

Магнитные свойства пирротина с гексагональной структурой в интервале температур 4–300 К

© Г.А. Дорогина, С.Г. Титова, Р.И. Гуляева, Е.Н. Селиванов

Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: sgititova@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 сентября 2014 г.)

Исследованы магнитные свойства синтетического образца пирротина $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ с гексагональной кристаллической структурой в диапазоне температур 4–300 К. На температурной зависимости намагниченности обнаружены максимумы в областях температур 30–35 и 122–133 К, которые объяснены переходами типа Вервея.

Работа выполнена по проекту Президиума РАН № 12-П-3-1031 с использованием оборудования ЦКП „Урал-М“.

1. Введение

Пирротины, являясь магнитными полупроводниками, перспективны для технических приложений в качестве элементов памяти или устройств, управляемых электрическим и магнитным полями. Например, это могут быть тиристоры, переключатели, приемники излучения и индикаторы [1]. Исследование магнитных свойств пирротинов важно для оптимизации технологии переработки сульфидных руд, в частности для развития термоманитных методов обогащения пирит-пирротинсодержащего сырья [2].

Пирротины Fe_{1-x}S характеризуются многообразием составов, широкой областью нестехиометрии ($x = 0-0.125$), склонностью к образованию искаженных структур и сверхструктур [3,4]. Магнитные свойства пирротинов в области повышенных температур были объектами многих исследований [5–8], тогда как при температурах ниже 300 К изучался в основном пирротин с моноклинной структурой Fe_7S_8 [9,10]. Цель настоящей работы состоит в изучении магнитных свойств пирротина состава $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ с гексагональной структурой в области температур 4–300 К.

2. Методика эксперимента

Образцы пирротина $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ получены из смеси карбонильного железа и элементной серы марки ОСЧ 16-5 в вакуумированной кварцевой ампуле при 973 К в течение 1500 h. По данным рентгенофазового анализа (выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, диапазон углов рассеяния $2\theta = 10-100^\circ$) образцы представляли собой гексагональную модификацию пирротина со структурой троилита: пространственная группа $P62c$, параметры элементарной ячейки $a = 0.5949(1)$ nm, $c = 1.1696(5)$ nm и $c/a = 1.966$. По отношению к базовой структуре типа NiAs параметры элементарной ячейки составляют $a = \sqrt{3}A_{\text{NiAs}}$ и $c = 2C_{\text{NiAs}}$. Анализ кристаллической структуры выпол-

нен методом Ритвельда с применением программного комплекса GSAS [11]. В качестве базовой использована модель кристаллической структуры по базе данных PDF-4 (файл 04-003-6621). Достигнутые факторы расходимости были следующими: взвешенный профильный $wR_p = 4.9\%$, профильный $R_p = 6.2\%$, „goodness of the fit“ $\chi^2 = 2.6$, брэгговский фактор $R_B = 5.7\%$. Согласно рентгенограмме (рис. 1), в области углов рассеяния $2\theta = 25-40^\circ$ в образце может присутствовать примесь пирротина с моноклинной структурой (менее 1 mass%), о чем свидетельствует небольшое увеличение интенсивности рефлексов в интервале углов $2\theta = 31.0-31.5^\circ$. Также вероятно примесь магнетита Fe_3O_4 (менее 1 mass%); положение основной линии этой фазы отмечено стрелкой на рис. 1, а. Расчет методом Ритвельда не подтверждает присутствия магнетита; увеличение интенсивности в интервале углов $2\theta = 35.0-35.5^\circ$ хорошо описывает модель только одной основной фазы.

Удельная намагниченность σ пирротина (магнитный момент образца, деленный на его массу) определялась на вибромагнитометре CFS-9T-CVTI фирмы Cryogenic Ltd. Измерения проведены по следующей схеме: 1) определение зависимости $\sigma(H)$ при температуре 300 К (рис. 2, а); 2) измерение намагниченности при охлаждении от 300 до 4 К в нулевом поле (рис. 3, кривая 1); 3) получение зависимости $\sigma(H)$ при температуре 4 К (рис. 2, б); 4) измерение намагниченности в нулевом поле при нагреве от 4 до 300 К (рис. 3, кривая 2). Поскольку остаточная намагниченность весьма значительна, для выявления температурной зависимости $\sigma(T)$ при величине внешнего поля 0.05 Т был взят другой образец, который исследован в режимах ZFC и FC (рис. 4, а и б соответственно). Скорость охлаждения и нагрева при всех измерениях составляла 5 К/min.

