

05,09

 **$^{57}\text{Fe}$  ЯМР исследование слоистого халькогенида  $\text{Fe}_7\text{S}_8$** © М.Е. Кашникова<sup>1,2</sup>, Н.А. Уткин<sup>1,2</sup>, В.В. Оглобличев<sup>1,\*</sup>, А.Ф. Садыков<sup>1</sup>, А.Г. Смольников<sup>1</sup>,  
Ю.В. Пискунов<sup>1</sup>, И.Ю. Арапова<sup>1</sup>, Н.В. Селезнева<sup>2</sup>, Н.В. Баранов<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

\* E-mail: ogloblichev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 11 октября 2024 г.

В окончательной редакции 24 октября 2024 г.

Принята к публикации 25 октября 2024 г.

Представлены результаты исследования методом ядерного магнитного резонанса на ядрах железа  $^{57}\text{Fe}$  магнитоупорядоченной фазы слоистого халькогенида  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (пирротин) в нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур  $T = 4.2\text{--}295\text{ K}$ . Полученные спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  представляют собой несколько линий в диапазоне частот  $\Delta\nu = 30\text{--}50\text{ MHz}$ . Доказано отсутствие в  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  ионов железа в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Обнаружено наличие нескольких магнитно неэквивалентных позиций ионов железа, отличающихся количеством и расположением вакансий вблизи них. Измерены скорости спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядерных магнитных моментов  $^{57}\text{Fe}$  на разных частотных участках спектра при различных температурах. Определены локальные магнитные поля на ядрах железа и оценен магнитный момент ионов Fe. Показано, что спектры  $^{57}\text{Fe}$  в халькогениде  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  могут быть интерпретированы в модели сверхструктуры 4C-типа. Полученные в данной работе результаты расширяют перспективы использования ядерной магнитнорезонансной спектроскопии в горнодобывающей промышленности, в частности при обнаружении, разделении и отборе в реальном времени фрагментов руды, содержащих пирротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ .

**Ключевые слова:** халькогениды переходных металлов, слоистая дефектная структура, ядерный магнитный резонанс,  $^{57}\text{Fe}$ , пирротин, локальное магнитное поле, структура 4C-типа.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59326.260

**1. Введение**

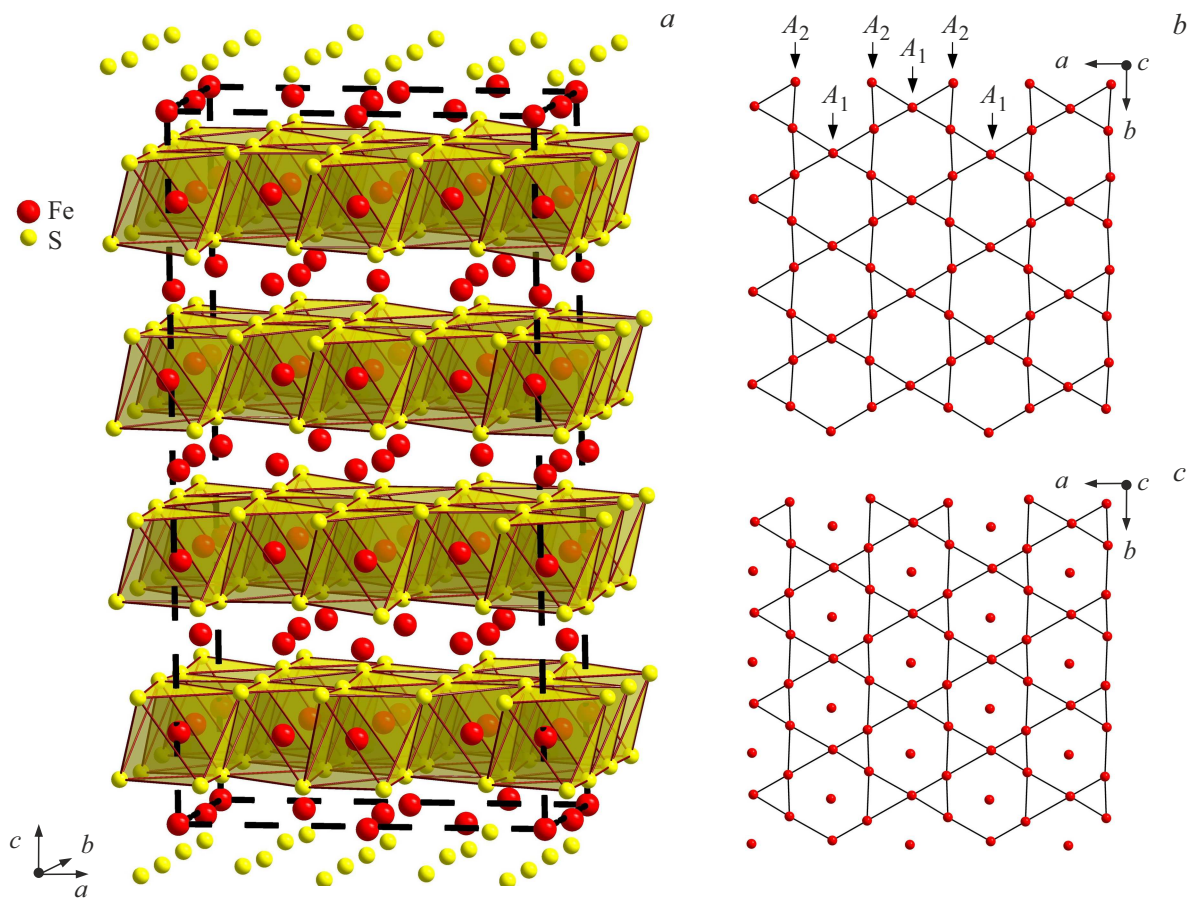
Исследованное в настоящей работе соединение  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  принадлежит к семейству минералов сульфида железа с формулой  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , где  $x$  изменяется в диапазоне от 0 до 0.125. Наряду с исходным составом с  $x = 0$ , трилином — минералом FeS без вакансий в катионных слоях,  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  также имеет собственное название — пирротин. Среди всего ряда  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  наибольшее число работ посвящено именно исследованию соединения  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  с упорядочением вакансий в слоях катионов. Стабильной фазой данного состава при комнатной температуре является моноклинная структура. Она представляет собой сверхструктуру упорядочения 4C-типа  $[(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0]$ , которая описывается пространственной группой  $C2/c$  ( $a_0$  и  $c_0$  являются параметрами элементарной ячейки NiAs) [1–4].

