

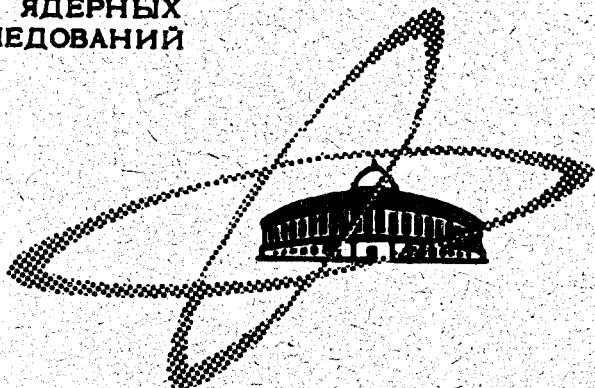
Г-657

- 19/III - 69

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

P14 - 4312



Г.Н.Гончаров, Ю.М.Останевич, С.Б.Томилов, Л.Чер

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В СИСТЕМЕ FeS_{1+x}

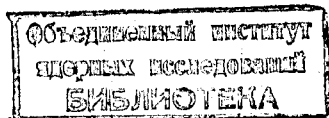
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

1969

Г.Н.Гончаров,^{x/} Ю.М.Останевич, С.Б.Томилов,^{x/} Л.Чер^{xx/}

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В СИСТЕМЕ FeS_{1+x}

Направлено в "physica status solidi"



^{x/} Геологический факультет Ленинградского государственного университета.

^{xx/} Центральный институт физических исследований (Будапешт)

7720/2. up

Введение

Система FeS_{1+x} была предметом многочисленных рентгеноструктурных исследований, в результате которых установлено, что сульфид железа существует в нескольких структурных модификациях. Альсен ^{/1/} установил, что FeS имеет структуру типа Ni As (В 8) (рис. 1). Хегг и Саксдорф ^{/2/} обнаружили, что при отклонении состава сульфида от сте-

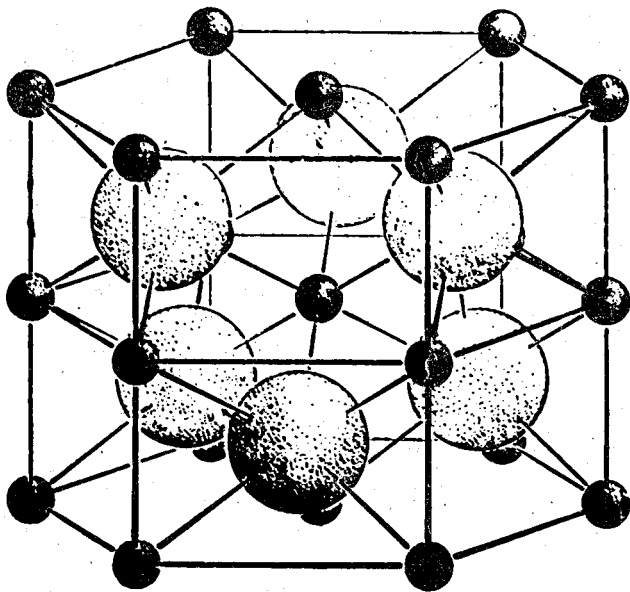


Рис.1. Структура В-8 (типа Ni As). Малые шары - железо, большие - сера.

хиометрического в сторону нехватки железа образуется структура вычитания с вакансиями на местах недостающих атомов железа. Дальнейшие структурные исследования ^{/3+11/} показали, что простая структура типа NiAs при комнатной температуре существует только в интервале составов $x = 0,06 \pm 0,10^x$. В остальных случаях наблюдается тот или иной тип сверхструктуры. В области $0 \leq x \leq 0,06$ сверхструктура изучена в работах ^{/6,8,9/}, и некоторые сомнения вызывают только положение ее верхней границы, которое у разных авторов колеблется в пределах $0,05 \leq x \leq 0,07$. В области $0,10 \leq x \leq 0,13$ по данным Карпентера ^{/7/} существует другой тип сверхструктуры, который, однако, им подробно не исследован, а другими авторами не обнаружен. В области $0,13 \leq x \leq 0,15$ тип структуры меняется с гексагональной на моноклинную ^{/7,10,11,18/}. Берто ^{/11/}, исследуя монокристалл природного сульфида железа, имевшего состав $Fe_x S_8$ ($x = 0,143$), установил, что в моноклинной фазе вакансии железа упорядочены и расположены только в нечетных плоскостях (001), содержащих атомы железа. Расположение вакансий в пределах плоскостей пока не установлено. При $x > 0,15$ всеми авторами наблюдалось присутствие FeS_2 . Магнитные свойства моносulfидов железа также исследовались в ряде работ ^{/5,9,12,13,14,24/}. Результаты этих исследований сводятся к следующему. В области составов $0 \leq x \leq 0,10$ сульфид железа при комнатной температуре является коллинеарным антиферромагнетиком, причем в интервале $x = 0,05 \pm 0,07$ наблюдается поворот спинов от направления вдоль оси c (при $x < 0,05$) в плоскость (001) (для $x > 0,07$). До сих пор не выяснено, совпадают ли структурные и магнитные переходы в этой области составов, так как данные разных авторов порой оказываются противоречивыми (см. ^{/5,14/} и обсуждение системы FeS в ^{/27/}). При $x > 0,10$ сульфид железа становится ферромагнетиком с весьма высокой магнитной анизотропией ^{/26/}.