3. Результаты и обсуждение

Для определения магнитного состояния гексагонального пирротина рассмотрены зависимости удельной

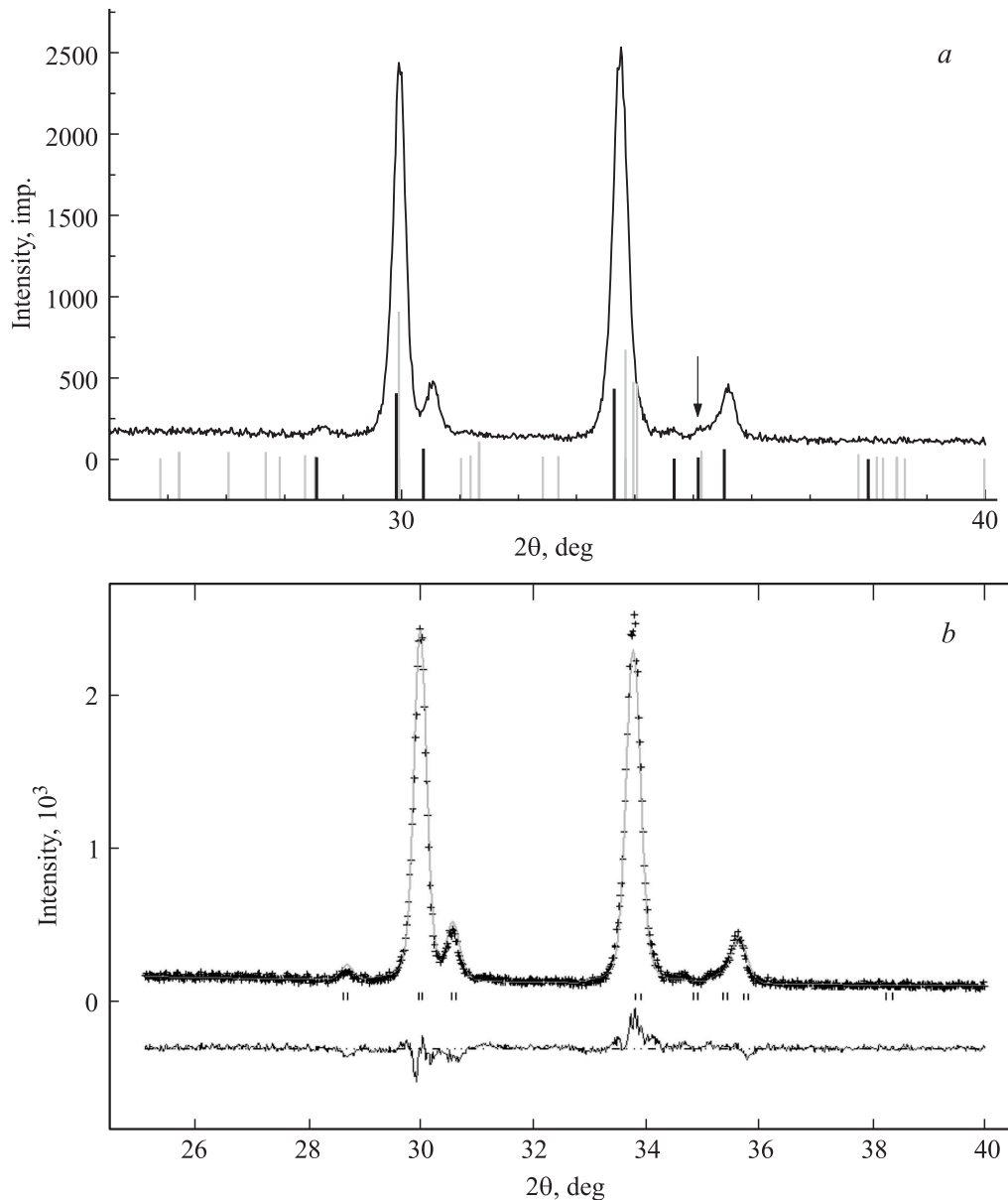


Рис. 1. Фрагмент рентнограммы синтезированного пирротина $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$. *a* — данные рентнофазового анализа, черными вертикальными штрихами обозначены рефлексы фазы с гексагональной структурой (файл 04-003-6621 по PDF-4), серыми — фазы с моноклинной структурой (файл 01-074-7398 по PDF-2), стрелка — магнетит (файл 01-071-6337 по PDF-2); *b* — экспериментальная, расчетная и разностная рентнограммы, штрихи отмечают рефлексы для пирротина с гексагональной структурой.