Кристаллическая структура пирротина  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  состоит из полностью заполненных слоев серы, расположенных между плоскостями из атомов железа (рис. 1). Последние имеют вакансии в каждом втором слое Fe. Магнитные моменты Fe ориентированы параллельно друг другу внутри каждой плоскости, но антипараллельно по отношению к магнитным моментам в соседних слоях. Наличие вакансий в каждом втором слое Fe приводит к неполной компенсации магнитных моментов

и ферримагнитному порядку (температура Кюри около 590 K [1]). В последнее время халькогениды на основе железа  $\text{Fe}_7\text{X}_8$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) вызывают особый интерес у исследователей, поскольку их магнитные свойства сильно зависят от замещений как в подрешетках Fe [5,6], так и в подрешетках халькогенов [5].

Так, например, замена железа в  $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) атомами других 3d-металлов ( $M = \text{Ti}, \text{Co}, \text{V}$ ) приводит к уменьшению намагниченности и температуры Кюри [7,8]. В то же время при замещении Fe атомами хрома или марганца такого не наблюдается.

Получить детальную картину упорядочения вакансий в слоях железа достаточно сложно. Перспективным направлением в решении этой задачи является анализ сверхтонких магнитных взаимодействий (СТВ) в ионах железа. Мёссбауэровская спектроскопия с использованием изотопа  $^{57}\text{Fe}$  позволяет получить информацию о СТВ. Наличие вакансий в слоях железа приводит к различному ближайшему окружению того или иного иона Fe, что отражается в разных локальных магнитных полях на ядрах этих ионов. В свою очередь это индуцирует появление нескольких линий в мёссбауэровских спектрах, каждая из которых будет соответствовать определенному локальному полю, а значит и определенному ближайшему окружению ионов Fe [9–11]. Однако, при анализе мёссбауэровских спектров приходится учи-



**Рис. 1.** а) Структура 4С-типа и упорядочение вакансий в пирротине  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . Катионы железа в слое упорядоченных вакансий показаны без обозначения октаэдров, а катионы железа в полностью занятом слое изображены в центре затененных октаэдров  $\text{FeS}_6$ . Пунктирные линии обозначают тригональную элементарную ячейку  $C2/c$ , иллюстрирующую повторение четырех блоков из слоев железа и серы в направлении, перпендикулярном к плоскости  $ab$ . б) Слой из катионов железа с упорядоченными вакансиями. в) Слой из катионов железа без вакансий.

тывать электрическое квадрупольное взаимодействие, поскольку возбужденное состояние  $^{57}\text{Fe}$  имеет ядерный спин  $I = 3/2$ . Такая проблема отсутствует в случае ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с использованием в качестве ЯМР-зонда стабильного ядра  $^{57}\text{Fe}$ , имеющего ядерный спин  $I = 1/2$  и, следовательно, не вступающего в электрическое квадрупольное взаимодействие. Форма линии ЯМР ядер  $^{57}\text{Fe}$  непосредственно отражает распределение магнитных локальных полей ( $H_{\text{loc}}$ ). Так, например, в магнетите ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) значения  $H_{\text{loc}}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях различаются примерно на 6%, а линии ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  для двух этих позиций очень хорошо разрешены [12].

