42

УДК 580.3

МАГНИТНЫЕ ПОДРЕШЕТКИ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ КАТИОННЫМИ ВАКАНСИЯМИ (НА ПРИМЕРЕ ФЕРРИМАГНИТНОГО ПИРРОТИНА)

Онуфриенок В.В.

Сибирский Федеральный университет, Красноярск, e-mail address: VOnufriynok@yandex.ru

На основе анализа s-d обменного взаимодействия в структурах типа NiAs с частично вакантными катионными позициями, моделировались различного рода зависимости результирующей намагниченности от температуры нестехиометрических ферримагнетиков. На основе исследований пирротина методами ЯГР и РФА доказано, что двухподрешеточный ферримагнетик, содержащий в структуре катионные вакансии, должен рассматриваться, при определенном типе распределения вакансий, как ферримагнетик с четырьмя магнитными подрешетками. В данном случае, дополнительные магнитные подрешетки можно рассматривать как подрешетки, индуцированные характером распределения катионных вакансий в структуре. Квантово-механические расчеты в рамках модели молекулярного поля температурных изменений намагниченности, объясняют ряд экспериментально полученных кривых зависимости намагниченности от температуры нестехиометрического пирротина с различной плотностью вакансий в структуре.

Ключевые слова: пирротин, вакансии, намагниченность, модель, магнитные подрешетки

MAGNETIC SUBLATTICES INDUCED BY CATION VACANCIES (FOR EXAMPLE FERRIMAGNETIC PYRRHOTITE)

Onufrienok V.V.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail addresses: VOnufriynok@yandex.ru

Based on analysis of s-d exchange interaction in structures of NiAs with partially vacant cation positions, simulate various kinds depending on the temperature of the resultant magnetization nonstoichiometric ferrimagnetics. Based on research methods NGR pyrrhotite and XRD proved that the two-sublattice ferrimagnetic containing cation vacancies in the structure, should be treated with a certain type of distribution of vacancies, how ferrimagnetic with four magnetic sublattices. In this case, the additional magnetic sublattices can be considered as sublattices induced by the nature of the distribution of cation vacancies in the structure. Quantum – mechanical calculations in the model of the molecular-field magnetization temperature changes separately for each of the sublattices, and analysis of the resulting thermal magnetization curve, explain a number of experimentally obtained magnetization curves of temperature nonstoichiometric pyrrhotite with different density vacancies in the structure.

Keywords: pyrrhotite, cation vacancies, magnetic sublattices, model, magnetization

Практически все природные минералы содержат в кристаллической структуре точечные дефекты различной природы, а, следовательно, химический состав их не является стехиометрическим Наличие точечных дефектов в структуре, несомненно, отражается в типоморфизме минералов.

В качестве примера рассмотрим сульфиды железа $Fe_{1,n}S$ (0 < n < 0,125), обладающие различным типом сверхструктур в зависимости от плотности вакансий в структуре. Очевидно, что для различного типа сверхструктур, обусловленные катионными вакансиями, в кристаллической матрице могут реализовываться различные обменные взаимодействия на подрешетках, а это, в свою очередь, будет проявляться в различных типах зависимости результирующего магнитного момента (и, следовательно, намагниченности) от температуры [1, 3, 4, 7, 10]. Например, в зависимости от химического состава и температуры, эти сульфиды могут переходить из антиферромагнитного состояния в ферримагнитное и наоборот [3, 4]. Ферримагнетизм сульфидов железа Fe_{1-n}S в интервале составов (0,09 < n < 0,125) объясняется неодинаковой плотностью катионных вакансий на подрешетках с ферромагнитным спиновым упорядочением [4, 10]. Экспериментально доказано, что намагниченность сульфидов железа может обращаться в ноль ниже температуры Нееля [3, 4]. Отметим, что температура Нееля для всего интервала составов Fe₁ S (0 < *n* < 0,125) равна 320 °С [1, 4, 10]. Очевидно, что тип распределения вакансий может существенно влиять на результирующую намагниченность, а, следовательно, и на магнитные свойства таких соединений [3, 6, 10]. Например, в ряде случаев резкий спад намагниченности при нагревании в вакууме сульфидов железа объясняется разупорядочением вакансий, однако это предположение не находит экспериментального подтверждения [2, 4, 7]. Не ясным остается и факт спада намагниченности до нуля при температуре, ниже температуры Неля. Эта температура зависит от химического состава и с увеличением плотности вакансий в структуре возрастает [4].

