

А. В. Машуков, В. В. Онуфриенко

МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ МИНЕРАЛАХ ТИПА ПИРРОТИНА

Исследовано изменение намагниченности нестехиометрических пирротинов в зависимости от концентрации вакансий в их структуре. В рамках модели четырехподрешеточного ферримагнетика впервые дано теоретическое описание магнитных превращений в нестехиометрических ферримагнетиках. Для объяснения эффекта упорядочения вакансий применен метод вторичного квантования, причем операторы соответствовали квантовой статистике Паули. Расчеты проведены с учетом взаимодействия между катионными вакансиями. Отмечено, что появление вакансионного взаимодействия обусловлено, в частности, разрывами связей d -орбиталей и, следовательно, образованием нескомпенсированного электрического заряда на вакантном узле.

Нестехиометрические соединения могут резко изменять свои физические свойства в зависимости от температуры. Так, пирротины – сульфиды железа $\text{FeS} - \text{Fe}_7\text{S}_8$, обладающие кристаллической структурой типа NiAs, в которой содержатся катионные вакансии, могут при нагревании переходить из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное [1–4]. Для сульфидов железа установлено, что магнитное превращение «антиферромагнетик–ферримагнетик» происходит в результате упорядочения вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях [1; 4; 5]. Действительно, в структуре сульфидов железа в базисных плоскостях реализуется ферромагнитное спиновое упорядочение, а в соседних базисных плоскостях – антиферромагнитное [1; 2], поэтому при равновероятно расположенных вакансиях в четных и нечетных базисных плоскостях суммарный магнитный момент подрешеток скомпенсирован и соединения проявляют свойства антиферромагнетика. Если существует преимущественное расположение вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях, то происходит раскомпенсация магнитных подрешеток и соединение становится ферримагнетиком.

До настоящего времени не объяснены причины, в результате которых происходит упорядочение вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях. Поэтому пока не создана теория, описывающая поведение намагниченности несте-

хиометрических ферримагнетиков при воздействии высоких температур. Попытаемся дать объяснение физической природы эффекта упорядочения вакансий при нагревании в нестехиометрических соединениях на примере пирротина и предложим теоретическую модель поведения вакансий, объясняющую изменение намагниченности нестехиометрических ферримагнетиков при изменении концентрации вакансий в их структуре.

За элементарную ячейку возьмем простую ячейку структуры типа NiAs (рис. 1). Тот факт, что при определенной температуре вакансии изменяют тип упорядочения в кристаллической структуре, позволяет ввести взаимодействие между вакансиями, смоделировав потенциал этого взаимодействия определенным образом.

Выбор радиуса действия потенциала пояснен на рис. 1, а и б. Потенциал взаимодействия задан таким образом, что он запрещает появление в ячейке более 0,25 вакансий. Если вакансии нет, то ячейка содержит два иона железа и два иона серы.

Для нахождения теоретической зависимости величины намагниченности пирротинов от температуры применим методы квантовой статистики и приближение молекулярного поля. При нагревании нестехиометрических соединений, в отличие от нагревания других минералов, не только изменяется обменное взаимодействие, но и происходит перераспределение катионных вакансий.