В работе [13] сообщается об обнаружении сигнала ЯМР на ядре  $^{57}\text{Fe}$  в пирротине  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  в нулевом внешнем магнитном поле при комнатной температуре. Авторы наблюдали один асимметричный пик на частоте  $\nu_{\text{res}} = 42.03$  МГц. К сожалению, других пиков им наблюдать не удалось, также не были определены параметры релаксации. Тем не менее, одним из выводов работы является предположение, что в горнодобывающей промышленности в режиме реального времени представлен-

ный метод спектроскопии ЯМР может быть соответствующим образом адаптирован для обнаружения и отбора фрагментов руд, содержащих пирротин [14,15]. Например, богатый никелем минерал пентландит  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$  содержит пирротин. Регистрация сигнала ЯМР на частоте 42.03 МГц, соответствующей пирротину, будет свидетельствовать о наличии руды  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ . Такой метод поиска может быть использован на основных месторождениях сульфида никеля. В настоящей работе для поиска сигналов ЯМР от ядер  $^{57}\text{Fe}$  мы выполнили измерения в более широком диапазоне частот, а также исследовали релаксационные характеристики магнитных моментов ядер железа. Полученные данные необходимы как для дальнейшего фундаментального исследования  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  и материалов на его основе, так и для их практического применения.

## 2. Образцы и методы исследования

Поликристаллический образец  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  был получен методом твердофазного синтеза в вакуумированных

кварцевых ампулах. Смесь исходных элементов медленно нагревали до температуры 950 °С в течение суток и отжигали при этой температуре в течение 2 недель. После проводили гомогенизационный отжиг при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение одной недели с последующим медленным охлаждением. Рентгенографическая аттестация полученных образцов проводилась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с  $\text{CuK}\alpha$  излучением. Дифрактограммы исследуемого образца пирротина Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, а также результаты измерений полевых и температурных зависимостей намагниченности образца в температурном интервале 2–1000 К представлены в работах [16,17]. Рентгеноструктурный анализ поликристаллического образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> показал, что он не содержит посторонних фаз, имеет слоистую моноклинную кристаллическую структуру с сверхструктурой вакансий 4С-типа, описывается пространственной группой  $C2/c$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 12.000(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.989(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.801(0) \text{ \AA}$  и  $\beta = 90.732^\circ$ . Данные значения параметров кристаллической решетки хорошо согласуются с ранее полученными результатами в работе [18]. Измерения температурных зависимостей намагниченности соединения Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> выявили магнитный фазовый переход из ферримагнитного состояния в парамагнитное при 590 К, что было установлено ранее в работе [1].

Измерения ЯМР на ядрах <sup>57</sup>Fe (природное содержание изотопа) проводились на импульсном спектрометре в нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур от 4.2 до 300 К. ЯМР спектры на ядрах <sup>57</sup>Fe получены с использованием стандартной методики спинового эха  $p-t_{\text{del}}-p-t_{\text{del}}-echo$ . Медная катушка с образцом имела диаметр 5 mm. Длительность импульсов выбиралась  $p = 1 \mu\text{s}$ , мощность радиочастотного усилителя составляла  $W \approx 10-20 \text{ W}$ .

Спектры ЯМР на ядрах <sup>57</sup>Fe, представленные в работе, являются интегральной интенсивностью полученных *echo*-сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом  $\Delta\nu = 200-250 \text{ kHz}$ . Спектры регистрировались при задержке между импульсами  $t_{\text{del}} = 40 \mu\text{s}$ . Количество накоплений при  $T = 77 \text{ K}$  составляло 6080 в каждой точке, при  $T = 295 \text{ K} - 25000$ . Повторение импульсной последовательности следовало через  $4 \times T_1$ , где  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации. Достижимое соотношение сигнал/шум на частоте, соответствующей максимуму спектра ЯМР, составляло не менее 30. Для моделирования спектров ЯМР использовалась оригинальная программа „Simul“ [19], позволяющая численно рассчитывать форму линии на основе полного гамильтониана ядерной системы с учетом зеэмановского вклада [20,21].

Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  измеряли на максимумах пиков при изменении времени задержки между импульсами  $t_{\text{del}}$  в импульсной последовательности спинового эха. Времена спин-спиновой релаксации хорошо аппроксимировались выражением:

$$M(2t_{\text{del}}) = M_0 \times \exp(-2t_{\text{del}}/T_2). \quad (1)$$

Времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  на ядрах <sup>57</sup>Fe измеряли также на максимумах линий методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности. При измерении  $T_1$  использована импульсная последовательность  $2p-t_{\text{inv}}-p-t_{\text{del}}-p-t_{\text{del}}-echo$  при постоянной задержке  $t_{\text{del}} = 40 \mu\text{s}$ . Количество точек на кривой восстановления ядерной намагниченности составляло не менее 35. Во всем исследованном интервале температур восстановление ядерной намагниченности хорошо описывалось экспоненциальной функцией:

$$\begin{aligned} & [M_0 - M_z(t_{\text{inv}})]/[M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0)] \\ & = M_0 \times \exp(-t_{\text{inv}}/T_1), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $M_0$  — равновесное значение продольной ядерной намагниченности  $M_z(t)$ , т. е. при  $M_0 = M_z(t_{\text{inv}} = \infty)$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Сложность наблюдения ЯМР на ядрах железа <sup>57</sup>Fe со спином  $I = 1/2$  в магнитоупорядоченном состоянии обусловлена малым природным содержанием ЯМР-изотопа <sup>57</sup>Fe, составляющим всего 2.1%, и очень короткими временами спин-спиновой релаксации. Так как в пирротине Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> магнитные ионы железа внутри катионных слоев упорядочиваются ферромагнитно, то регистрация сигнала ЯМР от ядер <sup>57</sup>Fe внутри доменов и их стенок становится возможной вследствие механизмов его существенного усиления [22,23].