намагниченности σ от магнитного поля H при повышении его до 2 Т при температурах 300 и 4 К (рис. 2). Для обеих температур наблюдался гистерезис зависимости $\sigma(H)$. При 300 К образец обладает остаточной намагниченностью $\sigma_+(H) = 0.15 \text{ emu/g}$ и $\sigma_-(H) = -0.07 \text{ emu/g}$, коэрцитивной силой $H_{c+} = 0.02 \text{ Т}$ и $H_{c-} = -0.04 \text{ Т}$. Величина удельной намагниченности при 2 Т составляет $\sim 0.64 \text{ emu/g}$. При температуре 4 К (рис. 2, *b*) коэрцитивная сила увеличивается и составляет $H_{c+} = 0.07 \text{ Т}$ и $H_{c-} = -0.09 \text{ Т}$, а остаточная намагниченность достигает $\sigma_+(H) = 0.22 \text{ emu/g}$ и $\sigma_-(H) = -0.15 \text{ emu/g}$. Результаты позволяют определить такое состояние образца как ферримаг-

нитное, что согласуется с литературными данными [12].

Вследствие высокой коэрцитивной силы и остаточной намагниченности гексагонального пирротина его магнитное состояние в значительной степени определяется предысторией образца. Например, спонтанная намагниченность образца при охлаждении до 4 К имеет отрицательное значение (близкое к нулю). Но после измерения $\sigma(H)$ при этой температуре значение удельной намагниченности (рис. 3) в нулевом поле достигло 0.165 emu/g . В дальнейшем при нагреве и охлаждении образца происходит спад намагниченности от относительно высокой величины, достигнутой в ходе измерения $\sigma(H)$.

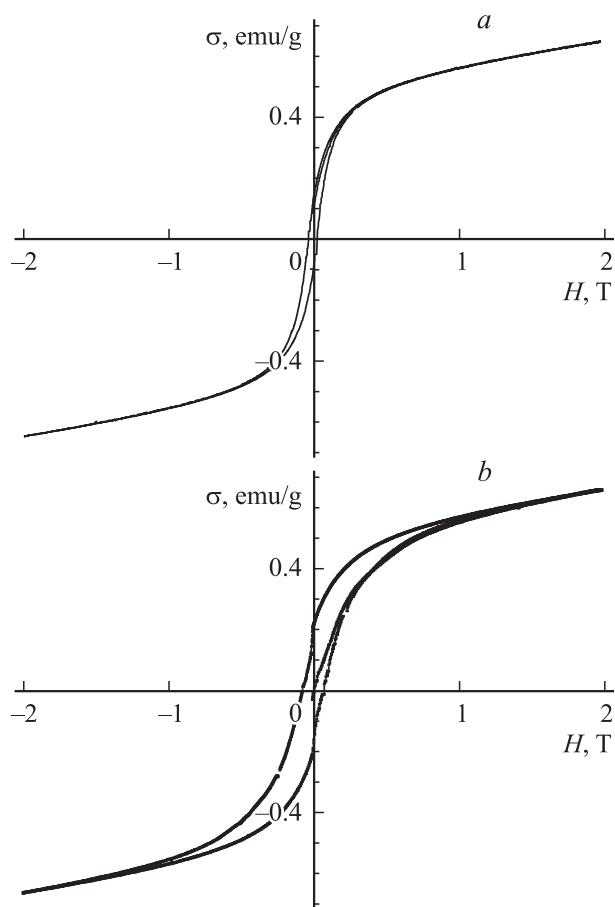


Рис. 2. Полевые зависимости удельной намагниченности пирротина при температурах 300 (а) и 4 К (b).

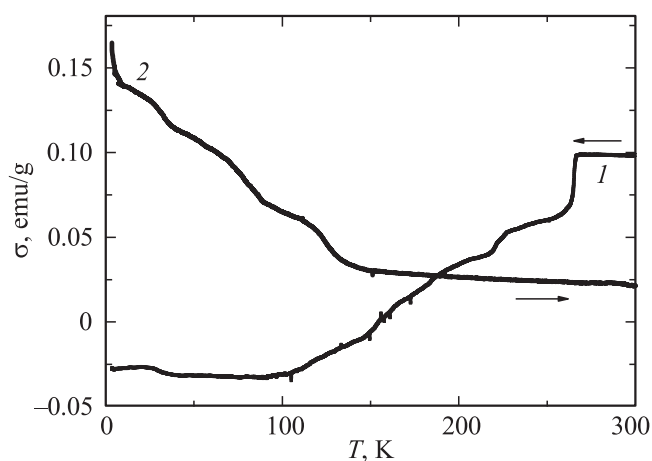


Рис. 3. Влияние температуры на удельную намагниченность при нагреве и охлаждении (после изучения $\sigma(H)$ при 300 и 4 К).