Исследования эффекта Мёссбауэра ^{/15,18/} для отдельных образцов показали качественное согласие с результатами, полученными другими методами, но обнаружили также ряд особенностей, не вытекающих из упо-

x)

Для указания состава мы здесь и далее используем значение x в записи FeS_{1+x} .

мянутых данных. Для дальнейшего уточнения магнитных и структурных свойств нами было проведено подробное исследование эффекта Мёссбауэра в системе FeS_{1+x} в наиболее изученной области фазовой диаграммы.

II. Эксперимент

Было исследовано 22 синтетических сульфида в интервале составов $x = 0 \pm 0,14$ ^{x)} и 13 природных образцов (пирротин) в интервале $x = 0,110 \pm 0,135$. Состав синтетических образцов был определен с точностью $\pm 0,005$ в пересчете на индекс при сере. Были изготовлены две серии синтетических образцов: закаленные от 900°C в ртути и отожженные охлаждением от 900°C в течение двух суток.

Рентгеноструктурный анализ закаленных образцов показал, что в области $0 \leq x \leq 0,05$ структура соответствует чистой сверхструктуре типа $\text{FeS}_{1,00}$. В интервале $0,05 \leq x \leq 0,07$ наблюдался резкий переход к структуре NiAs . Дебаграммы отожженных образцов обнаружили широкие диффузные линии, не поддающиеся расшифровке. Возможной причиной этого результата является распад сульфида на тонкодисперсные фазы с различными структурами.

Образцы природного пирротина были извлечены из кварцсульфидных прожилок в роговиках, перекрывающих скрытое продолжение оловоносной гранитной интрузии. Состав образцов определялся по значению d/λ для отражения (102) при помощи метода, предложенного Арнольдом^{/18/}, с погрешностью $\pm 0,0015$ в пересчете на индекс при сере. Измерение положения отражения (102) в области перехода из гексагональной в моноклинную фазу, согласно Гровсу^{/19/}, является достаточным для установления состава пирротина. Магнитная восприимчивость исследованных образцов плавно возрастает по мере увеличения содержания серы в полном согласии с результатами Пермана^{/20/}. Ни в одном из образцов не было обнаружено смеси пирротинов различного состава.

Измерения мёссбауэровских спектров производились на установке Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ^{/21/}. Источником служил ^{57}Co .

x) Синтез образцов производился Т.А. Столяровой, условия приготовления описаны в^{/17/}.

в матрице хрома /22/. Поглотители были спрессованы из мелкого порошка FeS_{1+x} , смешанного с небольшим количеством MgO . Измерения при повышенных температурах выполнялись в печи, рабочий объем которой наполнялся аргоном. Нестабильность и неоднородность температуры на образце не превышали $\pm 2^\circ C$.

III. Результаты измерений и интерпретация

Вид мёссбауэровских спектров сульфидов железа при комнатной температуре зависит от состава и тепловой истории образца. Шесть одиночных линий зеемановского расщепления наблюдается только для стехиометрических образцов — независимо от тепловой обработки (рис. 2а). При повышении концентрации серы спектры становятся более сложными. В некоторых областях составов крайние линии расщепляются на два (рис. 2б) или три (рис. 2г) компонента.

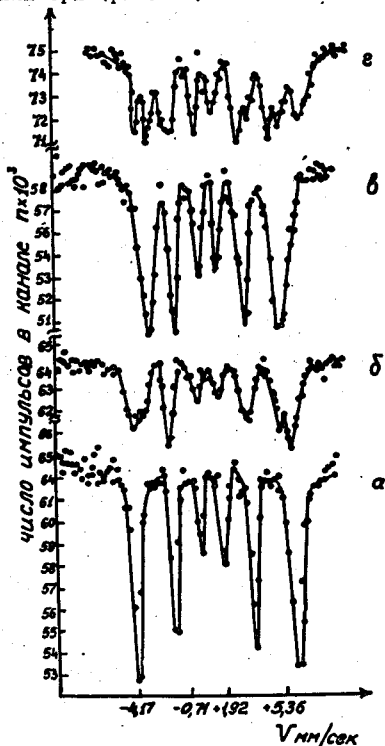


Рис.2. Скоростные спектры в FeS_{1+x} для разных x .
 а) $x=0,003$; б) $x=0,005$;
 в) $x=0,09$; г) $x=0,137$.

Мы предположили, что сложные спектры состоят из суммы двух (трех) простых "шестерок", обладающих независимыми значениями внутреннего магнитного поля H_1 , химического сдвига δ , наблюдаемого квадрупольного расщепления $\Delta E_{\text{набл}}$ и интенсивности. Форма каждой линии предполагалась лорентцовской с общей для всех линий шириной; отношения интенсивностей линий в каждой шестерке принимались равными 3:2:1. В этих предположениях все экспериментальные спектры были обработаны методом наименьших квадратов.

Зависимость параметров, описывающих наблюдавшиеся спектры, от содержания серы в сульфидах при комнатной температуре представлена на рис. 3 и 4. Отсутствие зависимости ширины линии от состава (рис. 4, средняя кривая) является хорошим подтверждением правильности принятого нами разложения сложных спектров. Отклонения ширины от постоянного значения при $x = 0,03$ и $x \approx 0,10$ явно указывают границы, начиная с которых требуется увеличить число линий в описании экспериментального спектра. Численные значения найденных параметров находятся в удовлетворительном согласии с результатами предыдущих мессбауэровских исследований /15,16/.

