

05,09

 ^{57}Fe ЯМР исследование слоистого халькогенида Fe_7S_8 © М.Е. Кашникова^{1,2}, Н.А. Уткин^{1,2}, В.В. Оглобличев^{1,*}, А.Ф. Садыков¹, А.Г. Смольников¹,
Ю.В. Пискунов¹, И.Ю. Арапова¹, Н.В. Селезнева², Н.В. Баранов^{1,2}¹ Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

* E-mail: ogloblichev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 11 октября 2024 г.

В окончательной редакции 24 октября 2024 г.

Принята к публикации 25 октября 2024 г.

Представлены результаты исследования методом ядерного магнитного резонанса на ядрах железа ^{57}Fe магнитоупорядоченной фазы слоистого халькогенида Fe_7S_8 (пирротин) в нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур $T = 4.2\text{--}295\text{ K}$. Полученные спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{57}Fe представляют собой несколько линий в диапазоне частот $\Delta\nu = 30\text{--}50\text{ MHz}$. Доказано отсутствие в Fe_7S_8 ионов железа в состоянии Fe^{3+} . Обнаружено наличие нескольких магнитно неэквивалентных позиций ионов железа, отличающихся количеством и расположением вакансий вблизи них. Измерены скорости спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядерных магнитных моментов ^{57}Fe на разных частотных участках спектра при различных температурах. Определены локальные магнитные поля на ядрах железа и оценен магнитный момент ионов Fe. Показано, что спектры ^{57}Fe в халькогениде Fe_7S_8 могут быть интерпретированы в модели сверхструктуры 4C-типа. Полученные в данной работе результаты расширяют перспективы использования ядерной магнитнорезонансной спектроскопии в горнодобывающей промышленности, в частности при обнаружении, разделении и отборе в реальном времени фрагментов руды, содержащих пирротин Fe_7S_8 .

Ключевые слова: халькогениды переходных металлов, слоистая дефектная структура, ядерный магнитный резонанс, ^{57}Fe , пирротин, локальное магнитное поле, структура 4C-типа.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59326.260

1. Введение

Исследованное в настоящей работе соединение Fe_7S_8 принадлежит к семейству минералов сульфида железа с формулой Fe_{1-x}S , где x изменяется в диапазоне от 0 до 0.125. Наряду с исходным составом с $x = 0$, трилином — минералом FeS без вакансий в катионных слоях, Fe_7S_8 также имеет собственное название — пирротин. Среди всего ряда Fe_{1-x}S наибольшее число работ посвящено именно исследованию соединения Fe_7S_8 с упорядочением вакансий в слоях катионов. Стабильной фазой данного состава при комнатной температуре является моноклинная структура. Она представляет собой сверхструктуру упорядочения 4C-типа $[(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0]$, которая описывается пространственной группой $C2/c$ (a_0 и c_0 являются параметрами элементарной ячейки NiAs) [1–4].

Кристаллическая структура пирротина Fe_7S_8 состоит из полностью заполненных слоев серы, расположенных между плоскостями из атомов железа (рис. 1). Последние имеют вакансии в каждом втором слое Fe. Магнитные моменты Fe ориентированы параллельно друг другу внутри каждой плоскости, но антипараллельно по отношению к магнитным моментам в соседних слоях. Наличие вакансий в каждом втором слое Fe приводит к неполной компенсации магнитных моментов

и ферримагнитному порядку (температура Кюри около 590 K [1]). В последнее время халькогениды на основе железа Fe_7X_8 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) вызывают особый интерес у исследователей, поскольку их магнитные свойства сильно зависят от замещений как в подрешетках Fe [5,6], так и в подрешетках халькогенов [5].

Так, например, замена железа в $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) атомами других 3d-металлов ($M = \text{Ti}, \text{Co}, \text{V}$) приводит к уменьшению намагниченности и температуры Кюри [7,8]. В то же время при замещении Fe атомами хрома или марганца такого не наблюдается.

Получить детальную картину упорядочения вакансий в слоях железа достаточно сложно. Перспективным направлением в решении этой задачи является анализ сверхтонких магнитных взаимодействий (СТВ) в ионах железа. Мёссбауэровская спектроскопия с использованием изотопа ^{57}Fe позволяет получить информацию о СТВ. Наличие вакансий в слоях железа приводит к различному ближайшему окружению того или иного иона Fe, что отражается в разных локальных магнитных полях на ядрах этих ионов. В свою очередь это индуцирует появление нескольких линий в мёссбауэровских спектрах, каждая из которых будет соответствовать определенному локальному полю, а значит и определенному ближайшему окружению ионов Fe [9–11]. Однако, при анализе мёссбауэровских спектров приходится учи-

