

УДК 54—165 : 537.622.2/6

© 1991

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ СУЛЬФИД ЖЕЛЕЗА—СУЛЬФИД ТИТАНА

Г. И. Маковецкий, К. И. Янушкевич

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что при синтезе образцов при высоких давлениях в системе $Ti_{1-x}Fe_xS$ непрерывный ряд твердых растворов с гексагональной структурой $B8_1$ существует в области концентраций $0.2 \leq x \leq 1.0$. В области температур 80—750 К измерены магнитная восприимчивость и намагниченность однофазных образцов. По результатам измерений в координатах состав—температура построена магнитная фазовая диаграмма системы.

Монохалькогениды $3d$ -переходных металлов обладают большим разнообразием проявляющихся в них типов магнитного упорядочения. Некоторые из них являются полупроводниками. Получение твердых растворов на их основе путем катионного или анионного замещения позволяет изменять межатомные расстояния и таким образом вызывать и исследовать процессы перехода от одного типа обменного взаимодействия к другому, изучать фазовые переходы, связанные с изменением зонной структуры. В этой связи интерес представляют получение и исследование твердых растворов моносulfидов железа и титана.

Моносulfиды железа и титана при высоких температурах обладают никель-арсенидной структурой [1, 2]. В sulfиде железа состава, близкого к стехиометрическому, переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное наблюдается при температуре 600 К [3]. В температурном интервале до 1000 К магнитное состояние моносulfида титана характеризуется как слабо парамагнитное [4].

Целью исследования явилось определение структуры и границ существования твердых растворов в квазибинарной системе sulfид железа—sulfид титана, синтезированных с применением высоких давлений и температур, и изучение влияния катионного замещения на магнитные свойства полученных сплавов.

Рентгенографическое исследование структуры выполнено на поликристаллических образцах при комнатной температуре на аппарате ДРОН-2 в медном и молибденовом K_α -излучении. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности выполнены на порошковых образцах методом Фарадея в поле 0.45 Т и интервале температур 80—750 К.

1. Синтез образцов и результаты их рентгенографического исследования

Образцы сплавов системы $Ti_{1-x}Fe_xS$ синтезированы в аппаратах высокого давления при давлениях ~ 70 кбар и температурах 2400—2500 К с последующей закалкой при 850 К [5]. Полученные слитки имели металлический блеск. Их цвет изменяется от светло-серого в FeS до темно-серого в TiS. Химический анализ полученных образцов показал, что в процессе синтеза заметного выгорания какого-либо из элементов не происходило.

Результаты рентгенографического исследования свидетельствуют о том, что в области концентраций $0.2 \leq x \leq 1.0$ синтезированные образцы однофазны. Все рефлексы на дифрактограммах сплавов указанных составов проиндцированы на основе гексагональной решетки никель-арсенидного типа $B8_1 (P6_3/mmc)$. На дифрактограммах сульфида титана и $Ti_{0.9}Fe_{0.1}S$ присутствовали рефлексы (010), (002), (011) и (012) чистого титана. Анализ дифрактограмм свидетельствует о том, что при изменении концентрации твердых растворов отмечается не только смещение угловых положений рефлексов, но и перераспределение их интенсивностей. Это особенно заметно для рефлексов (100), (101), (102), (110) и (103).

Расчет параметров элементарной кристаллической ячейки сплавов проводился по дифракционным рефлексам (300), (115), (212), (210), (203) и (202). Концентрационная зависимость постоянных элементарной ячейки сплавов системы представлена на рис. 1, а. Видно, что постоянная a

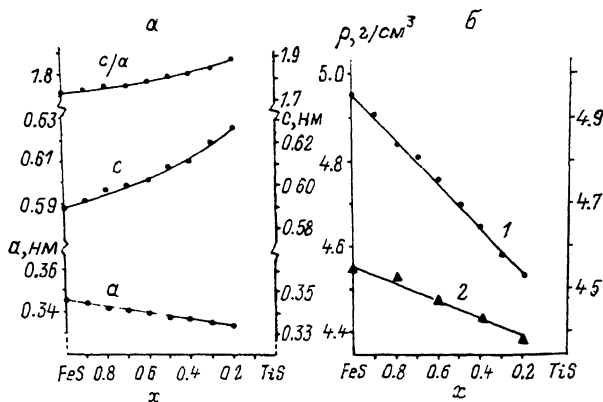


Рис. 1. Изменение параметров a и c элементарной ячейки сплавов системы $Ti_{1-x}Fe_xS$ в зависимости от состава (а). Концентрационные зависимости плотности сплавов системы сульфид железа—сульфид титана (б).

1 — расчетные значения на основе рентгенографических данных; 2 — значения, полученные экспериментальным методом гидростатического взвешивания.

практически линейно уменьшается с увеличением содержания титана от 0.3459 до 0.3347 нм в $Ti_{0.9}Fe_{0.1}S$, а постоянная c нелинейно увеличивается соответственно от 0.5891 до 0.6289 нм. Ход концентрационной зависимости экспериментально измеренных плотностей сплавов (рис. 1, б) также подтверждает факт образования в исследуемой системе широкой области твердых растворов. Значительное различие в значениях измеренных плотностей и рассчитанных теоретически свидетельствует о дефектности структуры полученных сплавов.

