

ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ПИРРОТИНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.

*О.К.Кувандиков, Х.О.Шакаров, З.М.Шодиев, магистранты II курса:
Н.Низомов, С.Камбаров*

Самаркандский государственный университет, quvandikov@rambler.ru

В последнее десятилетие магнитные наноматериалы на основе минералов (на примере сульфида железа) находят все большее применение в различных областях науки и техники, включая такие как микроэлектроника и спинтроника, сенсорная техника, биология, медицина, энергетика и другие [1]. Все они отличаются типом сверхструктуры, образующейся вследствие различного упорядочения вакансий. Минералы сульфидов железа могут применяться и в устройствах с высокой плотностью хранения информации, и в энергоемких батареях и в устранении загрязнений окружающей среды [2].

Установлено, что минералы сульфидов железа могут обладать уникальными физическими свойствами из-за поверхностных или квантово-размерных эффектов. Нанопровода, наностержни и нанокристаллы сульфидов железа стали объектом интенсивных исследований и рассматриваются как перспективные структурные блоки для магниточувствительных наноприборов, поэтому их магнитные характеристики вызывают особый интерес. Использование полупроводниковых нанокомпозитов в солнечных батареях может уменьшить их стоимость и улучшить их эффективность до значений соответствующих массивным материалам.

Энергонезависимая память на основе фазового перехода рассматривается как дешевая, производительная и универсальная замена общераспространенной флеш-памяти. Однако, недавно было показано [3], что в сульфиде железа FeS при определенных условиях охлаждения и нагрева возникает обратимый переход между ферромагнитным и суперпарамагнитным состоянием, вызванный упорядочением вакансий. Это свойство может послужить основой для построения новых устройств памяти. В конце 2014 года стало известно об успешных результатах применения наночастиц FeS в

качестве тераностического агента для фототермальной терапии раковых опухолей с визуальным контролем по МРТ изображению [4].

Таким образом, широкое исследование структурных, электронных и физических, в том числе магнитных свойств сульфидов железа позволяет обнаруживать новые перспективные направления применения наноматериалов. Кроме этого, изучение магнитных свойств пирротина важно для разведки железных сульфидных руд, а также в области палеомагнетизма.

Ионы железа занимают октаэдрические положения, а ионы серы – тригональные призмы. В природе встречается несколько политипов пирротина отличающиеся кристаллическими структурами: 4C (Fe_7S_8), 5C (Fe_9S_{10}), 6C ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$), 11C ($\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$) и 2C (FeS–троилит). Чистые кристаллы гексагонального пирротина являются антиферромагнетиками и таким образом не имеют выраженного суммарного магнитного момента. Моноклинный пирротин Fe_7S_8 имеет 4C сверхструктуру типа NiAs. Ее элементарную ячейку можно представить как структуру, в которой в каждом из 8 ячеек FeS отсутствует один атом Fe [5, 6]. Это слоистая структура состоит из слоя, содержащего вакансии железа, которая разделена от слоя без вакансий из атомов S.

Однако, дефектная кристаллическая структура подрешеток может привести к слабому магнитному моменту, величина которого намного меньше, чем у моноклинной фазы.

Изучение магнитных свойств пирротина важно для разведки железных сульфидных руд. Пирротин играет важную роль также в палеомагнетизме, являясь носителем остаточной намагниченности некоторых горных пород.

Из вышеизложенного краткого обзора вытекает, что к сегодняшнему дню к изучению магнитных свойств пирротина при высоких температурах уделено недостаточное внимание.

Целью данной работы является исследование парамагнитных свойств природного минерала пирротина (Fe_7S_8) в интервале температур (250-900 $^{\circ}\text{C}$). Для достижения этой цели была поставлена следующая задача: измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости [$\chi(T)$]

пирротина и определение по этой зависимости основных магнитных характеристик этого минерала: - парамагнитной температуры Кюри (Θ_P), постоянной Кюри-Вейсса и магнитного момента, приходящегося на формульную единицу ($\mu_{\text{фор}}$), а также эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$), приходящиеся на магнитоактивного атома (Fe) минерала [7]. Результаты измерения приведены на рис.1 в виде зависимости $\chi(T)$ (кривой-1) и $\chi^{-1}(T)$ (кривой-2).