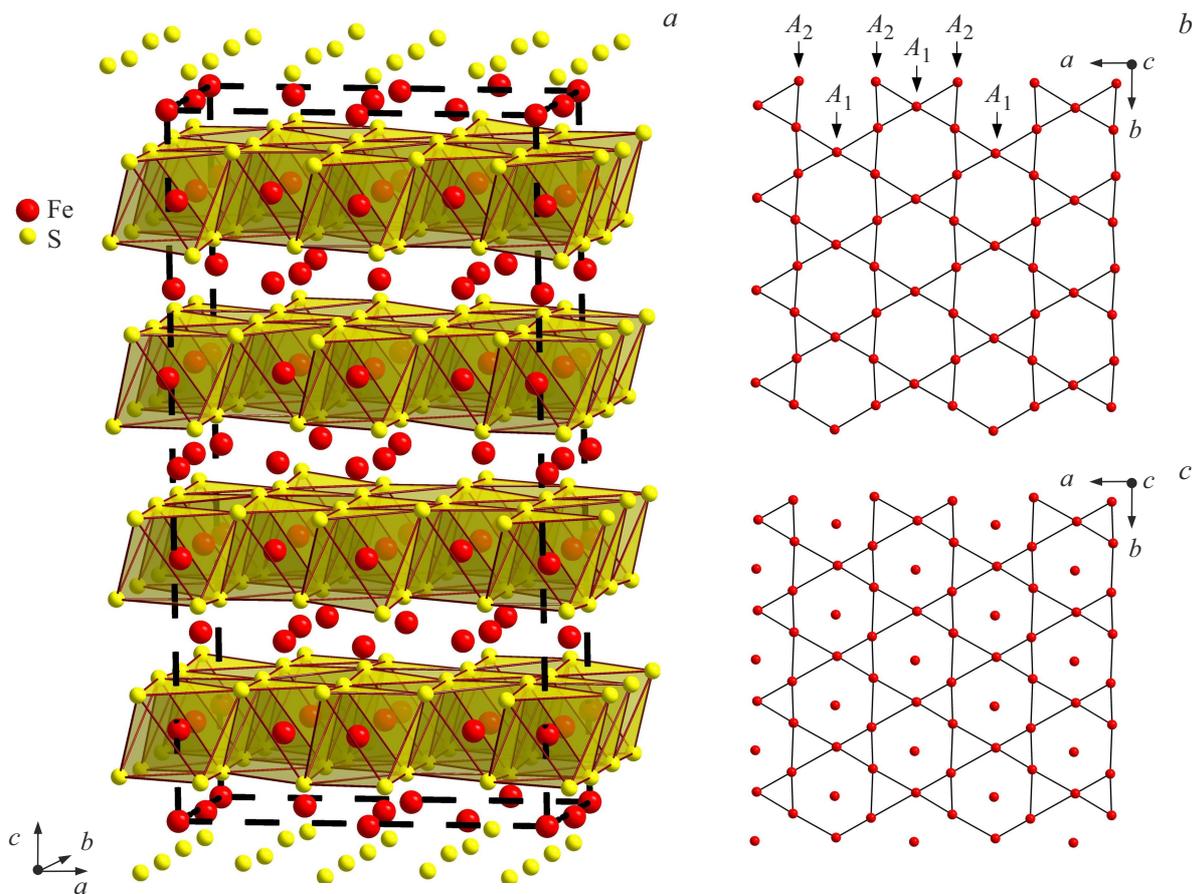


Рис. 1. а) Структура 4С-типа и упорядочение вакансий в пирротине Fe_7S_8 . Катионы железа в слое упорядоченных вакансий показаны без обозначения октаэдров, а катионы железа в полностью занятом слое изображены в центре затененных октаэдров FeS_6 . Пунктирные линии обозначают тригональную элементарную ячейку $C2/c$, иллюстрирующую повторение четырех блоков из слоев железа и серы в направлении, перпендикулярном к плоскости ab . б) Слой из катионов железа с упорядоченными вакансиями. в) Слой из катионов железа без вакансий.

тывать электрическое квадрупольное взаимодействие, поскольку возбужденное состояние ^{57}Fe имеет ядерный спин $I = 3/2$. Такая проблема отсутствует в случае ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с использованием в качестве ЯМР-зонда стабильного ядра ^{57}Fe , имеющего ядерный спин $I = 1/2$ и, следовательно, не вступающего в электрическое квадрупольное взаимодействие. Форма линии ЯМР ядер ^{57}Fe непосредственно отражает распределение магнитных локальных полей (H_{loc}). Так, например, в магнетите (Fe_3O_4) значения H_{loc} в тетраэдрических и октаэдрических позициях различаются примерно на 6%, а линии ЯМР ^{57}Fe для двух этих позиций очень хорошо разрешены [12].