2. Магнитная восприимчивость и намагниченность

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости сульфида железа и $Ti_{0.1}Fe_{0.9}S$ представлены на рис. 2, а. Установленная из этой зависимости температура Нееля равна 595 К в FeS, что близко к значению, приведенному в [3], и 530 К в твердом растворе состава $x=0.9$. Величина эффективного магнитного момента соответственно уменьшается от 5.2 μ_B в моносульфиде железа до 4.4 μ_B в $Ti_{0.1}Fe_{0.9}S$. Дальнейшее увеличение содержания титана в твердых растворах приводит к появлению нескомпенсированного магнитного момента. Температурные зависимости намагниченности сплавов $x=0.2 \div 0.8$ представлены на рис. 2, б. Максимальное значение намагниченности при температуре 120 К $M=18.5 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ получено у состава $Ti_{0.5}Fe_{0.5}S$. Из указанных зависимостей определены температуры Кюри и значения магнитного мо-

мента. Нелинейная зависимость обратной восприимчивости твердых растворов $x=0.2 \div 0.8$ в интервале температур 575—750 К является в соответствии с [6] характерной для ферромагнетиков. О том, что магнитоактивные атомы в кристаллической решетке исследованных сплавов занимают несколько неэквивалентных в магнитном отношении положений, свидетельствовали результаты ЯГР-измерений [7].

На основании результатов измерений зависимостей $1/\chi=f(T)$ и $M=f(T)$ определены температуры магнитных фазовых переходов, происходящих в сплавах. Это позволило построить магнитную фазовую диаграмму системы FeS—TiS (рис. 3). Из диаграммы видно, что сульфид железа и сплав $Ti_{0.1}Fe_{0.9}S$ упорядочиваются антиферромагнитно. Твердые растворы сплавов $x=0.2 \div 0.8$ проявляют ферромагнитные свойства. Граница перехода сплавов в парамагнитное состояние на диаграмме проведена сплошной линией.

Появление нескомпенсированного магнитного момента в сплавах составов $x =$

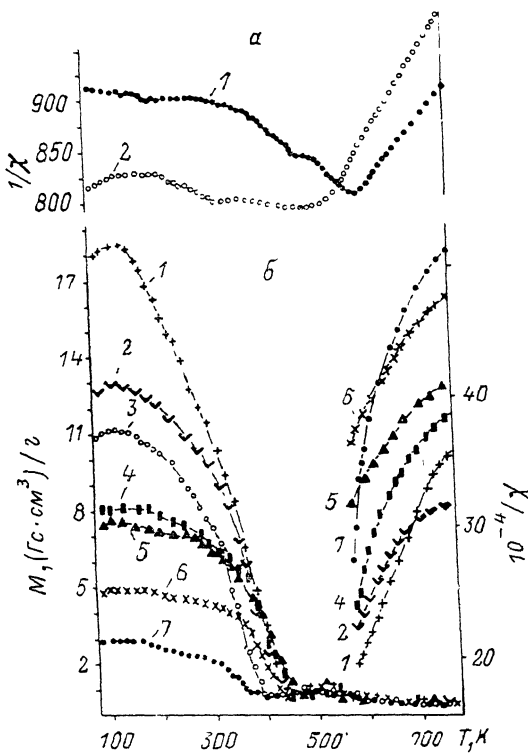


Рис. 2. Температурные зависимости обратной величины магнитной восприимчивости сплавов FeS (1) и $Ti_{0.1}Fe_{0.9}S$ (2) (а). Температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости сплавов $Ti_{1-x}Fe_xS$ (б).

x : 1 — 0.5, 2 — 0.4, 3 — 0.3, 4 — 0.6, 5 — 0.7, 6 — 0.8, 7 — 0.2.

Появление нескомпенсированного магнитного момента в сплавах составов $x =$

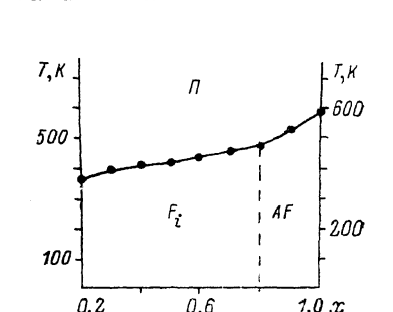


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов системы сульфид железа—сульфид титана.

$= 0.2 \div 0.8$ может быть объяснено, как и для системы сульфид хрома—сульфид никеля [8], тем, что образование твердых растворов со структурой $B8_1$ сопровождается нарушением равновесия в распределении катионов по междоузлиям. Оно происходит потому, что магнитоактивные атомы даже в идеальном случае, занимая в решетке позиции с координатами (000) и (001/2), образуют несколько подрешеток вследствие особенностей структуры $B8_1$ и присутствия двух сортов катионов. В реальных твердых растворах при переходе их в магнитоупорядоченное состояние с понижением температуры кристаллическая элементарная ячейка искажается, и при наличии более одного сорта магнитоактивных атомов это приводит к раскомпенсации антиферромагнитно упорядоченных магнитных подрешеток.

- [1] Bertaut F. E. // J. Phys. Rad., 1954. V. 15. N 12. P. 775—777.
 [2] Панкратова О. Ю., Новаковский, Владимиров В. А., Звинчук Р. А. // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 6. С. 1615—1618.
 [3] Horwood J. L., Townsend M. G., Webster A. H. // J. Sol. State Chem. 1976. V. 17. N 1—2. P. 35—42.
 [4] Adachi K. // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. N 11. P. 2187—2206.
 [5] Маковецкий Г. И., Янушкевич К. И. // Тез. докл. I Всес. конф. «Химия и физика соединений внедрения». Ростов-на-Дону, 1990. С. 88.
 [6] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. М., 1978. 790 с.
 [7] Маковецкий Г. И., Васильев Э. А., Янушкевич К. И. // Тез. докл. XVIII Всес. конф. по магнетизму. Калинин, 1988. Т. 3. С. 275—276.
 [8] Маковецкий Г. И., Янушкевич К. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1004—1008.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
5 июня 1991 г.