Результаты определения намагниченности пирротина в режимах ZFC и FC представлены на рис. 4. Кривая $\sigma(T)$ при нагреве от 4 до 300 К для предварительно охлажденного образца без наложения магнитного поля (ZFC) имеет перегибы вблизи температур 27–35 и

146–151 К. На кривых $\sigma(T)$, полученных в режиме FC (охлаждение и измерение в поле 0.05 Т), выявлены два максимума намагниченности при 30–35 и 122–133 К, которые при нагреве сдвигаются в область более высоких температур.

Известно, что в области температур 100–120 К в магнетите Fe_3O_4 наблюдается переход Вервея [13], связанный с упорядочением катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Также для магнетита был обнаружен максимум первой производной намагниченности по температуре при измерениях в переменном поле при 30–40 К [14]. Для природного и синтезированного образцов пирротина Fe_7S_8 с моноклинной структурой ранее наблюдались аномалии на температурной зависимости намагниченности вблизи 30 К [13–16]. На основе данных мессбауэровской спектроскопии при температурах выше и ниже этой аномалии в работе [16] высказано предположение о ее связи с переходом типа Вервея. Действительно, при избытке серы в пирротинах образуется твердый раствор

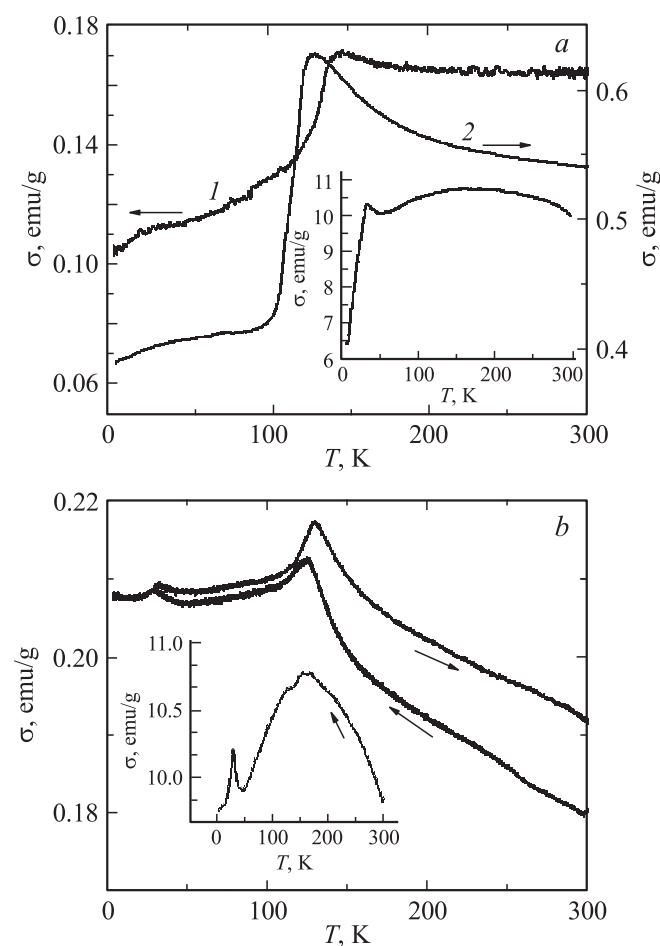


Рис. 4. Влияние температуры на удельную намагниченность $\sigma(T)$. а — в режиме ZFC для гексагонального пирротина (1) и модельной смеси Al_2O_3 (98.5 mass%) и Fe_3O_4 (1.5 mass%) (2); б — в режиме FC в поле 0.05 Т для гексагонального пирротина, нагрев и охлаждение показаны стрелками. На вставках — данные для пирротина с моноклинной структурой, измеренные в магнитном поле 0.15 Т.

вычитания и в небольшом количестве появляются катионы железа Fe^{3+} [17]. Поскольку и в магнетите, и в пирротине с моноклинной структурой имеют место особенности вблизи тех же температур, где отмечены максимумы намагниченности для пирротина с гексагональной структурой (рис. 4), сделано предположение, что за это ответственны примеси пирротина с моноклинной структурой и магнетита.