В работе [13] сообщается об обнаружении сигнала ЯМР на ядре ^{57}Fe в пирротине Fe_7S_8 в нулевом внешнем магнитном поле при комнатной температуре. Авторы наблюдали один асимметричный пик на частоте $\nu_{\text{res}} = 42.03$ МГц. К сожалению, других пиков им наблюдать не удалось, также не были определены параметры релаксации. Тем не менее, одним из выводов работы является предположение, что в горнодобывающей промышленности в режиме реального времени представ-

ный метод спектроскопии ЯМР может быть соответствующим образом адаптирован для обнаружения и отбора фрагментов руд, содержащих пирротин [14,15]. Например, богатый никелем минерал пентландит $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ содержит пирротин. Регистрация сигнала ЯМР на частоте 42.03 МГц, соответствующей пирротину, будет свидетельствовать о наличии руды $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$. Такой метод поиска может быть использован на основных месторождениях сульфида никеля. В настоящей работе для поиска сигналов ЯМР от ядер ^{57}Fe мы выполнили измерения в более широком диапазоне частот, а также исследовали релаксационные характеристики магнитных моментов ядер железа. Полученные данные необходимы как для дальнейшего фундаментального исследования Fe_7S_8 и материалов на его основе, так и для их практического применения.

2. Образцы и методы исследования

Поликристаллический образец Fe_7S_8 был получен методом твердофазного синтеза в вакуумированных

кварцевых ампулах. Смесь исходных элементов медленно нагревали до температуры 950 °С в течение суток и отжигали при этой температуре в течение 2 недель. После проводили гомогенизационный отжиг при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение одной недели с последующим медленным охлаждением. Рентгенографическая аттестация полученных образцов проводилась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Дифрактограммы исследуемого образца пирротина Fe₇S₈, а также результаты измерений полевых и температурных зависимостей намагниченности образца в температурном интервале 2–1000 К представлены в работах [16,17]. Рентгеноструктурный анализ поликристаллического образца Fe₇S₈ показал, что он не содержит посторонних фаз, имеет слоистую моноклинную кристаллическую структуру с сверхструктурой вакансий 4C-типа, описывается пространственной группой C2/c с параметрами элементарной ячейки $a = 12.000(6) \text{ \AA}$, $b = 6.989(3) \text{ \AA}$, $c = 22.801(0) \text{ \AA}$ и $\beta = 90.732^\circ$. Данные значения параметров кристаллической решетки хорошо согласуются с ранее полученными результатами в работе [18]. Измерения температурных зависимостей намагниченности соединения Fe₇S₈ выявили магнитный фазовый переход из ферримагнитного состояния в парамагнитное при 590 К, что было установлено ранее в работе [1].

Измерения ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe (природное содержание изотопа) проводились на импульсном спектрометре в нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур от 4.2 до 300 К. ЯМР спектры на ядрах ⁵⁷Fe получены с использованием стандартной методики спинового эха $p-t_{\text{del}}-p-t_{\text{del}}-echo$. Медная катушка с образцом имела диаметр 5 mm. Длительность импульсов выбиралась $p = 1 \mu\text{s}$, мощность радиочастотного усилителя составляла $W \approx 10-20 \text{ W}$.

Спектры ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe, представленные в работе, являются интегральной интенсивностью полученных *echo*-сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом $\Delta\nu = 200-250 \text{ kHz}$. Спектры регистрировались при задержке между импульсами $t_{\text{del}} = 40 \mu\text{s}$. Количество накоплений при $T = 77 \text{ K}$ составляло 6080 в каждой точке, при $T = 295 \text{ K} - 25000$. Повторение импульсной последовательности следовало через $4 \times T_1$, где T_1 — время спин-решеточной релаксации. Достижимое соотношение сигнал/шум на частоте, соответствующей максимуму спектра ЯМР, составляло не менее 30. Для моделирования спектров ЯМР использовалась оригинальная программа „Simul“ [19], позволяющая численно рассчитывать форму линии на основе полного гамильтониана ядерной системы с учетом зеэмановского вклада [20,21].

Время спин-спиновой релаксации T_2 измеряли на максимумах пиков при изменении времени задержки между импульсами t_{del} в импульсной последовательности спинового эха. Времена спин-спиновой релаксации хорошо аппроксимировались выражением:

$$M(2t_{\text{del}}) = M_0 \times \exp(-2t_{\text{del}}/T_2). \quad (1)$$

Времена спин-решеточной релаксации T_1 на ядрах ⁵⁷Fe измеряли также на максимумах линий методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности. При измерении T_1 использована импульсная последовательность $2p-t_{\text{inv}}-p-t_{\text{del}}-p-t_{\text{del}}-echo$ при постоянной задержке $t_{\text{del}} = 40 \mu\text{s}$. Количество точек на кривой восстановления ядерной намагниченности составляло не менее 35. Во всем исследованном интервале температур восстановление ядерной намагниченности хорошо описывалось экспоненциальной функцией:

$$\begin{aligned} & [M_0 - M_z(t_{\text{inv}})]/[M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0)] \\ & = M_0 \times \exp(-t_{\text{inv}}/T_1), \end{aligned} \quad (2)$$

где M_0 — равновесное значение продольной ядерной намагниченности $M_z(t)$, т. е. при $M_0 = M_z(t_{\text{inv}} = \infty)$.