На рис. 2 представлены спектры ЯМР на ядрах <sup>57</sup>Fe в поликристаллическом образце Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> в нулевом внешнем магнитном поле при трех температурах: 4.2, 77, 295 К. Спектры ЯМР на ядрах <sup>57</sup>Fe находятся в частотном диапазоне, характерном для ионов железа в состоянии Fe<sup>2+</sup> [15,23]. В процессе экспериментов был просканирован диапазон частот  $\Delta\nu = 20-80 \text{ MHz}$ , при этом других сигналов, помимо представленных на рис. 2, обнаружено не было, что свидетельствует об отсутствии ионов железа в состоянии Fe<sup>3+</sup>. Данный вывод согласуется с данными мёссбауэровской спектроскопии [9–11], рентгеновского магнитного кругового дихроизма [24,25] и результатами исследований методами порошковой нейтронной дифракции [2].

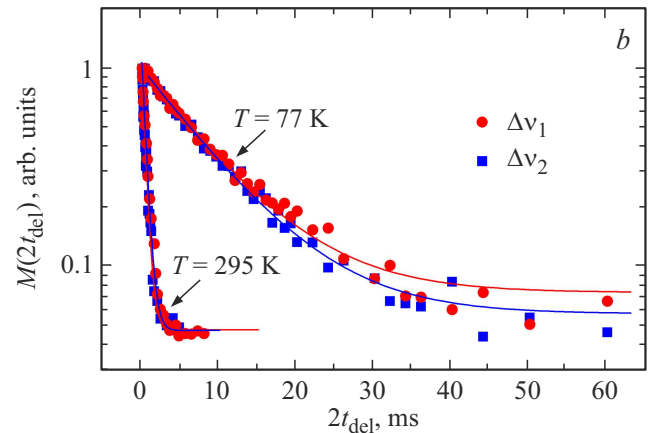
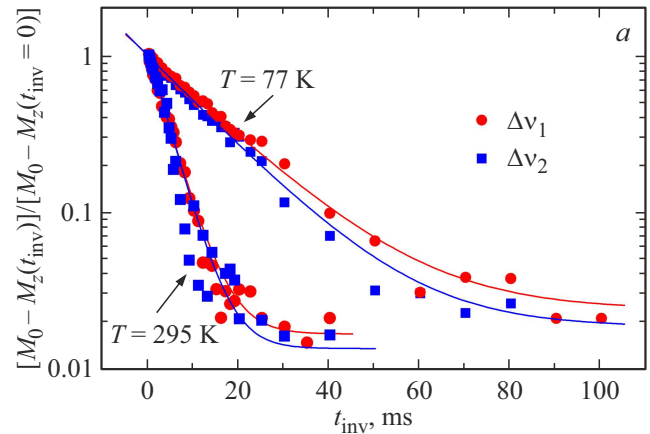
В спектре ЯМР на ядрах <sup>57</sup>Fe можно выделить три подспектра (назовем их А, В и С) в областях частот  $\Delta\nu_1 = 40-50 \text{ MHz}$ ,  $\Delta\nu_2 = 35-38 \text{ MHz}$  и  $\Delta\nu_3 = 31-34 \text{ MHz}$ . Спектры ЯМР в диапазонах  $\Delta\nu_1$  и  $\Delta\nu_2$  удается смоделировать только с помощью трех и двух линий соответственно. Используя гиромагнитное отношение железа  $^{57}\gamma/2\pi = 1.378 \text{ MHz/T}$ , были рассчитаны локальные магнитные поля  $H_{\text{loc},i} = \nu_i/^{57}\gamma$  в месте расположения ядер <sup>57</sup>Fe, соответствующих различным частотным диапазонам спектра ЯМР. Здесь  $\nu_i$  — резонансные частоты линий ЯМР (см. рис. 2). Значения этих полей представлены в таблице.

На рис. 3 представлены зависимости амплитуды спинового эха  $M(2t_{\text{del}})$  от удвоенной задержки