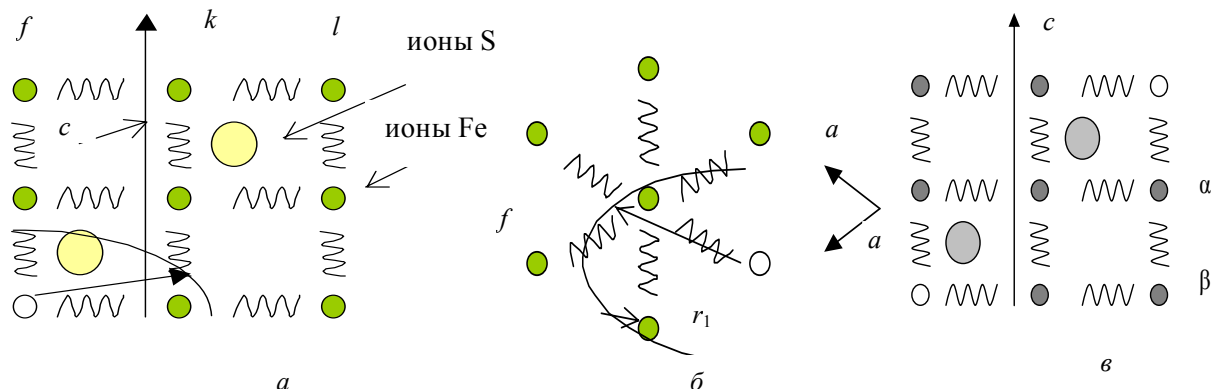


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки [2]: а, в – вдоль оси c ; б – вдоль оси a

Отметим, что эти два процесса одновременно еще не рассматривались, хотя именно их взаимное влияние и обуславливает ряд особых свойств нестехиометрических минералов.

Вакансии в кристалле можно представить как некоторую систему из N тождественных частиц. Оператор числа вакансий на узле решетки может иметь собственные значения, равные нулю или единице, что соответствует статистике Ферми–Дирака. Распределение вакансий по разным узлам может быть любым, поэтому статистика вакансий должна быть статистикой Паули. Для описания энергетических состояний вакансий необходимо ввести операторы рождения и уничтожения вакансии на некотором узле p кристаллической решетки, причем

$$a_p^+ a_p = \hat{n}_p, \quad [a_p, a_q^+] = \delta_{pq}(1 - 2n_p),$$

$$\{a_p, a_q^+ = 1\} \quad a_p^2 = (a_p^+)^2 = 0,$$

где p – номер узла кристаллической решетки. Фурье-образ функции Грина [6; 7]

$$\langle a_p | a_g^+ \rangle_E = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{pq}(t) e^{iEt} dt,$$

где $G_{pq}(t) = -i\theta(t) \langle a_p(t) | a_g^+(0) \rangle$ – функция Грина; $\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}$, здесь t – переменная времени

Гамильтониан, описывающий вакансионные состояния, можно взять в простейшей форме:

$$H = \sum_p \varepsilon_p a_p^+ a_p + \sum_{p,q} V_{pq} \hat{n}_p \hat{n}_q,$$

где первая сумма описывает независимые вакансии, вторая – их взаимодействие.

Если в некотором узле образовалась вакансия, то энергия магнитного взаимодействия изменится на величину

$$\Delta E = + S_p^z \sum_q I_{pq} S_q^z \equiv \varepsilon_p,$$

где I_{pq} – интеграл обменного взаимодействия; S_p^z – оператор спина в узле p .

Учитывая перестановочные соотношения операторов Паули, после применения спектральной теоремы получим выражение для среднего значения оператора числа частиц:

$$\langle a_p^+ a_p \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f_B(E) \text{Im} \langle a_p | a_g^+ \rangle_{E+i\theta} dE =$$

$$= (1 - 2\langle n_p \rangle) f_B \left(\varepsilon_p + \sum_q V_{pq} \langle n_q \rangle \right),$$

где f_B – функция Бозе–Эйнштейна.

Введем следующее обозначения: $n_\alpha = \langle n_p \rangle$ и $n_\beta = \langle n_q \rangle$ – среднее число вакансий, прихо-

дящееся на один атом железа в плоскостях α и β соответственно (α и β – символы четных и нечетных плоскостей в структуре). Получим систему уравнений

$$\left[\frac{n_\alpha}{(1 - 2n_\alpha)} \right] = f_B(\varepsilon + \gamma V n_\beta),$$

$$\left[\frac{n_\beta}{(1 - 2n_\beta)} \right] = f_B(\varepsilon + \gamma V n_\alpha),$$