3. Результаты и обсуждение

Сложность наблюдения ЯМР на ядрах железа ⁵⁷Fe со спином $I = 1/2$ в магнитоупорядоченном состоянии обусловлена малым природным содержанием ЯМР-изотопа ⁵⁷Fe, составляющим всего 2.1%, и очень короткими временами спин-спиновой релаксации. Так как в пирротине Fe₇S₈ магнитные ионы железа внутри катионных слоев упорядочиваются ферромагнитно, то регистрация сигнала ЯМР от ядер ⁵⁷Fe внутри доменов и их стенок становится возможной вследствие механизмов его существенного усиления [22,23].

На рис. 2 представлены спектры ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe в поликристаллическом образце Fe₇S₈ в нулевом внешнем магнитном поле при трех температурах: 4.2, 77, 295 К. Спектры ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe находятся в частотном диапазоне, характерном для ионов железа в состоянии Fe²⁺ [15,23]. В процессе экспериментов был просканирован диапазон частот $\Delta\nu = 20-80 \text{ MHz}$, при этом других сигналов, помимо представленных на рис. 2, обнаружено не было, что свидетельствует об отсутствии ионов железа в состоянии Fe³⁺. Данный вывод согласуется с данными мёссбауэровской спектроскопии [9–11], рентгеновского магнитного кругового дихроизма [24,25] и результатами исследований методами порошковой нейтронной дифракции [2].

В спектре ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe можно выделить три подспектра (назовем их A, B и C) в областях частот $\Delta\nu_1 = 40-50 \text{ MHz}$, $\Delta\nu_2 = 35-38 \text{ MHz}$ и $\Delta\nu_3 = 31-34 \text{ MHz}$. Спектры ЯМР в диапазонах $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ удается смоделировать только с помощью трех и двух линий соответственно. Используя гиромагнитное отношение железа $^{57}\gamma/2\pi = 1.378 \text{ MHz/T}$, были рассчитаны локальные магнитные поля $H_{\text{loc},i} = \nu_i/^{57}\gamma$ в месте расположения ядер ⁵⁷Fe, соответствующих различным частотным диапазонам спектра ЯМР. Здесь ν_i — резонансные частоты линий ЯМР (см. рис. 2). Значения этих полей представлены в таблице.

На рис. 3 представлены зависимости амплитуды спинового эха $M(2t_{\text{del}})$ от удвоенной задержки

Времена спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксаций и значения локальных магнитных полей в месте расположения ядер ^{57}Fe , соответствующих различным частотным диапазонам спектра ЯМР и температурам

T , К	T_1 , ms		T_2 , ms		$H_{\text{loc}}(\Delta\nu_1)$, kOe			$H_{\text{loc}}(\Delta\nu_2)$, kOe		$H_{\text{loc}}(\Delta\nu_3)$, kOe
	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	1	2	3	4	5	
4.2	5.6	5.3	0.165	0.155	341.2	328.9	314.3	274.7	265.1	223.8
77	16.1	14.9	8.38	8.36	339.8	327.3	316.0	273.7	263.6	230.8
295	4.4	4.2	0.520	0.460	306.3	301.1	296.2	257.1	251.2	—

между импульсами t_{del} и значения $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}}))/(M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$ от t_{inv} на двух участках спектра ЯМР ядер ^{57}Fe при температурах 295 и 77 К. Из рисунка видно, что как спад амплитуды $M(2t_{\text{del}})$, так и значения $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}}))/(M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$, измеренные в частотных областях $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ при одной и той же температуре, достаточно близки между собой. Как известно, скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1$ пропорциональна квадрату поперечной компоненты H_{loc}^\perp

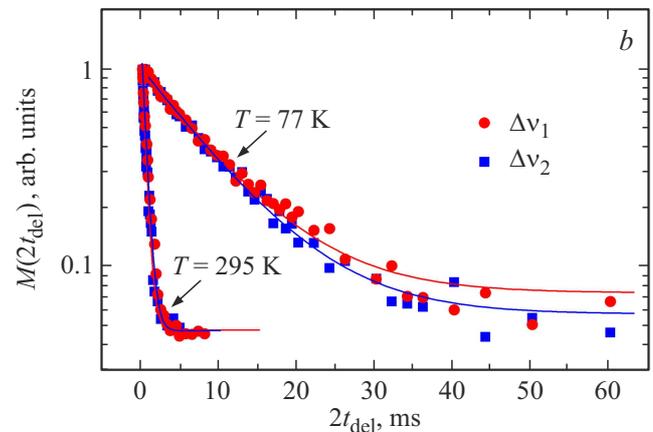
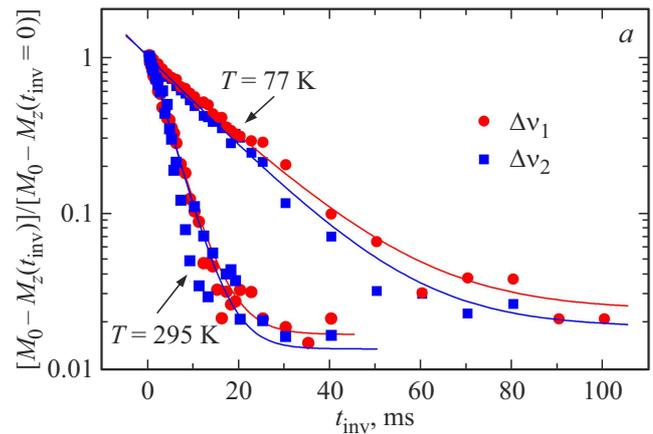