Рассмотрим подробнее природу нескольких "шестерок". Существование двух "шестерок" в отожженных образцах в области составов $x = 0,010 + 0,050$, по-видимому, следует связывать с существованием двух фаз (сверхструктура типа $FeS_{1,00}$ и типа $NiAs$), которое с уверенностью было установлено рентгеноструктурными исследованиями /16/, в образцах, прошедших более продолжительный отжиг. Отсутствие двухфазности для закаленных образцов в этом интервале составов также установлено рентгеноструктурными исследованиями /17/ и подтверждается нашими результатами.

Природа двух "шестерок" в области составов $x = 0,050 + 0,100$ другая. Согласно структурным исследованиям при комнатной температуре в этой области составов существует чистая структура типа $NiAs$, в которой все атомы железа находятся в эквивалентных положениях. По-видимому, в этом случае две "шестерки" и соответствующие им два неэквивалентных состояния железа следует связывать с влиянием высо-

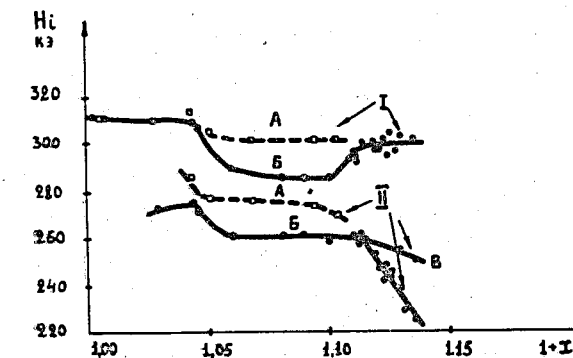


Рис.3.

Зависимость характеристик скоростных спектров от состава при 20°C. H_i - внутреннее магнитное поле.

ΔE набл. - наблюдаемое квадрупольное расщепление. А, □ - закаленные образцы. Б, ⊙ - отожженные и природные образцы. В, Γ - состояния, появляющиеся в моноклинной фазе. I - атомы не имеют вакансий среди ближайших соседей. II - атомы имеют вакансии среди ближайших соседей.

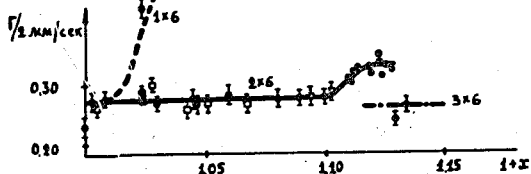
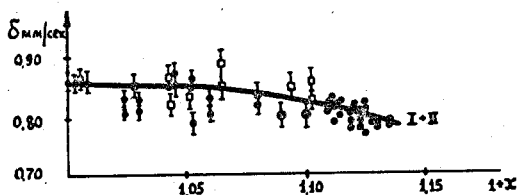
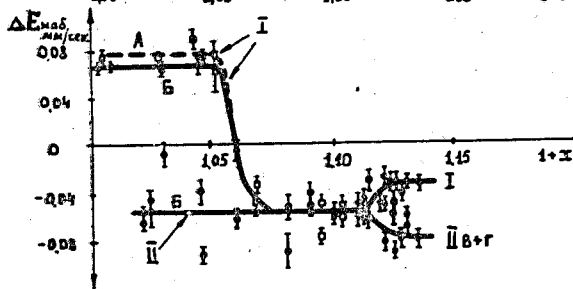
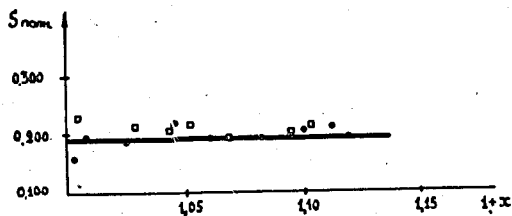


Рис.4.

Зависимость характеристик скоростных спектров от состава при 20°C. δ - химический сдвиг, $\frac{\Gamma}{2}$ - полуширина линий, $S^2_{полн.}$ - полная площадь спектра, нормированная на содержание железа в образце. Остальные обозначения - см. рис. 3.

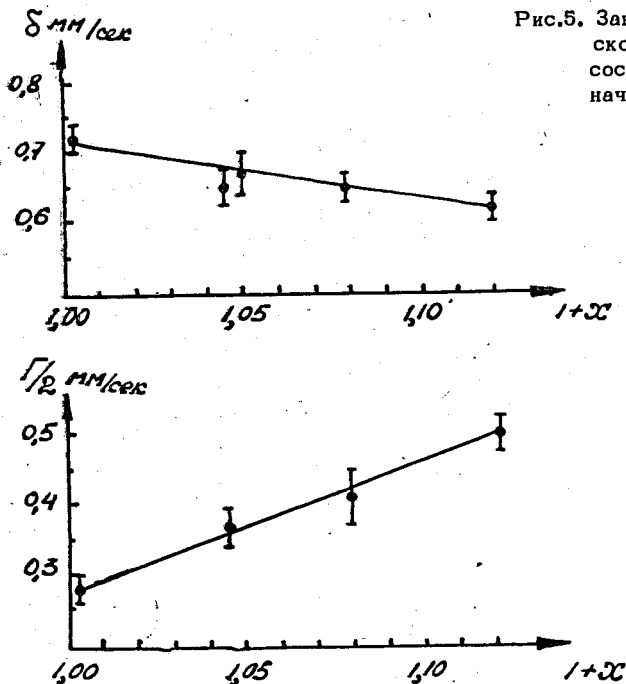


кой концентрации вакансий атомов железа в решетке. Поскольку для ме́сбауэровских характеристик весьма существенным является ближайшее окружение исследуемого атома, можно ожидать, что атомы железа, окружающие вакансию, будут находиться в других условиях по сравнению с атомами, не имеющими поблизости вакансий. В частности, следует ожидать, что значение внутреннего магнитного поля для них будет меньшим.