Цель исследования:

 а) на основе анализа s-d обменного взаимодействия в структурах типа NiAs, в которых часть катионных позиций вакантны, предложить модель поведения намагниченности нестехиометрических ферримагнетиков в зависимости от характера распределения вакансий в структуре;

б) в рамках предложенной модели дать объяснение наблюдаемым различным ано-

малиям на термокривых намагниченности нестехиометрических пирротинов.

Материал и методы исследования

Исследовались синтетические пирротины, подробно описанные в работе [4]. Спектр ЯГР ферримагнитного пирротина (рис. 1) состоит из трех разрешенных секступлетов [4], соответствующих значениям напряженности магнитных полей на ядрах подрешеток, равных 24032, 20212, 18064 А/м.



Рис. 1. Спектр ЯГР ферримагнитного пирротина состава FeS₁₁₄

Эти значения напряженностей локальных магнитных полей соответствуют позициям ионов железа без вакансий, с двумя вакансиями и четырьмя вакансиями во второй координационной сфере соответственно. Такие позиции ионов железа могут возникнуть только в том случае, если катионные вакансии расположены преимущественно в четных или нечетных базисных плоскостях [4].

Такой характер распределение вакансий соответствует структурному переходу В8-С6 в промежуточной стадии. Расчет заселенности кристаллографических позиций в такой структуре дает следующие значения: $N_0 = 0,47$; $N_1 = 0$; $N_2 = 0,39$; $N_3 = 0$; $N_4 = 0,23$. Узлы кристаллической структуры при случайном законе распределения вакансий имеют заселенности: $N_0 = 0.21; N_1 = 0.3; N_2 = 0.31; N_3 = 0.14; N_4 = 0.05 (N_0)$ N₁, N₂, N₃, N₄ – вероятность заселенности позиций ионами железа в узлах кристаллической структуры без вакансий, с одной вакансией, двумя, тремя и четырьмя вакансиями во второй координационной сфере соответственно). Эти факты заставляют внести коррективы в модель двухподрешеточного ферримагнетика. Действительно, катионы в кристаллической структуре ферримагнитного пирротина находятся в четырех различных позициях с разными значениями напряженности магнитного поля, а, следовательно, с различными значениями обменного взаимодействия. В случае пирротина, не содержащего вакансий в кристаллической структуре (троилит), напряженность магнитных полей на ядрах двух магнитных подрешеток одинакова и равна 24032 А/м. Между этими магнитными подрешетками реализуется антиферромагнитное взаимодействие, а все ионы железа находятся в позиции без вакансий во второй координационной сфере. Очевидно, что заселенность такой позиции $N_0 = 1,00.$

С учетом изложенного выше, необходимо произвести расчет результирующей намагниченности для модели не двух-, а четырех-подрешеточного ферримагнетика. Расчет для двух – подрешеточного ферримагнетика предложен Тябликовым [5] и успешно был применен для объяснения аномального поведения термокривых намагниченности пирротинов различного состава [2, 8, 9]. Для четырех – подрешеточного ферримагнетика алгоритм вывода расчетных формул не изменится, однако усложнится непосредственный вывод формул. По этой причине, в представленном изложении будут показаны только ключевые моменты вывода формулы, необходимые для понимания конечных результатов вычислений.

Для анализа поведения намагниченности рассмотрим отдельно обменное взаимодействие между катионами в нестехиометрическом ферримагнетике. В данном случае необходимо учитывать два фактора: в какой плоскости находится атом и вторую координационную сферу кристаллической структуры данного атома. Следовательно, надо рассмотреть, по крайней мере, четыре типа обменного взаимодействия.

Обозначим через *f*, *g*, *k*, *l* узлы первой, второй, третьей и четвертой подрешетки; величины, относящиеся к первой, второй, третьей и четвертой подрешеткам, – 1, 2, 3 и 4; N_i , S_i , μ_i -число атомов в подрешетке, величину спина и магнитный момент атома сорта *i*.

$$N_1 \neq N_2 \neq N_3 \neq N_4$$
; $S_1 \neq S_2 \neq S_3 \neq S_4$, $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4$
т.е. магнитные моменты подрешеток различны.