Рис. 3. Данные измерений времен релаксации T_1 и T_2 на разных участках спектра ЯМР ^{57}Fe при температурах $T = 295\text{ K}$ и $T = 77\text{ K}$ в Fe_7S_8 . *a)* Величина $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}}))/(M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$ в зависимости от задержки между импульсами t_{inv} . Сплошные кривые — аппроксимация данных выражением (2). *b)* Зависимость амплитуды спинового эха $M(2t_{\text{del}})$ от удвоенной задержки между импульсами t_{del} в импульсной последовательности спинового эха. Сплошные кривые — аппроксимация данных выражением (1).

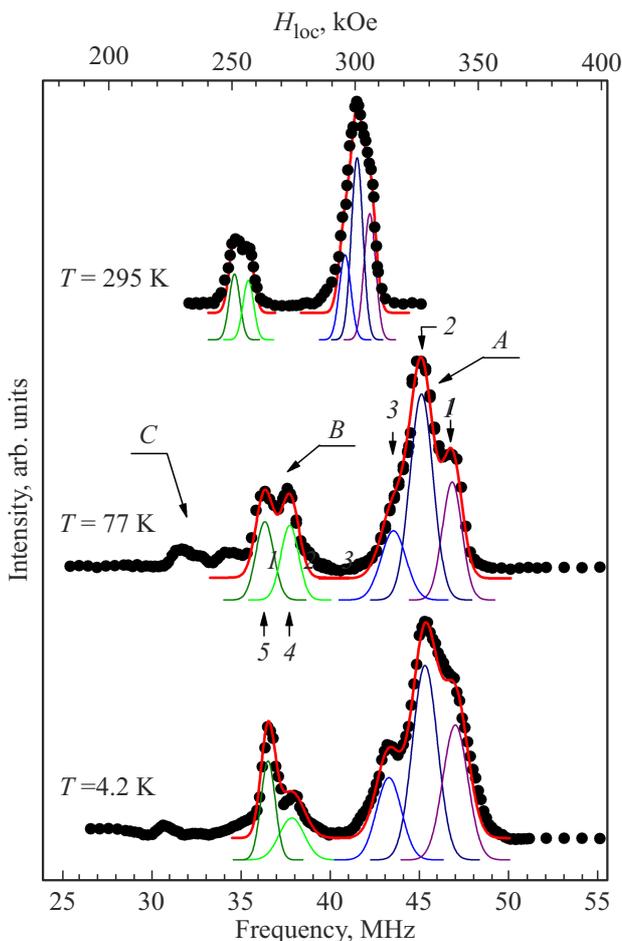


Рис. 2. Спектры ЯМР на ядре ^{57}Fe при трех температурах 4.2, 77, 295 К в нулевом внешнем магнитном поле. Сплошная красная линия — результат моделирования данных тремя линиями.

локального магнитного поля на ядре [20,21]. Тогда примерное равенство H_{loc}^\perp для ядер в позициях А и В, но различие значений их H_{loc}^z может свидетельствовать о небольшой анизотропии этих полей на ядрах железа как минимум на одной из позиций.

В результате обработки зависимостей $M(2t_{\text{del}})$ и $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}}))/(M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$ функциями (1) и (2) были определены времена спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации. Полученные данные представлены в таблице. По трем температурным точкам можно сказать, что зависимости релаксации носят немонотонный характер и требуют дальнейших систематических измерений на промежуточных температурах.

Для оценки магнитного момента ионов железа, соответствующих высокочастотной линии ЯМР ($\Delta\nu_1$), было взято значение локального поля $H_{\text{loc}} = 301.1(4)$ кОе, соответствующее линии 2 при комнатной температуре. Используя простое соотношение между локальным магнитным полем на ядре H_{loc} и магнитным моментом иона μ , $H_{\text{loc}} = A\mu$, где $A = -125 \text{ кОе}/\mu_{\text{B}}$ известная константа сверхтонкого взаимодействия $3d$ -электронов [26], получим $\mu \approx 2.38 \mu_{\text{B}}$. Данная величина хорошо согласуется с результатами работ [1,2,27–30], где $\mu \approx 2.03–2.5 \mu_{\text{B}}$. Малое значение магнитного момента μ и отсутствие в соединении ионов железа в состоянии Fe^{3+} свидетельствует о том, что пирротин Fe_7S_8 не описывается простой ионной моделью, предполагающей существование хорошо локализованных $3d$ -электронов и, соответственно, локализованных магнитных моментов [1]. Согласно [31] существует критическое значение расстояния катион-катион, ниже которого происходит перекрытие $3d$ -орбиталей атомов железа и частичная делокализация $3d$ -электронов. Для системы Fe_{1-x}S это критическое значение составляет 3 \AA и такие малые длины связи Fe-Fe в пирротине Fe_7S_8 имеются (см. [1], например). Существование таких связей, возможно, повышает устойчивость ионной модели $\text{Fe}_7^{2,29+}\text{S}_8^{2-}$ [32].