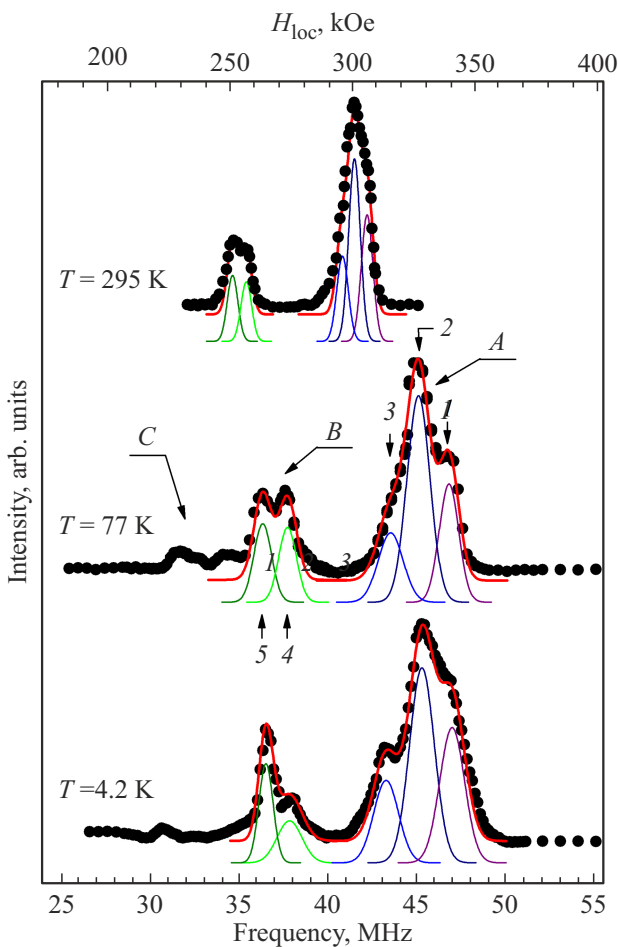
Времена спин-спиновой  $T_2$  и спин-решеточной  $T_1$  релаксаций и значения локальных магнитных полей в месте расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$ , соответствующих различным частотным диапазонам спектра ЯМР и температурам

$T$ , К	$T_1$ , ms		$T_2$ , ms		$H_{\text{loc}}(\Delta\nu_1)$ , kOe			$H_{\text{loc}}(\Delta\nu_2)$ , kOe		$H_{\text{loc}}(\Delta\nu_3)$ , kOe
	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	1	2	3	4	5	
4.2	5.6	5.3	0.165	0.155	341.2	328.9	314.3	274.7	265.1	223.8
77	16.1	14.9	8.38	8.36	339.8	327.3	316.0	273.7	263.6	230.8
295	4.4	4.2	0.520	0.460	306.3	301.1	296.2	257.1	251.2	—

между импульсами  $t_{\text{del}}$  и значения  $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}}))/(M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$  от  $t_{\text{inv}}$  на двух участках спектра ЯМР ядер  $^{57}\text{Fe}$  при температурах 295 и 77 К. Из рисунка видно, что как спад амплитуды  $M(2t_{\text{del}})$ , так и значения  $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}}))/(M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$ , измеренные в частотных областях  $\Delta\nu_1$  и  $\Delta\nu_2$  при одной и той же температуре, достаточно близки между собой. Как известно, скорость спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  пропорциональна квадрату поперечной компоненты  $H_{\text{loc}}^{\perp}$



**Рис. 3.** Данные измерений времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  на разных участках спектра ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  при температурах  $T = 295\text{ K}$  и  $T = 77\text{ K}$  в  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . *a*) Величина  $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}}))/(M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$  в зависимости от задержки между импульсами  $t_{\text{inv}}$ . Сплошные кривые — аппроксимация данных выражением (2). *b*) Зависимость амплитуды спинового эха  $M(2t_{\text{del}})$  от удвоенной задержки между импульсами  $t_{\text{del}}$  в импульсной последовательности спинового эха. Сплошные кривые — аппроксимация данных выражением (1).



**Рис. 2.** Спектры ЯМР на ядре  $^{57}\text{Fe}$  при трех температурах 4.2, 77, 295 К в нулевом внешнем магнитном поле. Сплошная красная линия — результат моделирования данных тремя линиями.

локального магнитного поля на ядре [20,21]. Тогда примерное равенство  $H_{\text{loc}}^{\perp}$  для ядер в позициях А и В, но различие значений их  $H_{\text{loc}}^z$  может свидетельствовать о небольшой анизотропии этих полей на ядрах железа как минимум на одной из позиций.

В результате обработки зависимостей  $M(2t_{\text{del}})$  и  $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}}))/(M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$  функциями (1) и (2) были определены времена спин-спиновой  $T_2$  и спин-решеточной  $T_1$  релаксации. Полученные данные представлены в таблице. По трем температурным точкам можно сказать, что зависимости релаксации носят немонотонный характер и требуют дальнейших систематических измерений на промежуточных температурах.

Для оценки магнитного момента ионов железа, соответствующих высокочастотной линии ЯМР ( $\Delta\nu_1$ ), было взято значение локального поля  $H_{\text{loc}} = 301.1(4)$  кОе, соответствующее линии 2 при комнатной температуре. Используя простое соотношение между локальным магнитным полем на ядре  $H_{\text{loc}}$  и магнитным моментом иона  $\mu$ ,  $H_{\text{loc}} = A\mu$ , где  $A = -125 \text{ кОе}/\mu_{\text{B}}$  известная константа сверхтонкого взаимодействия  $3d$ -электронов [26], получим  $\mu \approx 2.38 \mu_{\text{B}}$ . Данная величина хорошо согласуется с результатами работ [1,2,27–30], где  $\mu \approx 2.03–2.5 \mu_{\text{B}}$ . Малое значение магнитного момента  $\mu$  и отсутствие в соединении ионов железа в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  свидетельствует о том, что пирротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  не описывается простой ионной моделью, предполагающей существование хорошо локализованных  $3d$ -электронов и, соответственно, локализованных магнитных моментов [1]. Согласно [31] существует критическое значение расстояния катион-катион, ниже которого происходит перекрытие  $3d$ -орбиталей атомов железа и частичная делокализация  $3d$ -электронов. Для системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  это критическое значение составляет  $3 \text{ \AA}$  и такие малые длины связи Fe-Fe в пирротине  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  имеются (см. [1], например). Существование таких связей, возможно, повышает устойчивость ионной модели  $\text{Fe}_7^{2,29+}\text{S}_8^{2-}$  [32].