Запишем гамильтониан системы в виде [88, 90]

$$\begin{split} \tilde{H} &= -\mu \sum (H, S_f) - \mu_2 \sum (H, S_g) - \mu_3 \sum (H, S_k) - \\ -\mu_4 \sum (H, S_l) - \frac{1}{2} \sum I(f_1 - f_2) (S_{f_1}, S_{f_2}) - \frac{1}{2} \sum I(g_1 - g_2) (S_{g_1}, S_{g_2}) - \\ &- \frac{1}{2} \sum I(k_1 - k_2) (S_{k_1}, S_{k_2}) - \frac{1}{2} \sum I(l_1 - l_2) (S_{l_1}, S_{l_2}) - \\ &- \sum I(f - g) (S_f, S_g) - \sum I(k_l -) (S_k, S_l) - \sum I(g - k) (S_g, S_k) - \\ &- \sum I(f - k) (S_f, S_k) - \sum I(f - l) (S_f, S_l) - \sum I(g - l) (S_g, S_l). \end{split}$$

где $S_{\rho} S_{g}, S_{k}, S_{l}$ – спиновые операторы атомов первой, второй, третьей, четвертой подрешеток.

Принимая во внимание условие минимума свободной энергии:

$$F = -\vartheta \ln Q$$

где Q – статистическая сумма, равная

$$Q = \sum_{n} e^{-E_n/\vartheta} = S_p\left(e^{-\frac{H}{\vartheta}}\right);$$

здесь ϑ – модуль канонического распределения, равный kT; E_n – собственные значения гамильтониана H. Перейдя к операторам

$$S_{f}^{z}, S_{g}^{z}, S_{k}^{z}, S_{l}^{z}, S_{f}^{z}, S_{f}^{\pm}, S_{g}^{\pm}, S_{k}^{\pm},$$

и применяя представления Гольштейна-Примакова-Изюмова спиновых операторов через операторы вторичного квантования, получим

$$S_f^{\pm} = \sqrt{2S} \varphi(n_f) a_f; \quad S_f^- = \sqrt{2S} a_f^+ \varphi(n_f);$$

 $S_f^z = S - n_f,$
где $\varphi(n_f) = \left(1 - \frac{n_f}{2S}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad n_f = a_f^+ a_f.$

Операторы *a*⁺, *a* – удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям.

Предположив, что в каждой из подрешеток спины ориентированы параллельно друг другу, получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} \alpha_{1} &= \mu_{1}H + J_{11}S_{1}\sigma_{1} + |J_{12}|S_{2}\sigma_{2} + |J_{13}|S_{3}\sigma_{3} + |J_{14}|S_{4}\sigma_{4} \\ \alpha_{2} &= \mu_{2}H + J_{22}S_{2}\sigma_{2} + |J_{12}|S_{1}\sigma_{1} + |J_{23}|S_{3}\sigma_{3} + |J_{24}|S_{4}\sigma_{4} \\ \alpha_{3} &= \mu_{3}H + J_{33}S_{3}\sigma_{3} + |J_{32}|S_{2}\sigma_{2} + |J_{13}|S_{1}\sigma_{1} + |J_{34}|S_{4}\sigma_{4} \\ \alpha_{4} &= \mu_{4}H + J_{44}S_{4}\sigma_{4} + |J_{42}|S_{2}\sigma_{2} + |J_{43}|S_{3}\sigma_{3} + |J_{14}|S_{1}\sigma_{1} \end{aligned}$$

Система уравнений – это и есть искомые уравнения молекулярного поля для четырех – подрешеточного изотропного ферримагнетика:

$$\sigma_{1} = 1 - S_{1}^{-1} B_{S_{1}} \left(\frac{\alpha_{1}}{Q} \right)$$

$$\sigma_{2} = 1 - S_{2}^{-1} B_{S_{2}} \left(\frac{\alpha_{2}}{Q} \right)$$

$$\sigma_{4} = 1 - S_{4}^{-1} B_{S_{4}} \left(\frac{\alpha_{4}}{Q} \right)$$

$$\sigma_{3} = 1 - S_{3}^{-1} B_{S_{3}} \left(\frac{\alpha_{3}}{Q} \right)$$

Результирующая намагниченность определяется уравнением:

$$M^{z} = M_{1}^{z} + M_{2}^{z} + M_{3}^{z} + M_{4}^{z},$$

где $M_i = N_i S_i \mu_i \sigma_i$, σ_i – относительная намагниченность на один узел в подрешетке *i*.