где $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = \varepsilon$; γ – координационное число. Тогда для области высоких температур

$$\varepsilon + \gamma V n_{\alpha, \beta} \ll kT$$

можно записать следующее выражение, производя разложение f_B в ряд Тейлора:

$$\frac{n_\alpha}{1 - 2n_\alpha} = \frac{kT}{\varepsilon + \gamma V n_\beta}, \quad \frac{n_\beta}{1 - 2n_\beta} = \frac{kT}{\varepsilon + \gamma V n_\alpha}.$$

Отметим, что в элементарной ячейке сульфидов железа находится два иона железа, причем один в плоскости α , а другой – в плоскости β (рис. 1, в).

Учитывая, что

$$n_\alpha + n_\beta = n,$$

$$n_\alpha - n_\beta = R,$$

можно выразить зависимость намагниченности элементарной ячейки R от потенциала взаимодействия V в этой ячейке:

$$R = P \pm \sqrt{W + \frac{D}{V} - \frac{L}{V^2}}, \quad (1)$$

где $P = \varepsilon + 2kT$; $W = (n)^2$; $D = 2\frac{\varepsilon}{\gamma}$; $L = \frac{(\varepsilon + 2kT)^2}{\gamma^2}$.

Теоретически полученная зависимость R для сульфидов железа с различным потенциалом взаимодействия V вакансий в структуре (рис. 2) с хорошей точностью описывается аналитической формулой

$$R = n_\alpha - n_\beta = \frac{1}{74,684} \sqrt{74,684 + \frac{34,568}{V} - \frac{9}{V^2}}. \quad (2)$$

По формуле (2) можно легко получить зависимость R от V и сопоставить ее с формулой (1), которая, описывает зависимость $R(V)$ только качественно.

Проведем анализ формулы (1). Константа P в этой формуле имеет смысл начальной намагниченности ячейки. Действительно, до определенного потенциала взаимодействия V выражение под знаком радикала в формуле (1) есть отрицательная величина, поэтому в отсутствие взаимодействия $R = P$. Начальная намагниченность может возникать в результате того, что магнитный момент плоскости α меньше или больше магнитного момента плоскости β в элементарных

ячейках. Знаки плюс или минус перед корнем в формуле (1) показывают увеличение или уменьшение намагниченности кристалла при упорядочении вакансий. Например, если магнитный момент плоскости β больше магнитного момента плоскости α и вакансии упорядочиваются в плоскости β , то намагниченность образца должна уменьшаться. Если при этом же соотношении магнитных моментов вакансии упорядочиваются в плоскости α , то намагниченность образца должна увеличиваться при увеличении n .

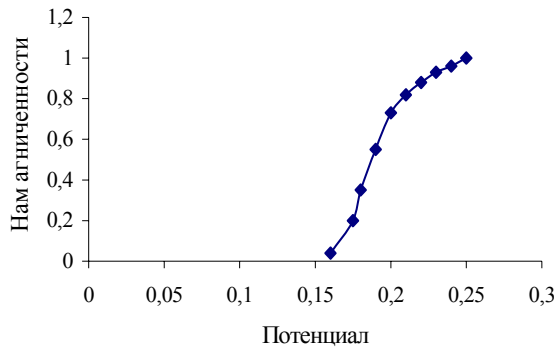


Рис. 2. Теоретическая зависимость намагниченности элементарной ячейки от потенциала взаимодействия

Возможны следующие типы кривых изменения намагниченности в нестехиометрическом ферримагнетике при изменении потенциала взаимодействия вакансий в его структуре (рис. 3):

– тип ферримагнетика, у которого суммарный магнитный момент четных плоскостей β превосходит суммарный магнитный момент нечетных плоскостей α подрешеток при разупорядоченном состоянии вакансий, т. е. в отсутствие взаимодействия между ними (рис. 3, а);

– тип ферримагнетика, у которого суммарный магнитный момент четных плоскостей β меньше суммарного магнитного момента нечетных плоскостей α в отсутствие вакансионного взаимодействия, т. е. разупорядоченном состоянии вакансий в структуре (рис. 3, б);

– тип ферримагнетика, у которого при разупорядоченном состоянии вакансий и в отсутствие взаимодействия между ними суммарный магнитный момент четных β и нечетных α плоскостей скомпенсированы (рис. 3, в).