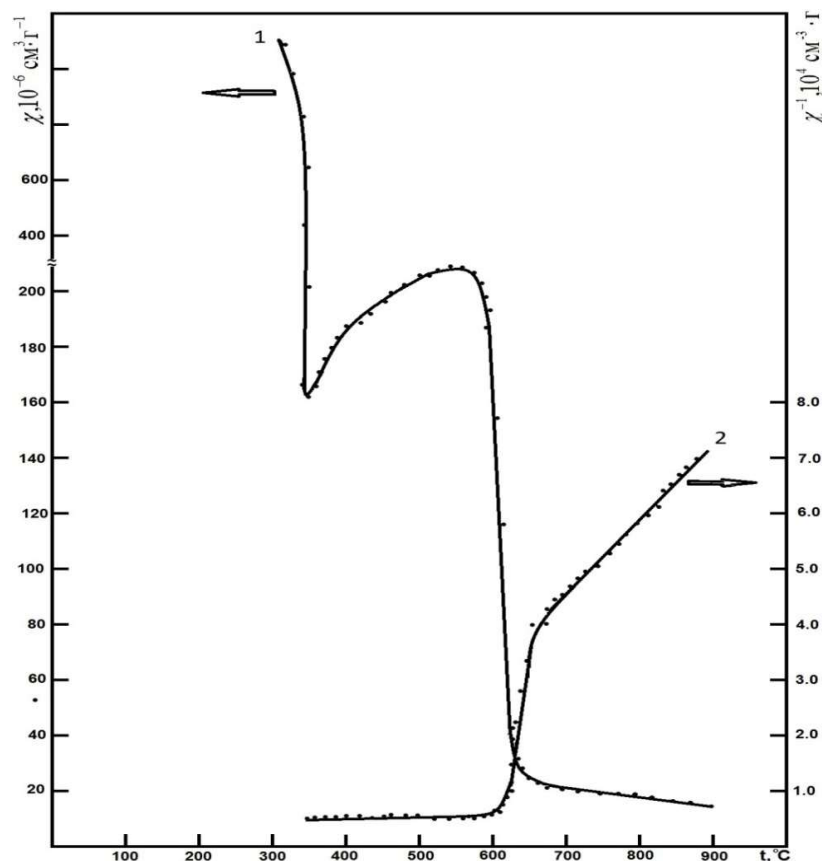


Рис. 1. Зависимости $\chi(T)$ (кр.-1) и $\chi^{-1}(T)$ (кр.-2) изученных образцов пирротина.

Анализ зависимости $\chi(T)$ показывает, что эта зависимость имеет сложный характер: в интервале температур 250-350⁰С с ростом температуры пирротина χ резко уменьшается и при 350⁰С достигает минимального значения; в интервале температур 350-530⁰С растёт нелинейно (имеет вогнутость обращенной к оси температур) и при 530⁰С достигает максимального значения, в интервале температур 530-650⁰С резко уменьшается, а в интервале температур 650-900⁰С уменьшается линейно.

Из зависимости $\chi^{-1}(T)$ (рис.1) также следует, что при температурах 600⁰С и 650⁰С эта зависимость претерпевает излом с изменением наклона ($d\chi^{-1}/dT$) относительно оси температур и имеет линейный характер в вышеуказанных интервалах температур. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что зависимость $\chi(T)$ минерала пирротина, а вышеуказанных интервалах температур описывается линейным законом Кюри-Вейсса

$$\chi = C/(T - \Theta_P). \quad (1)$$

Следует отметить, что после первого (при 600⁰С) и второго (650⁰С) изломов наклон зависимости $\chi^{-1}(T)$ увеличивается по сравнению с наклоном зависимости $\chi^{-1}(T)$ в интервале температур 450-600⁰С. Однако, наклон зависимости $\chi^{-1}(T)$ после второго излома, меньше по сравнению с наклоном зависимости после первого излома. Изломы на зависимости $\chi^{-1}(T)$ при температурах 600⁰С и 650⁰С можно объяснить только со структурными превращениями, производящимися в кристаллической решетке пирротина при этих температурах. В работе [8] такие превращения обнаружены экспериментально при структурных исследованиях пирротина.