Наличие трех различных частотных диапазонов $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$ и $\Delta\nu_3$, в которых наблюдается ЯМР-сигнал от ^{57}Fe , свидетельствует о присутствии в Fe_7S_8 как минимум трех существенно магнитно неэквивалентных ионов Fe. В работах по мёссбауэровской спектроскопии [9–11] также использовалось разложение с несколькими значениями сверхтонких полей. Авторы связывают эти поля с кристаллографической неэквивалентностью ионов железа и количеством вакансий вблизи них. Теоретические и экспериментальные исследования соединения FeS [31,33] показывают, что магнитная связь между ионами железа, лежащими в одной и той же магнитной плоскости, намного слабее межплоскостных связей. Более того, на ионах, имеющих более чем наполовину заполненную d -оболочку, межплоскостное катион-анион-катионное суперобменное взаимодействие преобладает над катион-катионными взаимодействиями [31]. В работе [11] предложили грубую модель магнитных взаимодействий, в которой пренебрегли всеми внутривещными катион-катионными взаимодействиями, а все преобладающие межплоскостные суперобменные связи Fe-S-Fe рассматривали одинаковыми.

Рассмотрим качественно упорядочения вакансий в сверхструктуре $4C$ -типа, показанной на рис. 1. Такая структура подразумевает последовательное чередование

слоев железа без вакансий и с упорядоченными определенным образом вакансиями. В слоях, где присутствуют упорядоченные вакансии, каждый ион железа в ближайшем окружении имеет две вакансии в „своей“ плоскости и не имеет ни одной в двух соседних (соседние верхний и нижний слои не имеют вакансий, см. рис. 1). Кроме того, в слоях с вакансиями имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции железа A_1 и A_2 (рис. 1, *b*). Их неэквивалентность обусловлена разной степенью искаженности октаэдров из атомов серы, окружающих ионы железа в позициях A_1 и A_2 , а также длиной связей Fe-Fe. Наличие таких искаженных октаэдров FeS_6 отмечалось в ряде исследований Fe_7S_8 различными методами [2,9–11,32]. Каждый ион Fe, занимающий позицию A_1 или A_2 , взаимодействует с семью ионами Fe в соседнем слое посредством девяти суперобменных связей: трех с ближайшим ионом Fe и шести с ионами железа, гексагонально расположенными вокруг этого ближайшего иона. При этом вакансии не оказывают влияния на железо в позициях A_1 и A_2 , поскольку все внутривещные взаимодействия столь малы, что ими можно пренебречь [32]. Это подтверждается также мёссбауэровскими исследованиями [7,9–11,34], которые показали, что локальные магнитные поля на ядрах Fe в позициях A_1 и A_2 в Fe_7S_8 и в троилите FeS, где вакансии полностью отсутствуют, равны ($H_{\text{loc}} \approx 300 \text{ кОе}$). Неэквивалентность линий, соответствующих позициям A_1 или A_2 в мёссбауэровских спектрах, наиболее явно проявляются при низких температурах в связи с разным температурным поведением сверхтонких полей у каждой из позиций. Такое же значение $H_{\text{loc}} \approx 300 \text{ кОе}$ было получено нами для железа, резонирующего в частотном диапазоне $\Delta\nu_1$. Это позволяет отнести ЯМР спектр на этих частотах к позициям железа A_1 и A_2 . Разделение же спектра ЯМР в области частот $\Delta\nu_1$ на три линии можно связать в первую очередь с позициями A_1 и A_2 , происхождение третьей линии пока остается невыясненным. Тем не менее существование дополнительных линий в спектрах может являться следствием структурно неоднородного состояния поликристаллического образца $\text{Fe}_{7\pm\delta}\text{S}_8$. Надо отметить, что в первой ЯМР-работе на ядрах ^{57}Fe [13] в Fe_7S_8 наблюдали только одну асимметричную линию. Причина этой асимметрии авторами никак не анализировалась.