Для дальнейшего анализа поведения намагниченности рассмотрим обменное взаимодействие между катионами в нестехиометрическом ферримагнетике. В данном случае необходимо учитывать два фактора: плоскость нахождения атома и первую координационную сферу кристаллической структуры данного атома. Следовательно, необходимо рассмотреть, по крайней мере, четыре типа обменного взаимодействия.

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

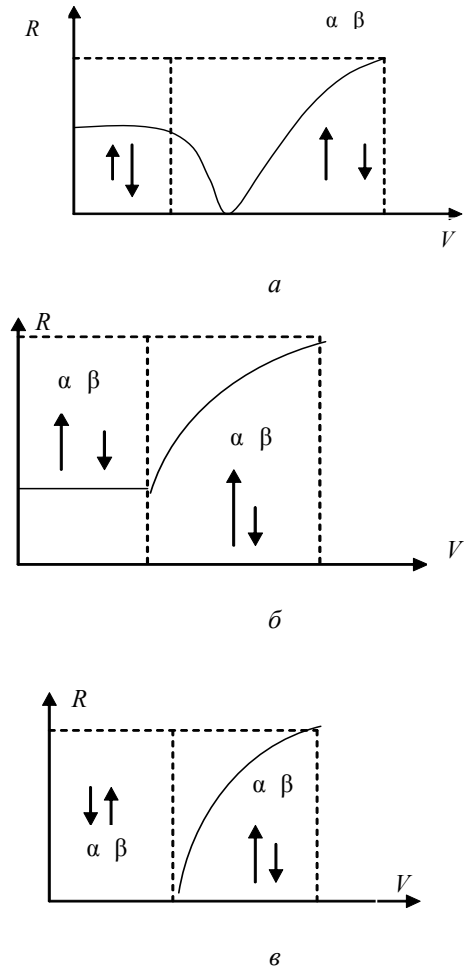


Рис. 3. Теоретические кривые удельной намагниченности β от потенциала взаимодействия V катионных вакансий (обозначения см. в тексте)

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

Запишем гамильтониан системы в виде

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & -\mu_1 \sum (H, S_f) - \mu_2 \sum (H, S_g) - \mu_3 \sum (H, S_k) - \mu_4 \sum (H, S_l) - \\ & - \frac{1}{2} \sum I(f_1 - f_2)(S_{f_1}, S_{f_2}) - \frac{1}{2} \sum I(g_1 - g_2)(S_{g_1}, S_{g_2}) - \\ & - \frac{1}{2} \sum I(k_1 - k_2)(S_{k_1}, S_{k_2}) - \frac{1}{2} \sum I(l_1 - l_2)(S_{l_1}, S_{l_2}) - \\ & - \sum I(f - g)(S_f, S_g) - \sum I(k - l)(S_k, S_l) - \\ & - \sum I(g - k)(S_g, S_k) - \sum I(f - k)(S_f, S_k) - \\ & - \sum I(f - l)(S_f, S_l) - \sum I(g - l)(S_g, S_l) \end{aligned}$$

где S_f, S_g, S_k, S_l – спиновые операторы атомов первой, второй, третьей, четвертой подрешеток.

Примем во внимание условие минимума свободной энергии $F = -\mathfrak{D} \ln Q$, где Q – статистическая сумма, $Q = \sum_n e^{-E_n/\mathfrak{D}} = S_p(e^{-H/\mathfrak{D}})$; $\mathfrak{D} = kT$ – модуль канонического распределения; E_n – собственные значения гамильтониана H .