Путём обработки экспериментальной зависимости $\chi^{-1}(T)$ пирротина методом наименьших квадратов найдена парамагнитная температура Кюри (Θ_P) и постоянная Кюри-Вейсса (C), а затем рассчитан $\mu_{\text{фор}}$ по следующей формулы:

$$\mu_{\text{фор}} = 2,83\sqrt{CM} \mu_B \quad (2)$$

где M-молекулярная масса пирротина ($M=7M_1+8M_2$).

По нижеприведенной формуле рассчитан $\mu_{\text{эфф}}$:

$$\mu_{\text{эфф}} = 2,83\sqrt{C(M_1 + \frac{M_2x}{1-x})} \mu_B, \quad (3)$$

где M_1 и M_2 – атомарные массы железа и серы, соответственно; x-концентрация серы в атомных долях [7]. Результаты расчетов для интервала температур 650-900⁰С приведена в таблице 1.

Таблица 1.

Магнитные характеристики пирротина.

Параметр кристалл. решетки		Θ_p, K	$C,$ $10^{-4} K \cdot \text{см}^3 / \Gamma$	$\mu_{\text{фор}}, \mu_{\text{Б}}$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_{\text{Б}}$	Источник
$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$					
		583	76,6	6,3	2,37	Наши
6,866	17,088	598	-	5,93	2,03-2,5	[8]

Из таблицы 1 видно, что при температуре $\theta_p=583\text{K}$ в пирротине происходит магнитное фазовое превращение: магнитоупорядоченное состояние - парамагнитное состояние. При этой температуре магнитное восприимчивость пирротина имеет минимальное значение. Наши результаты удовлетворительно соответствует с результатом работы [8], где установлено, что в пирротине при температуре $\sim 310^\circ\text{C}$ (583 K) наблюдается магнитный фазовый переход ферромагнетизм-парамагнетизм.

Видно, что значения магнитного момента $\mu_{\text{фор}}$ пирротина составляет $6,3\mu_{\text{фор}}$. Этот результат также удовлетворительно согласуется с результатом работы [8].

Магнитные моменты в подрешётке пирротина железа упорядочены ферромагнитно внутри слоев, а взаимодействие между слоями является антиферромагнитным, однако благодаря наличию вакансий магнитные моменты не скомпенсированы полностью, что приводит к ферромагнетизму.

Выводы: 1. Впервые в интервале высоких температур ($250-900^\circ\text{C}$) измерено зависимости $\chi(T)$ пирротина.

2. По экспериментальной зависимости $\chi^{-1}(T)$ пирротина определены основные магнитные характеристики, значения которых согласуется удовлетворительно с литературными данными. При температурах 600 и 650°C обнаружено аномалии (изломы) на зависимости $\chi^{-1}(T)$, которые объясняется структурными фазовыми переходами.

Литературы:

1. Avilov A.S., Gubin S.P., Zaporozhets M.A. Elektron crystallography as an informative method for studying the structure of nanoparticles // Crystallogr. Rep. 2013. Vol.58, №6. P.788-804.
2. Shi X. et al. Synthesis, characterization, and manipulation of dendrimer-stabilized iron sulfide nanoparticles // Nanotechnology. 2006. Vol.17, №18.P.4554.
3. Lyubutin I.S. et al. High-temperature redistribution of cation vacancies and irreversible magnetic transitions in the Fe_{1-x}S nanodisks observed by the Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements // J. Nanoparticle Res. 2011. Vol.13, №10. P. 5507-5517.
4. Yang K. et al. FeS nanoplates as a multifunctional nano-theranostic for magnetic resonance imaging guided photothermal therapy // Biomaterials. 2015. Vol. 38. P. 1-9.
5. 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 Transit. 2005. Vol. 78, №7-8. P.547-567.
6. Новиков В.Г., Егоров В.К., Соколов Ю.А. Пирротины: Кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения. Москва: Наука, 1988.
7. Кувандиков О.К., Шакаров Х.О., Шодиев З.М., Хасанов Х.Б. Изучение парамагнитных свойств горных пород содержащих минералы при высоких температурах. Научно-технический и производственный журнал. «Горный вестник» Узбекистана. 4. №67, октябрь-декабрь, 2016. С.84-87.
8. Selivanov E.N. Thermal Expansion and Phase Transformations of Natural Pyrrhotite / E.N. Selivanov, R.I. Gulyaeva, A.D. Vershinin // Inorganic Materials. -2008. –V.44. –P.438-442.