В области $x > 0,10$ происходит дальнейшее усложнение скоростных спектров, которое при достаточно большом содержании серы проявляется в виде трех "шестерок". Одна из них (I на рис. 3) обладает более высоким значением H_1 , и ей, по-видимому, следует сопоставить заполненные слои в структуре с упорядоченными вакансиями /11/. Две других "шестерки" в моноклинной фазе обнаруживают резкое уменьшение H_1 при увеличении числа вакансий (II на рис. 3), что позволяет связывать их с атомными слоями, содержащими вакансии. Гладкое сшивание кривых II Б и II В и Г говорит в пользу интерпретации, принятой нами для области составов $x = 0,05 + 0,10$.

Зависимость от состава при температуре 250°C нами была изучена для случаев $x = 0,003; 0,005; 0,045; 0,050; 0,084$ и $0,119$. В этой серии измерений обнаружена зависимость химического сдвига и ширины линий от состава (рис. 5). Остальные параметры спектров при вариации состава в пределах ошибок эксперимента не менялись и имели следующие значения: $\Delta E_{\text{набл}, 1} = \Delta E_{\text{набл}, 2} = -0,06 \pm 0,02$ мм/сек. $H_{1,1} = 190 \pm 5$ кэрст., $H_{1,2} = 157 \pm 10$ кэрст. (Два значения параметров соответствуют двум "шестеркам"). Поведение химического сдвига здесь существенно не отличается от аналогичной зависимости при комнатной температуре, в то время, как возрастание ширины линий свидетельствует об отличиях высокотемпературных свойств в Ni As структуре от свойств при комнатной температуре. В настоящее время не ясно, следует ли связывать эти отличия с концентрацией вакансий атомов железа в Ni As структуре, или наблюдаемое нами уширение отражает существование более сложной сверхструктуры, имеющей в своей основе ячейку Ni As. Указания на существование подобной сверхструктуры содержатся в работе Харальдсена /6/.

Рис.5. Зависимость характеристик скоростных спектров от состава при 190°C. Обозначения - см.рис. 3,4.



IV. Обсуждение результатов

Химический сдвиг в системе FeS_{1+x} при комнатной температуре находится в интервале $0,85 \pm 0,80$ мм/сек (относительно ^{57}Co в Cr) в исследованной области составов для всех обнаруженных состояний железа. Такое значение химического сдвига является промежуточным между областью типично ионных соединений ($\delta \approx 1,5$ мм/сек) и областью сильно ковалентных соединений ($\delta < 0,4$ мм/сек) двухвалентного железа, что хорошо согласуется с ожидаемой ионностью связи $\text{Fe}-\text{S}$, равной $\approx 53\%$ согласно [29]. Наблюдаемое монотонное уменьшение δ при повышении избытка серы в системе вызвано усилением ковалентности связи $\text{Fe}-\text{S}$ и связанным с этим увеличением плотности электронов на атоме железа. Этот вывод находится в хорошем согласии с уменьшением расстояния $\text{Fe}-\text{S}$ в рассматриваемой системе при увеличении x [8].

Ни одно из наблюдавшихся состояний железа не может быть идентифицировано с Fe^{3+} , вводимым в рассмотрение рядом авторов ^{/11,30,31/}. Нам неизвестны прямые доказательства существования Fe^{3+} в системе FeS_{1+x} , поэтому этот наш результат противоречит только "правилу сохранения валентности" ^{/30/}, которое не является сколь-нибудь строгим при переменной ковалентности связей как между железом-серой, так и между атомами серы. Очевидно, требование электронейтральности кристалла в целом тем не менее остается в силе. В связи с этим возникает вопрос, какая из двух подрешеток (Fe или S) изменяет свой эффективный заряд при повышении концентрации вакансий. Если следовать общепринятой интерпретации химического сдвига (см., например, ^{/28/}), то наблюдаемое уменьшение химического сдвига на 0,05 мм/сек при изменении x от 0 до 0,13 указывает на увеличение плотности s электронов примерно на 0,05 е. Вероятно, эффективный заряд подрешетки железа при этом уменьшается, а не увеличивается, как следует из простых соображений электронейтральности. Одновременно происходит уменьшение заряда и в S -подрешетке, причем более быстро, чем в подрешетке Fe вследствие нестехиометричности состава. Таким образом, в системе FeS_{1+x} , при возрастании дефицита железа, последнее остается двухвалентным, а необходимая электронейтральность кристалла достигается путем неодинакового уменьшения эффективного заряда подрешеток Fe и S .

Наблюдаемое квадрупольное расщепление во всей исследованной области по абсолютной величине не превышает 0,1 мм/сек, причем знак расщепления совпадает со знаком, определяемым градиентом кристаллического поля. Этот результат указывает (см. ^{/32/}) на высокую симметрию электронного состояния железа, которая осуществляется, несмотря на низкую симметрию кристаллического поля (тригональная в области $NiAs$ структуры и неаксиальная в областях с сверхструктурой). Высокую симметрию $3d^6$ -конфигурации в нашем случае, по-видимому, обеспечивает совместное действие ряда причин: спин-орбитальное взаимодействие, сильная ковалентность связи и малость расщепления электронных состояний с низкой симметрией. Поэтому количественная оценка ситуации здесь весьма затруднительна. Но, поскольку в исследованной нами области температур ($250^{\circ}C - 25^{\circ}C$), а вместе с данными Оно и др. ^{/15/} вплоть до $30^{\circ}K$, не наблюдалось зависимости квадрупольного расщепления от температуры, характерной для

низкой симметрии валентных электронов, можно считать, что их вклад в действующий градиент электрического поля на ядре пренебрежимо мал. В этом случае можно сравнить наблюдаемое расщепление с ожидаемым из модели точечных зарядов.

