.C. // Rev. Pure. Appl. Chem. 1970. V. 20. P. 175.
- 2. *Гуденаф Д*. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 236 с.
- 3. *Сазонов, А.М., Онуфриенок В.В., Колмако, Ю.В. и др.* // Журн. СФУ. Сер. Техн. и технол. 2014. Т. 7. № 6. С. 717.
- 4. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 312 с.
- Бондаренко В.И., Трунькин И.Н., Горлова И.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 8. С. 1109; Bondarenko V.I., Trunkin I.N., Gorlova I.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 8. P. 858.
- 6. Онуфриенок В.В., Звегинцев А.Г. // Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. 1982. Т. 18. № 3. С. 366; Onufrienok V.V., Zvegintsev A.G. // Inorg. Mater. 1982. V. 18. No. 3. P. 301.

- 7. Белов К.П. Магнитные превращения. М.: Физматгиз, 1959. 200 с.
- Schwarz E.J. Vaughan D.J. // J. Geomag. Geoelectr. 1972. V. 24. P. 441.
- 9. Onufrienok V.V., Chzhan A.V., Sakash I.Yu. // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2018. V. 11. No. 5. P. 561.
- 10. Онуфриенок В.В., Звегинцев А.Г. // Геомагн. и аэрон. 1981. Т. 21. № 3. С. 575.
- 11. Ильин Н.В., Комогорцев В.С., Крайнова Г.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 9. С. 1234; *Ilin N.V., Komogortsev S.V., Kraynova G.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 9. P. 945.
- Onufrienok V.V. // J. Ind. Geophys. Union. 2019. V. 23. No. 4. P. 317.
- 13. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. 528 с.
- 14. *Крупичко С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. М.: Мир, 1975. 425 с.

Influence of vacancies on the compensation temperature of the magnetization of iron sulfides

V. V. Onufrienok^{*a*, *}, A. V. Chzhan^{*a*}

^a Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk, 660049 Russia *e-mail: VOnufriynok@yandex.com

The results of studies of the magnetic properties of ferrimagnetic iron sulfides $Fe_{1-n}S$ at different contents of iron vacancies are presented. In the molecular field approximation, the temperature changes in the magnetization of the crystal sublattices are estimated near the Néel temperature. A comparative analysis of experimental data and calculation results is carried out.