Наличие трех различных частотных диапазонов  $\Delta\nu_1$ ,  $\Delta\nu_2$  и  $\Delta\nu_3$ , в которых наблюдается ЯМР-сигнал от  $^{57}\text{Fe}$ , свидетельствует о присутствии в  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  как минимум трех существенно магнитно неэквивалентных ионов Fe. В работах по мёссбауэровской спектроскопии [9–11] также использовалось разложение с несколькими значениями сверхтонких полей. Авторы связывают эти поля с кристаллографической неэквивалентностью ионов железа и количеством вакансий вблизи них. Теоретические и экспериментальные исследования соединения FeS [31,33] показывают, что магнитная связь между ионами железа, лежащими в одной и той же магнитной плоскости, намного слабее межплоскостных связей. Более того, на ионах, имеющих более чем наполовину заполненную  $d$ -оболочку, межплоскостное катион-анион-катионное суперобменное взаимодействие преобладает над катион-катионными взаимодействиями [31]. В работе [11] предложили грубую модель магнитных взаимодействий, в которой пренебрегли всеми внутривещными катион-катионными взаимодействиями, а все преобладающие межплоскостные суперобменные связи Fe-S-Fe рассматривали одинаковыми.

Рассмотрим качественно упорядочения вакансий в сверхструктуре  $4C$ -типа, показанной на рис. 1. Такая структура подразумевает последовательное чередование

слоев железа без вакансий и с упорядоченными определенным образом вакансиями. В слоях, где присутствуют упорядоченные вакансии, каждый ион железа в ближайшем окружении имеет две вакансии в „своей“ плоскости и не имеет ни одной в двух соседних (соседние верхний и нижний слои не имеют вакансий, см. рис. 1). Кроме того, в слоях с вакансиями имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции железа  $A_1$  и  $A_2$  (рис. 1, *b*). Их неэквивалентность обусловлена разной степенью искаженности октаэдров из атомов серы, окружающих ионы железа в позициях  $A_1$  и  $A_2$ , а также длиной связей Fe-Fe. Наличие таких искаженных октаэдров  $\text{FeS}_6$  отмечалось в ряде исследований  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  различными методами [2,9–11,32]. Каждый ион Fe, занимающий позицию  $A_1$  или  $A_2$ , взаимодействует с семью ионами Fe в соседнем слое посредством девяти суперобменных связей: трех с ближайшим ионом Fe и шести с ионами железа, гексагонально расположенными вокруг этого ближайшего иона. При этом вакансии не оказывают влияния на железо в позициях  $A_1$  и  $A_2$ , поскольку все внутривещные взаимодействия столь малы, что ими можно пренебречь [32]. Это подтверждается также мёссбауэровскими исследованиями [7,9–11,34], которые показали, что локальные магнитные поля на ядрах Fe в позициях  $A_1$  и  $A_2$  в  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  и в троилите FeS, где вакансии полностью отсутствуют, равны ( $H_{\text{loc}} \approx 300 \text{ кОе}$ ). Неэквивалентность линий, соответствующих позициям  $A_1$  или  $A_2$  в мёссбауэровских спектрах, наиболее явно проявляются при низких температурах в связи с разным температурным поведением сверхтонких полей у каждой из позиций. Такое же значение  $H_{\text{loc}} \approx 300 \text{ кОе}$  было получено нами для железа, резонирующего в частотном диапазоне  $\Delta\nu_1$ . Это позволяет отнести ЯМР спектр на этих частотах к позициям железа  $A_1$  и  $A_2$ . Разделение же спектра ЯМР в области частот  $\Delta\nu_1$  на три линии можно связать в первую очередь с позициями  $A_1$  и  $A_2$ , происхождение третьей линии пока остается невыясненным. Тем не менее существование дополнительных линий в спектрах может являться следствием структурно неоднородного состояния поликристаллического образца  $\text{Fe}_{7\pm\delta}\text{S}_8$ . Надо отметить, что в первой ЯМР-работе на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  [13] в  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  наблюдали только одну асимметричную линию. Причина этой асимметрии авторами никак не анализировалась.

