

## 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](mailto: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 наноустройств, 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 ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), 5C ( $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ ), 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  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  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 ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) 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 ( $\Theta_P$ ), постоянной Кюри-Вейсса и магнитного момента, приходящегося на формульную единицу ( $\mu_{\text{фор}}$ ), а также эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{эфф}}$ ), приходящийся 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).

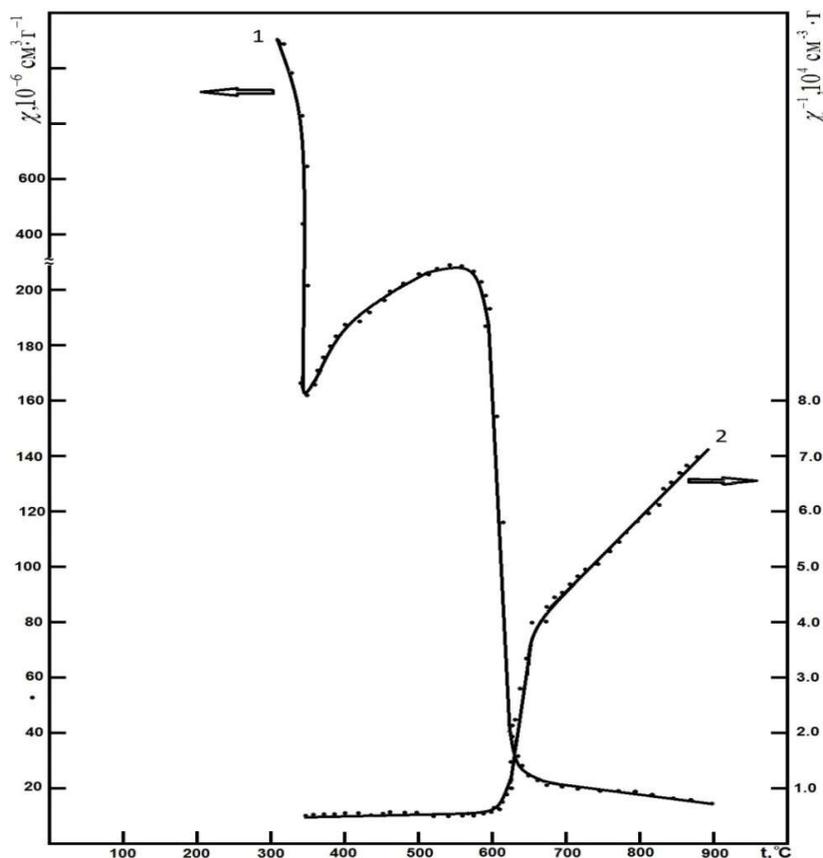


Рис. 1. Зависимости  $\chi(T)$  (кр.-1) и  $\chi^{-1}(T)$  (кр.-2) изученных образцов пирротина.

Анализ зависимости  $\chi(T)$  показывает, что эта зависимость имеет сложный характер: в интервале температур 250-350<sup>0</sup>С с ростом температуры пирротина  $\chi$  резко уменьшается и при 350<sup>0</sup>С достигает минимального значения; в интервале температур 350-530<sup>0</sup>С растёт нелинейно (имеет вогнутость обращенной к оси температур) и при 530<sup>0</sup>С достигает максимального значения, в интервале температур 530-650<sup>0</sup>С резко уменьшается, а в интервале температур 650-900<sup>0</sup>С уменьшается линейно.

Из зависимости  $\chi^{-1}(T)$  (рис.1) также следует, что при температурах  $600^{\circ}\text{C}$  и  $650^{\circ}\text{C}$  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  $600^{\circ}\text{C}$ ) и второго ( $650^{\circ}\text{C}$ ) изломов наклон зависимости  $\chi^{-1}(T)$  увеличивается по сравнению с наклоном зависимости  $\chi^{-1}(T)$  в интервале температур  $450-600^{\circ}\text{C}$ . 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  $600^{\circ}\text{C}$  и  $650^{\circ}\text{C}$  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 ( $\Theta_P$ ) 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  $650-900^{\circ}\text{C}$  приведена в таблице 1.

Магнитные характеристики пирротина.

Параметр кристалл. решетки		$\theta_p, K$	$C,$ $10^{-4} K \cdot \text{см}^3/\Gamma$	$\mu_{\text{фор}}, \mu_B$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$	Источник
$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$					
		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  $\theta_p=583K$  в пирротине происходит магнитное фазовое превращение: магнитоупорядоченное состояние - парамагнитное состояние. При этой температуре магнитная восприимчивость пирротина имеет минимальное значение. Наши результаты удовлетворительно соответствует с результатом работы [8], где установлено, что в пирротине при температуре  $\sim 310^{\circ}C$  (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 $^{\circ}C$ ) 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 $^{\circ}C$  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. Кувандиқов О.К., Шақаров 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.