Результаты теоретического моделирования и обсуждение их графического представления

Как уже отмечалось, величина магнитного момента определяется плотностью вакансий на каждой из подрешеток. Хотя модель и является общей для нестехиометрических ферримагнетиков, однако в случае конкретных вычислений привязка осуществляется к структуре нестехиометрического пирротина. Этим и объясняется расчетные величины интегралов обменного взаимодействия, базирующих на том факте, что температура Нееля для всего интервала составов Fe_{1-n} S (0 < n < 0,125) равна 320 °C. Ясно, что в других соединениях эти параметры (также как и температура Неля) будут иметь иные численные значения.

При объяснении кривой относительной намагниченности J/Jo(T) 4-подрешеточного ферримагнетика уточним тот факт, что результирующий магнитный момент всех подрешеток ($\sum M_i$) отличен от нуля только в том случае, если плотность вакансий на подрешетках различна. В противном случае суммарный магнитный момент его равен нулю (а образец, следовательно, будет проявлять свойства антиферромагнетика). Для определенности будем считать, что плотность вакансий в четных базисных плоскостях больше, но различно для каждой из подрешеток. Этот случай соответствует частичному упорядочению вакансий в четных базисных плоскостях.

Проведем анализ результатов расчета. На рис. 2 представлены типичные кривые зависимости результирующей относительнамагниченности ферримагнетика ной с различным обменным взаимодействием на подрешетках. Заметим, что расчеты произведены для значения обменного взаимодействия между подрешетками, равного $J_{12} = J_{21} = 6,11 \cdot 10^{-21}$ Дж. В самих подрешетках значение обменного интеграла изменялось от $J_{11} = 8,41 \cdot 10^{-21}$ Дж до $J_{22} = 4,19 \cdot 10^{-10}$ ²¹ Дж в зависимости от плотности вакансий на них. Численное значение интеграла получено по данным рентгеноструктурного анализа, исследования термомагнитных свойств пирротинов и мессбауэровской спектроскопии. Величина обменные взаимодействия в подрешетках может изменяться в допустимых пределах. Эти пределы определяются постоянством суммарной магнитной энергии ферримагнетика, численное значение которой связан с температурой магнитного перехода «порядок - беспорядок». Температура этого перехода всех подрешеток вследствие наличия обмена между ними должна быть одинаковой.

Из анализа кривых рис. 2 (M_p) видно, что результирующий момент может возрастать с увеличением температуры до некоторого значения как показывает кривая 1. При определенных соотношениях обменных

интегралов результирующая кривая относительной намагниченности может иметь обычный Вейссовский характер (рис. 2, кривая 2) или спадать с увеличением температуры до нуля при $T < T_N$, как показывает кривая 5 на рис. 2. Как показывают расчеты, результирующая кривая может также иметь резкий спад намагниченности в определенной области температур (кривая 3). Особенности такой кривой намагниченности - это наличие достаточно пологого участка вблизи температуры Кюри. Практически намагниченность может обращаться в нуль ниже температуры Кюри (рис. 2, кривая 4). Возможна даже такая ситуация, когда магнитные моменты всех подрешеток окажутся равными при некоторой температуре, меньшей температуры Кюри (кривая 5). Расчеты показывают, что в подобном случае при дальнейшем увеличении температуры может наблюдаться увеличение результирующей намагниченности. На кривой появится своеобразный λ – пик намагниченности (рис. 2, кривая 5), природа

которого не связана с изменением упорядочения катионных вакансий, а определяется только соотношением величин обменных интегралов в подрешетках.









Рис. 3. Зависимость относительной намагниченности I/I₀ каждой из четырех подрешеток – в, б (V) и а, г (U). Результирующая намагниченность двух подрешеток с большими (кривая с) и с меньшими (кривая д) интегралами обменного взаимодействия представлены на рис. S. Результирующая намагниченность четырехподрешеточного ферримагнетика представлена кривой p – рис. R

Между подрешетками $a, \, 6, \, 6, \, c$ реализуется, как и показано на рисунке, антиферромагнитное спиновое упорядочение. J_2, J_6 , $J_{\rm B}, J_{\rm r}$ – интегралы обменных взаимодействий в подрешетках *a*, *б*, *в*, *г* соответственно; $M_{\rm a}, M_{\rm f}, M_{\rm p}, M_{\rm r}$ – магнитные моменты этих подрешеток в каждой из которых реализуется ферромагнитное спиновое упорядочение

