

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИРРОТИНА С ЗАМЕЩЕНИЕМ ПО ПОДРЕШЕТКЕ ЖЕЛЕЗА

Селезнева Н.В.¹, Ибрахим П.Н.Г.¹, Волегов А.С.¹, Баранов Н.В.^{1,2}

¹ – Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕН, г. Екатеринбург

² – Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, hope_s@mail.ru

Природный пирротин Fe_7S_8 обладает слоистой структурой типа NiAs с чередованием слоев атомов железа и серы и образованием сверхструктуры 4C [$(2\sqrt{3})\text{A} \times 2\text{A} \times 4\text{C}$] (пространственная группа F2/d), где A и C являются параметрами решетки основной ячейки NiAs [Wang, 2005]. Наличие сверхструктуры является следствием упорядочения вакансий, которые различным образом располагаются в каждом втором слое атомов Fe. Поэтому структура пирротина может быть представлена в виде последовательности слоев FAFBFCFD, где F соответствует слою атомов железа без вакансий, а символы A, B, C, D означают слои железа, содержащие вакансии с разным упорядочением. Соединение Fe_7S_8 может также обладать гексагональной сверхструктурой 3C [$2\text{A} \times 3\text{C}$] с утроенным параметром c по отношению к структуре NiAs [Wang, 2005; Takayama, 2006]. Это фаза является стабильной при температуре выше 220°C , однако она может быть получена и при комнатной температуре после закалки от высокой температуры. Медленное охлаждение образца до комнатной температуры или термообработка при низких температурах приводят к получению моноклинной структуры 4C . Пирротин Fe_7S_8 является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 315\text{--}325^\circ\text{C}$ [Powell, 2004]. Слоистый характер кристаллической структуры пирротина накладывает отпечаток на упорядочение магнитных моментов железа при $T < T_C$. Как следует из данных нейтронографии, магнитная структура соединения Fe_7S_8 также является слоистой с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов Fe внутри слоев и антиферромагнитным взаимодействием между слоями. Однако из-за наличия вакансий в каждом втором слое железа, магнитные моменты соседних слоев оказываются не скомпенсированы полностью, что приводит к ферромагнетизму [Powell, 2004]. Проведенные ранее исследования показали, что замещение атомов железа в пирротине другими 3d металлами может приводить к значительным изменениям магнитных свойств. В частности, обнаружено, что увеличение концентрации кобальта в системе $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{S}_8$ до $x_c \approx 0.6$ приводит к исчезновению магнитного порядка даже при низких температурах [Sato, 1990].

Целью настоящего исследования является изучение влияния замещения железа титаном в соединении Fe_7S_8 на структуру и магнитные свойства, а также определение предела растворимости титана в пирротине. Что касается природного пирротина, в литературе сообщается о существовании пирротина с содержанием титана до 3,9 вес. %.

Поликристаллические образцы $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) были получены методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Для синтеза был использован йодидный титан чистотой 99,95 %; сера (99,99%) и карбонильное железо (Fe)(99,98%). Смесь исходных элементов нагревали постепенно до 950°C , затем отжигали при этой температуре в течение 2 недель. Гомогенизационный отжиг проводился при $T=800^\circ\text{C}$ в течение одной недели с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Аттестация полученных образцов осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Cu- α —излучение, в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ шаг 0.03, сканирование в точке составляло 7 секунд). Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялись с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-XL-5 и установки PPMS (Quantum Design, США) в температурном интервале 2–350 К и в магнитных полях до 90 кОе.

В результате исследования получены однофазные поликристаллические соединения $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ ($x = 0, 1, 2, 3$ и 4). Растворимость титана в пирротине является ограниченной до 31,1 масс. %. Увеличение концентрации титана приводит к различному характеру упорядочений, что отражается на дифракционных картинах. При $x = 1$ наблюдается переход

от 4С сверхструктуры к 3С, а при $x = 2, 3$ и 4 упорядочение перпендикулярно базисной плоскости можно описать сверхструктурой 2С. При этом наблюдается переход от гексагональной сингонии к моноклинной. Установлено, что замещение железа титаном в соединении Fe_7S_8 оказывает большое влияние на структурные превращения и приводит к снижению температуры магнитного упорядочения. Магнитные измерения показали, что температура Кюри уменьшается с ростом содержания титана. Это свидетельствует о том, что замещение железа титаном приводит к уменьшению обменного взаимодействия между атомами железа. Кроме того, при замещении наблюдается рост результирующей намагниченности, что указывает на неравновероятное замещение железа титаном в двух подрешетках.

В отличие от исходного соединения Fe_7S_8 , магнитный и структурный фазовый переходы в соединениях, содержащих титан, происходят при разных температурах. Структурный переход в образце Fe_6TiS_8 , также является переходом первого рода, как и в исходном соединении, однако он сопровождается менее резкими изменениями объема. При повышении концентрации титана до $x = 4$ структурный переход не выявлен. Магнитные превращения во всех образцах, содержащих титан, являются фазовыми переходами второго рода.

Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 13-02-00364 и 13-02-96038), а также Программы УрО РАН (проект № 12-Т-2-1012).

Литература

1. *Powell A.V., Vaqueiro P., Knight K.S., Chapon L.C., Sanchez R.D.* Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe_7S_8 : a powder neutron-diffraction study // *Phys. Rev. Serie 3.B - Condensed Matter*. V. 70. 2004. P. 014415-1 - 014415-12.
2. *Sato M., Kamimura T., Shinohara T., Sato T.* Magnetic phase diagram of $(\text{Fe,Co})_7\text{S}_8$ and $(\text{Mn,Ti})\text{Sb}$ // *J. Magn. Magn. Mat.* 90&91. 1990. P. 179-180.
3. *Takayama T., Takagi H.* Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide Fe_{1-x}S // *Appl. Phys. Lett.* V. 88. 2006. P. 012512.
4. *Wang H., Salveson I.* A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transitions*. 2005. V. 78. № 7-8. P. 547-567.