Соответствующие расчеты выполнены на ЭВМ методом прямого суммирования по области, содержащей примерно 10^5 атомов, что обеспечивало точность для компонент тензора градиента электрического поля не хуже 0,05%. Выражение для поправок к энергиям зеемановских компонент спектра в нашем случае ($l=3/2, \mu H \gg e^2 q Q$) имеет вид ^{33/}:

$$\Delta E_{\text{набл.}} = \Delta E_z / 2 - \Delta E_{1/2} \frac{1}{8} e^2 q Q [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi] \quad (1)$$

Здесь $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$; $e q = V_{zz}(1 - \gamma_\infty)$;

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}; \quad \cos \theta = \cos(\vec{H}, \vec{V}_{zz}); \quad \cos \phi = \frac{\cos(\vec{H}, \vec{V}_{xx})}{\sin \theta}$$

Для входящих в это выражение констант были приняты следующие значения: $Q = 0,29 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ^{32/}; $\gamma_\infty = -10,6$ ^{34/}. При выполнении расчетов градиента электрического поля эффективные заряды ионов железа и серы были приняты равными $+1$ соответственно. Выбор такого значения эффективного заряда дает удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями $\Delta E_{\text{набл.}}$ в В-8 структуре (см. таблицу). Наблюдаемое монотонное расхождение расчетных и экспериментальных значений при увеличении x может быть устранено, если учесть обсуждаемую выше зависимость эффективных зарядов подрешеток от состава.

Химический сдвиг не испытывает резких изменений при переходе из области составов с В-8 структурой в сверхструктурные области. Поэтому для расчетов можно принять, что эффективные заряды ионов по-прежнему равны $+1$. В области существования сверхструктуры типа $\text{FeS}_{1,00}$ расчетное значение расщепления сильно зависит от значений параметров

Таблица
Сопоставление расчетных и наблюдавшихся
значений квадрупольного расщепления (мм/сек)
в В-8 структуре

Состав, I+x	20°C		190°C	
	ΔE расч.	ΔE набл.	ΔE расч.	ΔE набл.
I,003	-	-	- 0,062	-0,074 \pm 0,003
I,030	-0,055	-0,055 \pm 0,005	-	-
I,045	-0,056	-0,054 \pm 0,004	- 0,064	-0,082 \pm 0,004
I,059	-0,056	-0,055 \pm 0,004	-	-
I,079	-0,058	-0,055 \pm 0,004	-	-
I,099	-0,060	-0,056 \pm 0,004	- 0,070	-0,065 \pm 0,005

z и ϵ , задающих положение атомов в элементарной ячейке. Так, для набора Берто ^{18/} ($z = 0,016$; $\epsilon = 0,035$), $\Delta E_{\text{расч.}} = 0,037$ мм/сек, для набора Андрессена ^{19/} ($z = 0,016$; $\epsilon = 0,050$), $\Delta E_{\text{расч.}} = 0,001$ мм/сек, что следует сравнивать с результатом наших измерений $\Delta E_{\text{эксп.}} = 0,073 \pm 0,003$ мм/сек.

На рис. 6 приведена кривая $\epsilon(z)$, для которой рассчитанное значение квадрупольного расщепления совпадает с экспериментальным. Очевидно, мёсбауэровские данные не позволяют выбрать определенный набор этих параметров, однако следует отметить, что область возможных значений этих величин оказывается значительно уже, чем полученная на основании рентгеноструктурных исследований.

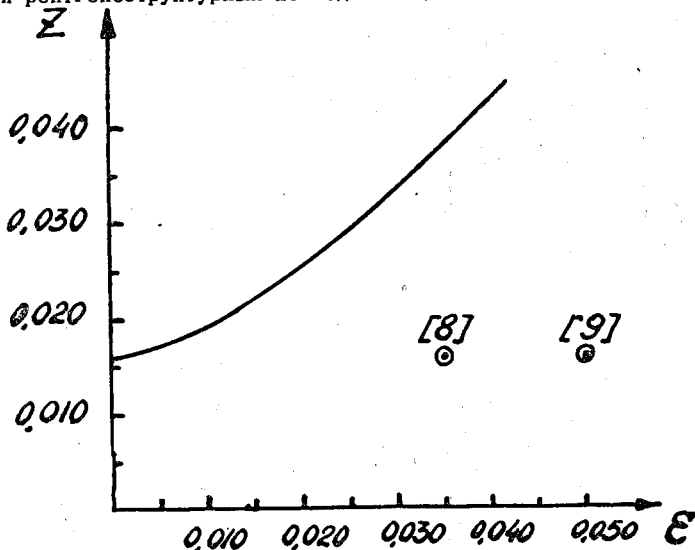


Рис.6. Кривая $\epsilon(z)$, связывающая параметры сверхструктуры типа $\text{FeS}_{1,00}$.