Перейдя к операторам $S_f^z, S_g^z, S_k^z, S_l^z, S_f^\pm, S_g^\pm, S_k^\pm, S_l^\pm$ и применяя представления Гольштейна – Примакова – Изюмова спиновых операторов через операторы вторичного квантования, получим

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

$$S_f^z = S - n_f,$$

где $\varphi(n_f) = \left(1 - \frac{n_f}{2S}\right)^{1/2}$; $n_f = a_f^+ a_f$, операторы a^+ , a удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям.

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

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \mu_1 H + J_{11} S_1 \sigma_1 + |J_{12}| S_2 \sigma_2 + \\ &+ |J_{13}| S_3 \sigma_3 + |J_{14}| S_4 \sigma_4, \\ \alpha_2 &= \mu_2 H + J_{22} S_2 \sigma_2 + |J_{12}| S_1 \sigma_1 + \\ &+ |J_{23}| S_3 \sigma_3 + |J_{24}| S_4 \sigma_4, \\ \alpha_3 &= \mu_3 H + J_{33} S_3 \sigma_3 + |J_{32}| S_2 \sigma_2 + \\ &+ |J_{13}| S_1 \sigma_1 + |J_{34}| S_4 \sigma_4, \\ \alpha_4 &= \mu_4 H + J_{44} S_4 \sigma_4 + |J_{42}| S_2 \sigma_2 + \\ &+ |J_{43}| S_3 \sigma_3 + |J_{14}| S_1 \sigma_1. \end{aligned}$$

Приведенная ниже система уравнений – это и есть искомые уравнения молекулярного поля для четырехподрешеточного изотропного ферримагнетика:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 1 - S_1^{-1} B_{S_1} \left(\frac{\alpha_1}{Q} \right), \\ \sigma_2 &= 1 - S_2^{-1} B_{S_2} \left(\frac{\alpha_2}{Q} \right), \\ \sigma_3 &= 1 - S_3^{-1} B_{S_3} \left(\frac{\alpha_3}{Q} \right), \\ \sigma_4 &= 1 - S_4^{-1} B_{S_4} \left(\frac{\alpha_4}{Q} \right), \end{aligned}$$

где $B_S = \frac{\sum_{n=0}^{2S} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{2S} e^{-nx}}$ – функция Бриллюэна.

Результирующая намагниченность

$$M^z = M_1^z + M_2^z + M_3^z + M_4^z, \quad (3)$$

где

$$M_i = N_i S_i \mu_i \sigma_i, \quad (4)$$

где σ_i – относительная намагниченность на один узел в подрешетке i .

Экспериментально получена зависимость намагниченности от температуры нестехиометрических пирротинов состава $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$, у которых наблюдается возникновение взаимодействия между вакансиями при температуре около 275 °С (рис. 4). Как показано выше, раскомпенсация антиферромагнитных подрешеток зависит от вакансионного взаимодействия. В простейшем случае оно пропорционально температуре. С учетом этого можно увидеть, что подобная зависимость получается естественным образом.

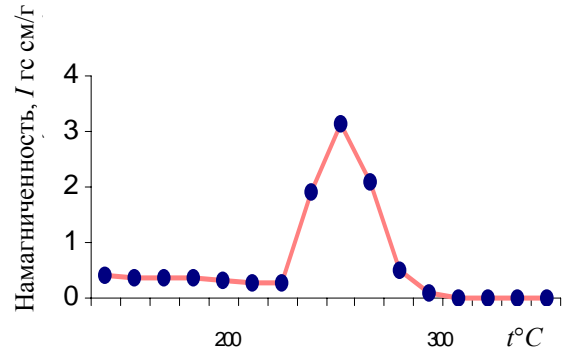


Рис. 4. Экспериментальная зависимость намагниченности от температуры

Покажем разные типы кривых намагниченности с различным обменным взаимодействием (рис. 5). Заметим, что после перемножения этих кривых с кривой на рис. 2 получается такая же кривая, как и на рис. 4, с учетом того, что потенциал взаимодействия прямо пропорционален температуре, т. е. $V = AT$. А за счет перемножения же данных кривых с кривыми на рис. 3 получаем возможные типы кривых намагниченности нестехиометрических минералов с различным типом расположения катионных вакансий в кристаллической структуре. Сам факт перемножения следует по формулам (3) и (4).