Рассмотрим теперь ионы железа, находящиеся в плоскостях, где вакансий нет: позиции B и C [11]. Позиции B железа имеют в ближнем окружении в соседних слоях по две вакансии, „диагонально“ расположенных вдоль направлений $[1, 1, 0]$ в верхнем и вдоль $[1, -1, 0]$ нижнем слоях. Позиции C железа имеют такие же, как и позиции B , две диагональные вакансии в одном соседнем слое, но только одну вакансию, расположенную непосредственно над (под) позицией C , в другом соседнем слое. Из-за наличия вакансий ионы железа на позициях B связаны с ионами Fe в двух соседних плоскостях четырнадцатью из восемнадцати возможных связей Fe-S-Fe, а ионы на позициях C тринадцатью такими связями. Поэтому для этих ионов стоит ожидать

меньших значений сверхтонких полей в сравнении со значениями для подспектра А. Следовательно, и более низких резонансных частот. Поэтому подспектры В и С в области частот $\Delta\nu_2$ и $\Delta\nu_3$ можно связать с ядрами железа в позициях В и С соответственно. Обращает на себя внимание некоторое несоответствие относительных интенсивностей линий А, В и С. Суммарное число ядер в позициях В и С в 1.14 раз больше, чем в позициях А, а суммарная интенсивность линий В и С меньше интенсивности линии А. Кроме того, интенсивности линий В и С должны быть сравнимы по величине, поскольку количество позиций В и С одинаково. Экспериментально, однако, этого не наблюдается. Дело тут возможно в том, что интенсивность спектра ЯМР сильно зависит от множества экспериментальных деталей измерений спектров. Например, чувствительность нашей аппаратуры значительно падает в области низких частот, в которой как раз и наблюдается ЯМР от ядер железа в позициях В и особенно С. Кроме того, от частоты, как правило, зависят как добротность колебательного контура Q , так и коэффициент усиления η , которые оказывают сильное влияние на интенсивность ЯМР-сигнала. Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот могут возникать достаточно значительные расхождения между ожидаемыми и реальными интенсивностями линий ЯМР.

Таким образом, спектры ^{57}Fe в халькогениде Fe_7S_8 могут быть интерпретированы, хотя бы качественно, в модели сверхструктуры 4С-типа. По крайней мере, с уверенностью можно утверждать, что вакансии в Fe_7S_8 распределены не статистически равномерно, а упорядоченно. Наши результаты по локальным магнитным полям (см. таблицу) хорошо согласуются с данными исследований, выполненных с помощью мёсбауэровской спектроскопии [7,11,34]. Для более точной идентификации линий, соответствующих различным ближайшим окружениям ионов железа, требуются дополнительные составы и систематические исследования методом ЯМР на ядрах ^{57}Fe , как это было сделано, например, в работе [35].

Данное исследование также позволяет в дальнейшем оптимизировать технологию регистрации материалов, содержащих Fe_7S_8 , поскольку метод ЯМР на ядрах ^{57}Fe может быть соответствующим образом адаптирован для обнаружения и отбора фрагментов руды, содержащих пирротин. Так, например, для увеличения сигнала, может быть рассмотрена регистрация ЯМР-сигналов с использованием импульсных последовательностей Карра–Парселла или Карра–Парселла–Мейбума–Гилла [36–38]. Использование данных последовательностей значительно сократит время накопления сигнала на пиковой резонансной частоте 42 МГц.

4. Заключение

Выполнено ЯМР-исследование слоистого халькогенида Fe_7S_8 (пирротин) в магнитоупорядоченном состоянии

в нулевом внешнем магнитном поле при использовании в качестве ЯМР-зондов ядер ^{57}Fe . Спектр ЯМР на ядре ^{57}Fe представляет собой линию сложной формы с несколькими максимумами в диапазоне частот $\Delta\nu = 30\text{--}50$ МГц. Определены скорости спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядерных магнитных моментов ^{57}Fe на разных частотных участках спектра при различных температурах. Анализ спектров ЯМР на ядрах ^{57}Fe показал наличие нескольких магнитно-неэквивалентных позиций ионов железа, отличающихся количеством и расположением вакансий вблизи них. Измерены локальные магнитные поля на ядрах железа и оценен магнитный момент на ионах Fe. Обнаружены свидетельства формирования в Fe_7S_8 сверхструктуры вакансий 4С-типа.

Полученные в настоящей работе параметры релаксации ядерных магнитных моментов железа позволяют расширить использование ЯМР-спектроскопии в горнодобывающей промышленности, например, для обнаружения, разделения и отбора в реальном времени фрагментов руды, содержащих пирротин (Fe_7S_8). В частности, ЯМР можно использовать при добыче железоникелевого колчедана, руда которого содержит также и пирротин. Использование последовательностей Карра–Парселла или усовершенствованной ее версии Карра–Парселла–Мейбума–Гилла [36–38] значительно сократит время накопления сигнала ЯМР.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ и „Отдел криогенных технологий“ ИФМ УрО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00220).

Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликтов интересов.

Список литературы

- [1] H. Wang, I. Salveson. *Phase Transitions* **78**, 547 (2005).
- [2] A.V. Powell, P. Vaqueiro, K.S. Knight, L.C. Chapon, R.D. Sánchez. *Phys. Rev. B* **70**, 014415 (2004).
- [3] W. O'Reilly, V. Hoffmann, A.C. Chouker, H. C. Soffel, A. Menyeh. *Geophys. J. Int.* **142**, 669 (2000).
- [4] F. Li, H.F. Franzen, M.J. Kramer. *J. Solid State Chem.* **124**, 264 (1996).
- [5] N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, A.S. Volegov. D.A. Shishkin. *Physica B: Condens. Matter* **449**, 229 (2014).