В моноклинной фазе ($x > 0,11$) подобное сравнение не приводит к удовлетворительным результатам. Наблюдаемое смещение компонент мёсбауэровского спектра, как видно из формулы (1), зависит не только от геометрической расстановки атомов в кристалле, но и от направления внутреннего магнитного поля \vec{H}_1 . Если в двух рассмотренных выше фазах о направлении \vec{H}_1 сейчас известно достаточно много, то направление спинов в моноклинной фазе пока не определено с достаточной точ-

ностью (хотя и известно, что ось легкого намагничивания лежит в c -плоскости /26/). Кроме того, нет достоверных сведений о положениях атомов в элементарной ячейке. Расчет по модели, предложенной Берто /31/, с коллинеарными магнитными моментами, лежащими в c -плоскости, показал существование четырех существенно неэквивалентных позиций железа в элементарной ячейке вместо двух наблюдаемых. Рассчитанные ΔE в этом случае лежат в пределах от $+0,6$ до $-0,4$ мм/сек в зависимости от направления магнитных моментов в C -плоскости и положения атома в элементарной ячейке. Наилучшее (хотя и не вполне удовлетворительное) согласие с двумя наблюдаемыми значениями $\Delta E_{\text{эксп,1}} = -0,03 \pm 0,01$ и $\Delta E_{\text{эксп,2}} = -0,06 \pm 0,01$ мм/сек достигается при направлении магнитных моментов под углом $60 \pm 5^\circ$ к оси a в C -плоскости. Включение в расчет ионов Fe^{3+} или вариация зарядов двух подрешеток не приводит к улучшению согласия.

Несколько неожиданным является совпадение наблюдаемых квадрупольных расщеплений для ближайших к вакансии атомов железа и для атомов, не имеющих рядом вакансий. При анализе этой ситуации следует иметь в виду, что скоростной спектр атомов, соседних с вакансией, удастся выделить только благодаря меньшему значению H_1 . Поэтому сравнивать с экспериментом приходится расщепление, усредненное по всем ближайшим к вакансии положениям атомов железа, в которых имеется уменьшенное значение H_1 .

Оценка из модели точечных зарядов согласуется с экспериментом с точностью 10%, если принять, что вакансия уменьшает H_1 только на ближайших шести соседях в C -плоскости. Если в усреднение включить еще по одному атому из соседних плоскостей, то оценка оказывается вдвое меньше наблюдаемого расщепления. Направление магнитных моментов в C -плоскости при этом не влияет на результат, хотя градиенты и не аксиальны. Зависимость внутреннего магнитного поля H_1 от состава обнаруживает наиболее интересное поведение. На величину H_1 в отожженных синтетических образцах может существенно влиять мелкодисперсность образца, сохраняющаяся во всей исследованной области составов /17/. По-видимому, с этим обстоятельством следует связывать меньшие наблюдаемые значения и более сложную зависимость H_1 от состава в отожженных образцах.

Закаленные образцы представляют собой более простую систему, поэтому при обсуждении поведения N_1 мы ограничимся только этими образцами. Величина N_1 в соединениях железа определяется рядом обстоятельств, из которых, помимо поляризуемости ионного остова, наиболее существенными являются характер химической связи (участие $3d$ -электронов в образовании связи, присутствие $4s$ -электронов и др.), степень "замороженности" орбитального момента иона железа и дипольные взаимодействия с окружающими ионами ^{/35/}. Поскольку вклады от перечисленных причин в N_1 не могут быть оценены в настоящее время, мы не будем обсуждать происхождение значения N_1 . Несколько выше мы отметили, что появление двух значений N_1 в области $0,05 < x < 0,10$ следует связывать с влиянием вакансий на ближайших к ним соседей в под решетке железа. Непосредственное подтверждение этого предположения мы получили, изучая соотношение интенсивностей двух "шестерок".

Как видно из рис. 4 (нижняя кривая), наличие вакансий не изменяет заметным образом вероятность эффекта Мёссбауэра. Поэтому отношение интенсивностей двух "шестерок" непосредственно дает отношение числа атомов двух типов. Пусть N_1 и N_2 - число атомов в образце, на которых магнитное поле осталось без изменений и уменьшилось соответственно, а x - концентрация вакансий в образце (в записи FeS_{1+x}). Тогда $\frac{N_1}{N_2} = \frac{1-kx}{kx}$, где k - число атомов второго типа, приходящихся на одну вакансию. На рис. 7 приведены экспериментальные отношения интенсивностей двух "шестерок" и ожидаемые кривые для $k = 6$ и $k = 8$. Как видно из рисунка, экспериментальные данные хорошо согласуются с принятой интерпретацией для $k = 6$. Структура элементарной ячейки (рис. 1) позволяет на основании этого результата утверждать, что уменьшение магнитного поля на 27 ± 1 кэ произошло на шести атомах железа, окружающих вакансию в c -плоскости. Прямое обменное взаимодействие, рассмотренное в работах Гудинафа ^{/27/}, не может обеспечить такого эффекта. Поэтому мы допускаем существование сильного косвенного ферромагнитного обмена между атомами железа в c -плоскости с помощью анионов серы из соседних слоев. Угол связи, равный 90° , благоприятствует такому взаимодействию (см. ^{/27/}, стр. 180). По-