Рассмотрим теперь ионы железа, находящиеся в плоскостях, где вакансий нет: позиции  $B$  и  $C$  [11]. Позиции  $B$  железа имеют в ближнем окружении в соседних слоях по две вакансии, „диагонально“ расположенных вдоль направлений  $[1, 1, 0]$  в верхнем и вдоль  $[1, -1, 0]$  нижнем слоях. Позиции  $C$  железа имеют такие же, как и позиции  $B$ , две диагональные вакансии в одном соседнем слое, но только одну вакансию, расположенную непосредственно над (под) позицией  $C$ , в другом соседнем слое. Из-за наличия вакансий ионы железа на позициях  $B$  связаны с ионами Fe в двух соседних плоскостях четырнадцатью из восемнадцати возможных связей Fe-S-Fe, а ионы на позициях  $C$  тринадцатью такими связями. Поэтому для этих ионов стоит ожидать

меньших значений сверхтонких полей в сравнении со значениями для подспектра А. Следовательно, и более низких резонансных частот. Поэтому подспектры В и С в области частот  $\Delta\nu_2$  и  $\Delta\nu_3$  можно связать с ядрами железа в позициях В и С соответственно. Обращает на себя внимание некоторое несоответствие относительных интенсивностей линий А, В и С. Суммарное число ядер в позициях В и С в 1.14 раз больше, чем в позициях А, а суммарная интенсивность линий В и С меньше интенсивности линии А. Кроме того, интенсивности линий В и С должны быть сравнимы по величине, поскольку количество позиций В и С одинаково. Экспериментально, однако, этого не наблюдается. Дело тут возможно в том, что интенсивность спектра ЯМР сильно зависит от множества экспериментальных деталей измерений спектров. Например, чувствительность нашей аппаратуры значительно падает в области низких частот, в которой как раз и наблюдается ЯМР от ядер железа в позициях В и особенно С. Кроме того, от частоты, как правило, зависят как добротность колебательного контура  $Q$ , так и коэффициент усиления  $\eta$ , которые оказывают сильное влияние на интенсивность ЯМР-сигнала. Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот могут возникать достаточно значительные расхождения между ожидаемыми и реальными интенсивностями линий ЯМР.

Таким образом, спектры  $^{57}\text{Fe}$  в халькогениде  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  могут быть интерпретированы, хотя бы качественно, в модели сверхструктуры 4С-типа. По крайней мере, с уверенностью можно утверждать, что вакансии в  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  распределены не статистически равномерно, а упорядоченно. Наши результаты по локальным магнитным полям (см. таблицу) хорошо согласуются с данными исследований, выполненных с помощью мёсбауэровской спектроскопии [7,11,34]. Для более точной идентификации линий, соответствующих различным ближайшим окружениям ионов железа, требуются дополнительные составы и систематические исследования методом ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , как это было сделано, например, в работе [35].

Данное исследование также позволяет в дальнейшем оптимизировать технологию регистрации материалов, содержащих  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , поскольку метод ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  может быть соответствующим образом адаптирован для обнаружения и отбора фрагментов руды, содержащих пирротин. Так, например, для увеличения сигнала, может быть рассмотрена регистрация ЯМР-сигналов с использованием импульсных последовательностей Карра–Парселла или Карра–Парселла–Мейбума–Гилла [36–38]. Использование данных последовательностей значительно сократит время накопления сигнала на пиковой резонансной частоте 42 МГц.

#### 4. Заключение

Выполнено ЯМР-исследование слоистого халькогенида  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (пирротин) в магнитоупорядоченном состоянии

в нулевом внешнем магнитном поле при использовании в качестве ЯМР-зондов ядер  $^{57}\text{Fe}$ . Спектр ЯМР на ядре  $^{57}\text{Fe}$  представляет собой линию сложной формы с несколькими максимумами в диапазоне частот  $\Delta\nu = 30\text{--}50$  МГц. Определены скорости спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядерных магнитных моментов  $^{57}\text{Fe}$  на разных частотных участках спектра при различных температурах. Анализ спектров ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  показал наличие нескольких магнитно-неэквивалентных позиций ионов железа, отличающихся количеством и расположением вакансий вблизи них. Измерены локальные магнитные поля на ядрах железа и оценен магнитный момент на ионах Fe. Обнаружены свидетельства формирования в  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  сверхструктуры вакансий 4С-типа.

Полученные в настоящей работе параметры релаксации ядерных магнитных моментов железа позволяют расширить использование ЯМР-спектроскопии в горнодобывающей промышленности, например, для обнаружения, разделения и отбора в реальном времени фрагментов руды, содержащих пирротин ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ). В частности, ЯМР можно использовать при добыче железоникелевого колчедана, руда которого содержит также и пирротин. Использование последовательностей Карра–Парселла или усовершенствованной ее версии Карра–Парселла–Мейбума–Гилла [36–38] значительно сократит время накопления сигнала ЯМР.

#### Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ и „Отдел криогенных технологий“ ИФМ УрО РАН.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00220).

#### Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликтов интересов.