Проведем детальный анализ поведения намагниченности одной из серии кривых, представленных на рис. 2. Выберем, например, кривую 4. На рис. 3 отражено поведение намагниченности отдельно для каждой из четырех подрешеток (рис. 2, 3 Vи U), а также результирующая намагниченность ферримагнетика (рис. 2, 3 *R*). Поскольку между базисными плоскостями реализуется антиферромагнитное спиновое упорядочение, то на рис. 2, 3 S отдельно показаны кривые намагниченности для двух пар соседних базисных плоскостей, но с различным обменным взаимодействием внутри каждой плоскости. Следует отметить, что величина магнитного момента каждой из подрешеток определяется плотностью катионных вакансий в ней - магнитный момент подрешетки уменьшается при увеличении плотности вакансий.

Интеграл обменного взаимодействия связан с числом вакансий во второй координационной сфере каждой позиции иона железа на магнитных подрешетках. Как уже отмечалось, минимальное значение обменный интеграл (J_a) принимает для позиций с 4 вакансиями во второй координационной сфере. Заселенность таких позиций достаточно мала (N₄ не превышает значение 0,23), поэтому и M_a имеет минимальное значение. Следовательно, M_n максимален по величине.

Выводы

На основании теоретических вычислений и экспериментальных данных установлено, что:

 а) двухподрешеточный ферримагнетик, содержащий в структуре катионные вакансий, должен рассматриваться, при определенном типе распределения вакансий в структуре, как ферримагнетик с четырьмя магнитными подрешетками;

б) на основе квантово-механических расчетов удельной намагниченности каж-

дой из магнитных подрешеток представлено поведение кривой относительной намагниченности – $I/I_0(T)$ образца;

в) в ряде случаях аномальное поведение намагниченности минералов типа пирротина, а именно:

• плавный рост намагниченности с возрастанием температуры в широком интервале температур;

• презкий спад намагниченности практически до нуля при температурах, ниже температуры Нееля;

• презкий рост намагниченности с повышением температуры вблизи температуры Нееля – можно объяснить в рамках модели 4^x подрешеточного ферримагнетика.

Список литературы

 Дорогина Г.А., Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Балакирев В.Ф. 2012. Магнитные свойства природного пирротина/ RMS DPI 2012-1-128-0. – С. 351–353.

2. Машуков А.В., Онуфриенок В.В. Особенности перехода ферримагнитных сульфидов железа в парамагнитное состояние // Известия Сибирского отделения РАЕН, Секция наук о Земле – Геология, поиск и разведка рудных месторождений. – 2007. – Т. 30. – № 4. – С. 77–81.

3. Онуфриенок В.В. Звегинцев А.Г. Температурный магнитный гистерезис пирротинов./ Геомагнетизм и аэрономия. – 1981. – Т. 21. – № 3. – С. 575–577.

4. Онуфриенок В.В. Звегинцев А.Г. 1982. Магнитные свойства и кристаллическая структура сульфидов железа в интервале составов FeS – FeS1.18 // Неорганические материалы. 1982. – Т. 18. – № 3. – С. 366–371.

5. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. – М.: Наука, 1975. – 188 с.

6. Kuzmin E.V.; Onufrienok, V.V. Magnetization of nonstoichiometric compounds of pyrrhotine type with different concentrations of vacancies // Soviet Physics, Solid State. – 1983. – Vol. 25, Is. 8. – P. 1333–1335.

7. Onufrienok V.V. Temperature dependence of magnetization of pyrrhotines in a metastable phase state // Soviet Physics Journal. – 1989. – Vol. 32. – P. 283–286.

8. Onufrienok V.V. Metastable iron sulfides // Inorganic Materials. – 2005. – Vol. 41. – Is.6. – P. 650–653.

9. Onufrienok V.V, Sazonov A.M. Magnetization of a Pyrrhotite of Composition Fe0.847S in Area of a Curie Point // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. -2010. - Vol. 3. - N 23. - C. 253-264.

10. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe1-xS ($0 \le x \le 0, 125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // Phase Transitions. – 2005. – Vol. 78. – P. 547–567.