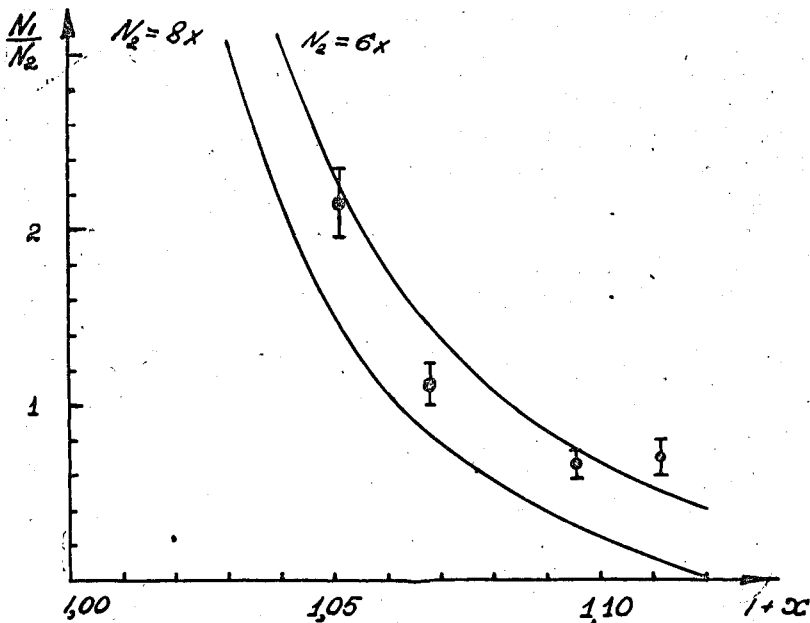


Рис.7. Отношение интенсивностей "шестерок" в зависимости от состава для $k=6$ и $k=8$. \odot - экспериментальные значения.

видимому, в ряде соединений с структурой типа $NiAs$ это взаимодействие является преобладающим, так как ферромагнитная выстроенность спинов в C -плоскости сохраняется при всех фазовых превращениях, включая переходы к ферри- и ферромагнитным состояниям всей решетки (см., например, ^{136/}). Поведение магнитного расщепления в моноклинной фазе дает дальнейшее подтверждение этой точки зрения. Действительно, наблюдаемое значение H_1 , отнесенное нами к заполненным слоям железа, мало отличается от H_1 в стехиометрическом образце (303 ± 2 вместо 310 ± 2 килоэрстеда). В то же время в слоях, содержащих вакансии, наблюдаются существенно меньшие значения H_1 (252 и 228 килоэрстед для $x = 1,132$). Наличие двух значений магнитного поля указывает на существование двух неэквивалентных окружений железа вакансиями. Существующих к настоящему времени данных по магнитной и атомной структуре, по-видимому, недостаточно для конкретизации этих двух

состояний. Отметим лишь, что интенсивности наблюдавшихся нами линий (в порядке уменьшения магнитного поля), равные $1:0,78:0,84 (+0,1)$ для состава $x = 0,132$, не согласуются с моделью Берто /11/ с четными заполненными слоями, относящейся к составу $x = 1,142$. В последнем случае отношение интенсивностей должно быть $1:0,75$.

Уменьшение H_1 (для атомов без вакансий среди ближайших соседей) с 312 ± 1 до 301 ± 1 килоэрстед, наблюдаемое с увеличением x при составе $x = 0,05$ (рис. 3), связано с переходом в В-8 фазу. При этом переходе, помимо других изменений, происходит поворот спинов из направления, перпендикулярного С - плоскости, в эту плоскость, что меняет вклад в H_1 от дипольного взаимодействия. Расчет, выполненный методом прямого суммирования с $\mu_{Fe} = 3,57 \mu_B$ /37/, дает изменение H_1 на 15,3 килоэрстеда. Знак изменения совпадает с наблюдаемым, если допустить, что H_1 на ядре направлено против электронного спина. Хотя наблюдаемое изменение H_1 и меньше расчетного, согласие, по-видимому, удовлетворительно.

Интересным вопросом является существование ближнего порядка в расположении вакансий в интервале составов $x = 0 \div 0,090$, где рентгеноструктурные исследования не обнаруживают дальнего порядка. Хотя прямых доказательств существования ближнего порядка пока нет, нельзя не обратить внимания на следующее обстоятельство. Для устойчивого существования вакансий высокой концентрации в подрешетке железа приходится допускать, что взаимодействие между вакансиями носит характер отталкивания. Рассмотрение возможностей регулярного размещения в плоскости отталкивающихся шестиугольников, имеющих в центре вакансию, приводит к существованию критических концентраций вакансий, которые совпадают с известными фазовыми границами в системе FeS_{1+x} . Так, ситуации, в которой каждый шестиугольник из атомов второго типа окружен рядом из атомов, не имеющих вакансий среди ближайших соседей в плоскости (рис. 8а), соответствует состав $x = 0,090$. Выше этой концентрации начинается перераспределение вакансий по чередующимся плоскостям, сопровождающееся понижением симметрии и наступлением ферромагнетизма. При $x = 0,055$ возможно расположение, показанное на рис. 8б. Этой концентрации также соответствует фазовая граница,

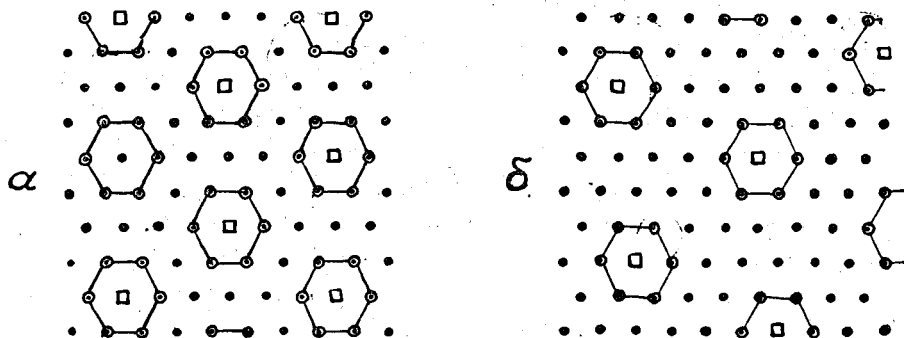


Рис.8. Возможное расположение вакансий: а) для $x = 0,081$ ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$), б) для $x = 0,055$ ($\text{Fe}_{12}\text{S}_{19}$).