Для подтверждения высказанного предположения взята механическая смесь немагнитного Al_2O_3 (98.5 mass%) и магнетита Fe_3O_4 (1.5 mass%), для которой проведены магнитные измерения в тех же условиях, что и для образца гексагонального пирротина. На кривой удельной намагниченности смеси (режим ZFC) отмечен максимум намагниченности (рис. 4, а, кривая 2), характерный для магнетита [13,18]. Для взятой смеси (1.5 mass% магнетита) удельная намагниченность в ~ 3.6 раза выше, чем у пирротина. Таким образом, примесь магнетита в количестве ~ 0.4 mass%, не выявляемая рентгенофазовым анализом образца в связи с наложением рефлексов магнетита и пирротина, может вызвать повышение намагниченности. Максимум намагниченности магнетита отвечает температуре 127 К (рис. 4, а, кривая 2), тогда как для гексагонального пирротина он имеет место при 143 К. Из несоответствия температур максимумов намагниченности следует, что в изучаемом образце пирротина он не связан с примесью магнетита. Однако примесь магнетита в виде некоторого дефектного состояния может вызвать сдвиг максимума намагниченности. Таким образом, нельзя полностью исключить влияние примеси (до 0.4 mass%) магнетита на образование максимума намагниченности вблизи 140 К в исследуемом образце.

Для сравнения низкотемпературного максимума намагниченности с наблюдаемым в пирротине с моноклинной структурой приведена зависимость намагниченности (в поле 0.15 Т) для однофазного моноклинного пирротина (рис. 4, вставки). Представленные результаты совпадают с описанными ранее данными [13,16]. Исходя из величины эффекта содержание моноклинного пирротина в образце менее 1.0 mass%, что согласуется с данными рентгенофазового анализа и объясняет наблюдаемый максимум. Однако на температурной кривой намагниченности образца в интервале 100–300 К не выявлен широкий максимум, характерный для моноклинного пирротина. Это позволяет считать, что магнитные свойства взятого образца гексагонального пирротина не вызваны примесью моноклинного. Таким образом, наблюдаемые максимумы намагниченности являются свойством пирротина с гексагональной структурой и обусловлены упорядочением катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

4. Заключение

Полевые зависимости намагниченности пирротина с гексагональной структурой состава $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ при 300 и 4 К

позволяют определить его состояние как ферромагнитное. Максимумы на температурной кривой намагниченности в областях 30–35 и 122–133 К (FC), вероятно, обусловлены переходами типа Вервея.

Авторы благодарят А.В. Фетисова за участие в обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] T. Takayama, H. Takagi. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 012 512 (2006).
- [2] Д.Н. Абишев, Н.З. Балтынова. Терромагнитное обогащение пиритсодержащего сырья. Наука, Алма-Ата (1986). 164 с.
- [3] Д. Воган, Дж. Крейг. Химия сульфидных минералов / Пер. с англ. под ред. И.Я. Некрасова. Мир, М. (1981). 576 с.
- [4] Г.В. Новиков, В.К. Егоров, Ю.А. Соколов. Пирротины. Наука, М. (1988). 184 с.
- [5] A.V. Powell, P. Vaqueiro, K.S. Knight, L.C. Chapon, R.D. Sanchez. *Phys. Rev. B* **70**, 014 415 (2004).
- [6] V.V. Onufrienok, A.M. Sazonov. *J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies* **3**, 253 (2010).
- [7] Г.А. Дорогина, Р.И. Гуляева, Е.Н. Селиванов, В.Ф. Балакирев, С.Г. Титова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **77**, 1529 (2013).
- [8] В.В. Онуфриенко. *ФТТ* **33**, 2213 (1991).
- [9] P. Wolfers, G. Fillion, B. Ouladdiaf, R. Ballou, P. Rochette. *Solid State Phenom.* **170**, 174 (2011).
- [10] P. Rochette, G. Fillion, J.-L. Mattei, M.J. Dekkers. *Earth Planet. Science Lett.* **98**, 319 (1990).
- [11] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. GSAS — General Structure Analysis System. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, N.M. (1986).
- [12] К.П. Белов. *Сорос. образоват. журн. Физика* **6**, 4, 71 (2000).
- [13] P. Rochette, G. Fillion, M.J. Dekkers. *IRM Quarterly* **21**, 1, 1 (2011).
- [14] J. Bowles, M. Jackson, S. Banerjee. *IRM Quarterly* **22**, 2, 1 (2012).
- [15] G. Fillion, P. Rochette. *J. Phys. Colloq.* **49**, 8 (1988).
- [16] C. Jeandey, J.L. Oddou, J.L. Mattei, G. Fillion. *Solid State Commun.* **78**, 195 (1991).
- [17] Б.Н. Писакин. *Вестн. СПб ун-та. Сер. 7. Геология, география* **1**, 3 (2004).
- [18] M. Jackson, B. Moskowitz, J. Bowles. *IRM Quarterly* **20**, 4, 1 (2011).