- [6] N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.F. Gubkin, A.S. Volegov, D.A. Shishkin, L. Keller, D. Sheptyakov, E.A. Sherstobitova. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 286003 (2015).
- [7] T. Ericsson, Ö. Amcoff, P. Nordblad. *Hyperfine Interact.* **90**, 515 (1994).
- [8] P. Terzieff. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 305 (1982).
- [9] J.R. Gosselin, M.G. Townsend, R.J. Tremblay, A.H. Webster. *Mater. Res. Bull.* **10**, 41 (1975).
- [10] D.J. Vaughan, M.S. Ridout. *Solid State Commun.* **8**, 2165 (1970).
- [11] L.M. Levinson, D. Treves. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 2227 (1968).
- [12] T.J. Bastow, A. Trinchi. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **35**, 25 (2008).
- [13] T.J. Bastow, A.J. Hill. *J. Magn. Magn. Mater.* **447**, 58 (2018).
- [14] J.A. Lehmann-Horn, D.G. Miljak, L.A. O'Dell, R. Yong, T.J. Bastow. *Geophys. Res. Lett.* **41**, 6765 (2014).
- [15] T.J. Bastow, A. Trinchi, M.R. Hill, R. Harris, T.H. Muster. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 2677 (2009).
- [16] D.F. Akramov, N.V. Selezneva, P.N.G. Ibrahim, V.V. Maikov, E.M. Sherokalova, D.K. Kuznetsov, N.V. Baranov. *Phys. Met. Metallogr.* **123**, 282 (2022).
- [17] N. Selezneva, P. Ibrahim, N.M. Toporova, E.M. Sherokalova, N. Baranov. *Acta Phys. Pol. A* **133**, 450 (2018).
- [18] D. Koulialias, B. Lesniak, M. Schwotzer, P.G. Weidler, J.F. Löffler, A.U. Gehring. *Geochem. Geophys. Geosystems* **20**, 5216 (2019).
- [19] А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ф. Садыков, А.Г. Смольников, Ю.В. Пискунов, К.Н. Михалев. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018663091. Simul 2018, Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
- [20] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Science & Business Media, (1996). 658 p.
- [21] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, (1961). 599 p.
- [22] A.M. Portis, A.C. Gossard. *J. Appl. Phys.* **31**, S205 (1960).
- [23] В.В. Оглобличев, В.И. Изюров, Ю.В. Пискунов, А.Г. Смольников, А.Ф. Садыков, С.А. Чупраков, С.С. Дубинин, С.В. Наумов, А.П. Носов. Письма в ЖЭТФ **114**, 24 (2021) [V.V. Ogloblichev, V.I. Izyurov, Y.V. Piskunov, A.G. Smol'nikov, A.F. Sadykov, S.A. Chuprakov, S.S. Dubinin, S.V. Naumov, A.P. Nosov. *JETP Letters* **114**, 29 (2021)].
- [24] I. Letard, P. Sainctavit, C. Deudon. *Phys. Chem. Miner.* **34**, 113 (2007).
- [25] V.N. Antonov, L.V. Bekenov, A.P. Shpak, L.P. Germash, A.N. Yaresko, O. Jepsen. *J. Appl. Phys.* **106**, 123907 (2009).
- [26] A.J. Freeman, R.R. Frankel. *Hyperfine Interactions*. Academic Press, New York and London (1967). 758 p.
- [27] C. Haines, S. Dutton, M. Volk, M. Carpenter. *J. Phys. Condens. Matter* **32**, 405401 (2020).
- [28] E.J. Schwarz. *J. Geomag. Geoelec.* **20**, 67 (1968).
- [29] R. Benoit. *J. Chim. Phys.* **52**, 119–132 (1955).
- [30] M. Bin, R. Pauthenet. *J. Appl. Phys.* **34**, 1161 (1963).
- [31] J.B. Goodenough. *J. Appl. Phys.* **33**, 1197 (1962).
- [32] M. Tokonami, K. Nishiguchi, N. Morimoto. *Am. Mineral.* **57**, 1066 (1972).
- [33] E. Hirahara, M. Murakami. *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 281 (1958).
- [34] C. Jeandey, J.L. Oddou, J.L. Mattei, G. Fillion. *Solid State Commun.* **78**, 195 (1991).
- [35] O. Kruse. *Am. Mineral.* **75**, 755 (1990).
- [36] Т. Фаррар, Э. Беккер. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. Пер. с англ. Б.А. Квасова; под ред. Э.И. Федина. Мир, М. (1973). 164 с.
- [37] H.Y. Carr, E.M. Purcell. *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
- [38] S. Meiboom, D. Gill. *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688 (1958).

Редактор Ю.Э. Кумаев