разделяющая структуры типа NiAs и сверхструктуру типа $\text{FeS}_{1,00}$. Такое совпадение концентраций, вероятно, не является случайным, а отражает существование ближнего порядка в расположении вакансий и влияние этого порядка на другие свойства. По-видимому, хорошо известная размытость этих фазовых границ, проявляющаяся и в наших измерениях, также обусловлена плавностью изменения характера ближнего порядка в расположении вакансий.

В заключение авторы выражают глубокую признательность сотрудникам Ленинградского государственного университета профессору С.М. Ари, возбудившему интерес к этой теме, и кандидату химических наук Т.А. Столяровой, любезно предоставившей образцы синтетических сульфидов.

Л и т е р а т у р а

1. N.Alsen. *Geol. För. Förh.*, **47**, 19 (1925).
2. G.Hägg and I.Sucksdorf. *Z. phys. Chem.*, **B22**, 444 (1933).
3. A.Byström. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **19B**, No 8 (1944).
4. M.J.Buerger. *Am. Min.*, **32**, 411 (1947).
5. H.Haraldsen. *Z. anorg. Chem.*, **231**, 169 and 195 (1941).
6. F.Grønvold and H.Haraldsen. *Acta Chem. Scand.*, **6**, 1452 (1952).

7. R.H.Carpenter and G.A.Desborough. *Am. Min.*, 49, 1350 (1964).
8. E.F.Bertaut. *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, 79, 276 (1956).
9. A.F.Andressen. *Acta Chem. Scand.*, 14, 919 (1960).
10. Э.Н. Елисеев. Вестник ЛГУ, серия геология и география, №8, вып.1, 16 (1962).
11. E.F.Bertaut. *Compt.Rend.*, 234, 1295 (1952).
12. E.Hirahara and M.Murakami. *J.Phys. Chem. Sol.*, 7, 281 (1958).
13. S.S.Sidhu, D.Meneghetti. *Phys. Rev.*, 91, 435 (1953).
14. T.Hihara, T.Kamiguchi and K.Masumoto. Lecture on the Annual Meeting of Physical Society of Japan, April 1960.
15. K.Óno, A.Ito, E.Hirahara. *J.Phys. Soc. Jap.*, 17, 1615 (1962).
16. S.Hafner, M.Kalvius. Тезисы докладов VII Международ. конгр. Международн. союза кристаллографов. Москва, СССР, 12-21 июня 1966. Изд. "Наука", М., 1966, стр. 91 (будет опубликовано в *Z. für Kristallogr.*).
17. Т.А. Столярова. Кандидатская диссертация, автореферат. Хим. фак. ЛГУ, 1966.
18. R.G.Arnold. *Economic Geology*, 37, 72 (1962).
19. D.I.Groves, R.I.Ford. *American Mineralogist*, 48, 911 (1963).
20. G.Pehrman. *Acad. Apensis Mathem. et Phys.*, 9, 1 (1954).
21. В.П. Алфименков, Ю.М. Останевич, А.В. Стрелков, Е. Савицки, Л. Чер, У Бай-ши. Препринт ОИЯИ, 13-2988, Дубна, 1966.
22. С.Б. Томилов. *Радиохимия*, VI, №3, 337 (1964).
23. O. Kistner, A. Sunjar. *Phys., Rev. Lett.*, 4, No. 8, 412 (1960).
24. I.T.Sparks, W.Mead, A.I.Kirshbaum and W.Marshal. *J.Appl. Phys.*, 31, No 5, Suppl. 356 S (1960).
25. K.Óno, Y.Ishikawa, A.Ito and E.Hirahara. *J.Phys. Soc. Jap. Suppl.*, B-1, 17, 129 (1962).
26. R.Pauthenet. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 234, 2261 (1952).
27. J.B.Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. J.Willey, New-York, London, 1963; see also *Journ. of Appl. Phys.*, 33, Suppl., 1197 (1962).

28. J.Dannon, Mössbauer Effect and Chemical Bonding in Transition Metall Complexes in "Application of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics", IAEA, Vienna, 1966, p. 101.
29. С.С. Белянов. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
30. К.П. Белов. Магнитные превращения. Физматгиз, Москва, стр.200, 1959.
31. E.F. Bertaut. Acta Cryst., 6, 557 (1953).
32. R. Ingalls. Phys. Rev., 133, A 787 (1964).
33. A. Abraham. The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, 1961, 232.
34. R. Ingalls. Phys. Rev., 128, 1155 (1963).
35. R.E. Watson, A.I. Freeman. Phys. Rev., 123, 2027 (1961).
36. Ch. Guillaud. Journ. de Phys., 12, 223 (1951).
37. I. Sparks, T. Komoto. J. Phys., 25, 567 (1964).

Рукопись поступила в издательский отдел
10 февраля 1969 года.