#### Список литературы

- [1] H. Wang, I. Salveson. *Phase Transitions* **78**, 547 (2005).
- [2] A.V. Powell, P. Vaqueiro, K.S. Knight, L.C. Chapon, R.D. Sánchez. *Phys. Rev. B* **70**, 014415 (2004).
- [3] W. O'Reilly, V. Hoffmann, A.C. Chouker, H. C. Soffel, A. Menyeh. *Geophys. J. Int.* **142**, 669 (2000).
- [4] F. Li, H.F. Franzen, M.J. Kramer. *J. Solid State Chem.* **124**, 264 (1996).
- [5] N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, A.S. Volegov. D.A. Shishkin. *Physica B: Condens. Matter* **449**, 229 (2014).



- [6] N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.F. Gubkin, A.S. Volegov, D.A. Shishkin, L. Keller, D. Sheptyakov, E.A. Sherstobitova. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 286003 (2015).
- [7] T. Ericsson, Ö. Amcoff, P. Nordblad. *Hyperfine Interact.* **90**, 515 (1994).
- [8] P. Terzieff. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 305 (1982).
- [9] J.R. Gosselin, M.G. Townsend, R.J. Tremblay, A.H. Webster. *Mater. Res. Bull.* **10**, 41 (1975).
- [10] D.J. Vaughan, M.S. Ridout. *Solid State Commun.* **8**, 2165 (1970).
- [11] L.M. Levinson, D. Treves. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 2227 (1968).
- [12] T.J. Bastow, A. Trinchi. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **35**, 25 (2008).
- [13] T.J. Bastow, A.J. Hill. *J. Magn. Magn. Mater.* **447**, 58 (2018).
- [14] J.A. Lehmann-Horn, D.G. Miljak, L.A. O'Dell, R. Yong, T.J. Bastow. *Geophys. Res. Lett.* **41**, 6765 (2014).
- [15] T.J. Bastow, A. Trinchi, M.R. Hill, R. Harris, T.H. Muster. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 2677 (2009).
- [16] D.F. Akramov, N.V. Selezneva, P.N.G. Ibrahim, V.V. Maikov, E.M. Sherokalova, D.K. Kuznetsov, N.V. Baranov. *Phys. Met. Metallogr.* **123**, 282 (2022).
- [17] N. Selezneva, P. Ibrahim, N.M. Toporova, E.M. Sherokalova, N. Baranov. *Acta Phys. Pol. A* **133**, 450 (2018).
- [18] D. Koulialias, B. Lesniak, M. Schwotzer, P.G. Weidler, J.F. Löffler, A.U. Gehring. *Geochem. Geophys. Geosystems* **20**, 5216 (2019).
- [19] А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ф. Садыков, А.Г. Смольников, Ю.В. Пискунов, К.Н. Михалев. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018663091. Simul 2018, Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
- [20] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Science & Business Media, (1996). 658 p.
- [21] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, (1961). 599 p.
- [22] A.M. Portis, A.C. Gossard. *J. Appl. Phys.* **31**, S205 (1960).
- [23] В.В. Оглобличев, В.И. Изюров, Ю.В. Пискунов, А.Г. Смольников, А.Ф. Садыков, С.А. Чупраков, С.С. Дубинин, С.В. Наумов, А.П. Носов. Письма в ЖЭТФ **114**, 24 (2021) [V.V. Ogloblichev, V.I. Izyurov, Y.V. Piskunov, A.G. Smol'nikov, A.F. Sadykov, S.A. Chuprakov, S.S. Dubinin, S.V. Naumov, A.P. Nosov. *JETP Letters* **114**, 29 (2021)].
- [24] I. Letard, P. Sainctavit, C. Deudon. *Phys. Chem. Miner.* **34**, 113 (2007).
- [25] V.N. Antonov, L.V. Bekenov, A.P. Shpak, L.P. Germash, A.N. Yaresko, O. Jepsen. *J. Appl. Phys.* **106**, 123907 (2009).
- [26] A.J. Freeman, R.R. Frankel. *Hyperfine Interactions*. Academic Press, New York and London (1967). 758 p.
- [27] C. Haines, S. Dutton, M. Volk, M. Carpenter. *J. Phys. Condens. Matter* **32**, 405401 (2020).
- [28] E.J. Schwarz. *J. Geomag. Geoelec.* **20**, 67 (1968).
- [29] R. Benoit. *J. Chim. Phys.* **52**, 119–132 (1955).
- [30] M. Bin, R. Pauthenet. *J. Appl. Phys.* **34**, 1161 (1963).
- [31] J.B. Goodenough. *J. Appl. Phys.* **33**, 1197 (1962).
- [32] M. Tokonami, K. Nishiguchi, N. Morimoto. *Am. Mineral.* **57**, 1066 (1972).
- [33] E. Hirahara, M. Murakami. *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 281 (1958).
- [34] C. Jeandey, J.L. Oddou, J.L. Mattei, G. Fillion. *Solid State Commun.* **78**, 195 (1991).
- [35] O. Kruse. *Am. Mineral.* **75**, 755 (1990).
- [36] Т. Фаррар, Э. Беккер. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. Пер. с англ. Б.А. Квасова; под ред. Э.И. Федина. Мир, М. (1973). 164 с.
- [37] H.Y. Carr, E.M. Purcell. *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
- [38] S. Meiboom, D. Gill. *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688 (1958).

Редактор Ю.Э. Кумаев