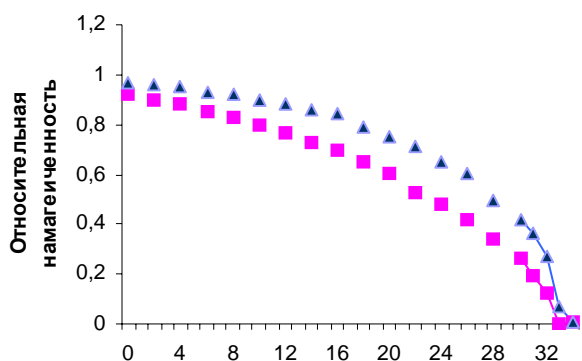


Рис. 5. Кривые намагниченности с различным обменным взаимодействием

Таким образом, в рамках модели четырехподрешеточного ферримагнетика с учетом взаимодействия между катионными вакансиями, подчиняющимися квантовой статистике Паули, впервые дано теоретическое описание магнитных превращений в нестехиометрических ферримагнетиках. Следует отметить, что появление вакансионного взаимодействия обусловлено, в частности, разрывами связей *d*-орбиталей (если катионные вакансии образуются в результате удаления ионов железа) и, как следствие, образованием нескомпенсированного электрического заряда на вакантном узле.

Библиографический список

1. Ward, J. C. The structure and properties of some iron sulphides / J. C. Ward // Rev. Pure. Appl. Chem. 1970. Vol. 20. 175 с.
2. Белов, Н. В. Очерки по структурной минералогии / Н. В. Белов. М. : Недра, 1976. 312 с.
3. Гусев, А. А. Превращения порядок-беспорядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях / А. А. Гусев // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 1. С. 3–40.
4. Гуденаф, Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф. М. : Металлургия, 1968. 236 с.
5. Онуфриенок, В. В. Магнитные свойства и кристаллическая структура сульфидов железа в интервале составов FeS–FeS_{1,18} / В. В. Онуфриенок, А. Г. Звегинцев // Изв. АН СССР. серия «Неорганические материалы». 1982. Т. 18, № 3. С. 366.
6. Кузьмин, Е. В. Намагниченность нестехиометрических соединений типа пирротин с различной концентрацией вакансий в структуре / Е. В. Кузьмин, В. В. Онуфриенок // Физика твердого тела. 1983. Т. 25, № 8. С. 2321–2326.
7. Звегинцев А. Г. Особенности магнитных свойств пирротинов, образовавшихся в результате разложения пирита / А. Г. Звегинцев, В. В. Онуфриенок // Геомагнетизм и аэрономия. 1981. Т. XXI, № 4. С. 763–765.

A. V. Mashukov, V. V. Onufriyenko

MAGNETIC TRANSFORMATIONS IN NON-STECHEIOMETRIC MINERALS OF PYRROTITE TYPE

*There was investigated the change of magnetization of non-stechiometric pirrotites depending on the concentration of vacancies in their structure. For the first time in the frame of the model of the four-sub-grate ferri-magnetic it is given a theoretical description of magnetic transformations in non-stechiometric ferri-magnetics. For explaining the effect of the ordering of vacancies it is used the method of the secondary quantization. It should be noted that the operators correspond to the quantum statistics of Pauli. The calculations are made considering the interactions between the cat ion vacancies. It is noted that the appearance of the vacancy interaction is explained by breaking the connections of *d*-electronic tracks and forming of non-compensated electrical charge on the vacant unit consequently.*