

УДК 548.4:537.226 + 537.311.33:541.5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Б. БЛАНКОВА, Л. В. ПЛЕЩЕВА, Р. П. АРСЕВАТКИНА, Б. И. БОРТНИК

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ
И КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНОЙ
ВОСПРИИМЧИВОСТИ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ, ЛЕГИРОВАННОГО
КИСЛОРОДОМ ИЛИ СЕЛЕНОМ**

(Представлено академиком С. В. Вонсовским 16 VII 1971)

Сульфид никеля — один из многочисленных представителей большого класса фаз переменного состава со структурой типа NiAs (пространственная группа D_{6h}^{4-}). Как и для большинства фаз этого типа, для него характерно наличие значительной области гомогенности, которая в данном случае простирается на диаграмме Ni—S вправо от эквимолярного состава. Рядом авторов было показано, что отклонение от стехиометрического состава осуществляется за счет образования вакансий в катионной подрешетке соединения ($^{2-4}$), поэтому формулу сульфида никеля следует писать в виде $Ni_{1-x}S$.

Как и в других соединениях никельарсенидного типа, в сульфиде никеля проявляется сложный характер химического взаимодействия, а именно силы связи ионно-ковалентного или ионно-ковалентно-металлического типа. Спарксом и Комото (⁵) установлено, что в процессе охлаждения сульфида при некоторой температуре T_N имеет место фазовый переход металл — полупроводник и одновременно — антиферромагнитное упорядочение. Температура понижается от 264 до 77° K при изменении концентрации вакансий от 0 до 3 ат.%. Известно, что характер распределения вакансий в решетке фаз со структурой типа NiAs зависит и от состава соединения и от концентрации самих вакансий. Это распределение может быть или вполне хаотичным, или с преимущественной концентрацией вакансий в средней плоскости элементарной ячейки, или же упорядоченным (с образованием сверхструктуры). Насколько нам известно, в литературе нет данных о каких-либо проявлениях упорядочения вакансий в моносульфиде никеля. Однако не исключено, что при введении в решетку сульфида некоторых примесей концентрация вакансий и характер их распределения могут существенно изменяться. В частности, к изменению концентрации вакансий по сравнению с их концентрацией в исходном сульфиде может привести легирование сульфида металлоидами, более или, наоборот, менее электроотрицательными, чем сера (см., например, (⁶)).

Ясно, что как изменение концентрации и распределения вакансий, так и характер их взаимодействия с примесями может существенно сказаться на различных физических свойствах сульфида. В связи с этим нами было предпринято исследование некоторых кристаллохимических особенностей, а также концентрационной зависимости магнитной восприимчивости сульфида никеля, легированного кислородом или селеном, при разной концентрации вакансий в исходном сульфиде. Кислород является элементом более электроотрицательным, чем сера, и поэтому, исходя из условия электронейтральности решетки, следовало ожидать, что при частичном замещении серы кислородом концентрация вакансий в исходном сульфиде должна понизиться. Наоборот, замещение серы селеном, элементом менее электроотрицательным, должно приводить к увеличению концентрации вакансий в исходном сульфиде.

Методика эксперимента. Для приготовления образцов использовались следующие материалы: никель карбонильный, элементарные сера и селен марки о.ч.; закись никеля — чистая для радиоэлектроники. Образцы готовились путем спекания соответствующих компонентов в заданном процентном отношении в эвакуированных до давления $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ мм рт. ст. ампулах из стекла пирекс. Отжиг образцов и их последующая гомогенизация проводилась при 600°C . После гомогенизации ампулы с образцами быстро охлаждались на воздухе.

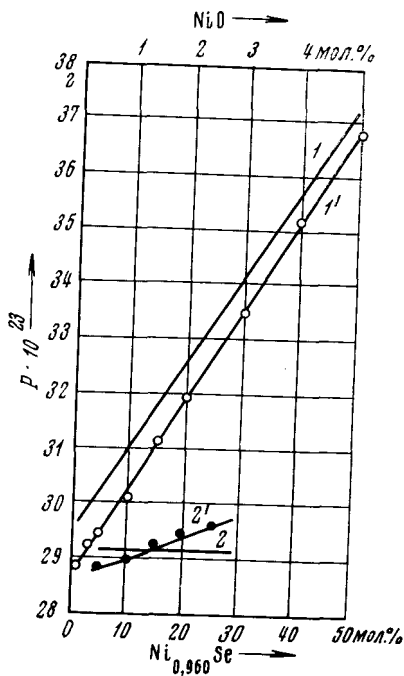
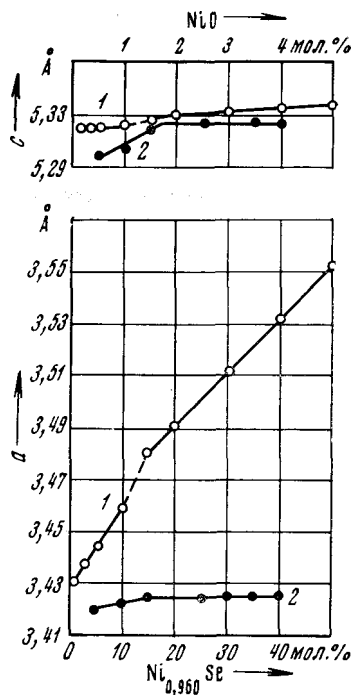


Рис. 1. Зависимость параметров a и c элементарной ячейки от концентрации легирующих элементов: 1 — селена, 2 — кислорода. Состав исходного сульфида — $\text{Ni}_{0,960}\text{S}$

Рис. 2. Зависимость экспериментального и вычисленного веса элементарной ячейки от концентрации легирующих элементов. 1 — $\text{Ni}_{0,960}\text{S}$, легированный $\text{Ni}_{0,960}\text{Se}$; 2 — $\text{Ni}_{0,950}\text{S}$, легированный NiO

Методика исследования. Все образцы подвергали тщательному рентгенографическому исследованию: проводили анализ их фазового состава; строились штрих-диаграммы, которые затем сопоставляли с диаграммами Фривеля — Ринна для структур типа NiAs . Для анализа интенсивности дифракционных линий и прецизионного определения параметров элементарной ячейки использовали рентгеновский дифрактометр УРС-50ИМ. (Погрешность в определении параметра a составляла $\pm 0,002 \text{ \AA}$, $c \pm 0,005 \text{ \AA}$.)

Удельный вес полученных препаратов определяли методом гидростатического взвешивания с точностью до $0,01 \text{ г/см}^3$.

Удельную магнитную восприимчивость образцов измеряли по методу Фарадея с точностью до $5 \cdot 10^{-8}$ ед. CGSM/г.

Анализ экспериментальных результатов. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки была исследована для следующих квазибинарных систем: 1) $(\text{Ni}_{0,550}\text{S}) - (\text{NiO})$; $(\text{Ni}_{0,960}\text{S}) - \text{NiO}$; $(\text{Ni}_{0,976}\text{S}) - \text{NiO}$; $(\text{Ni}_{0,985}\text{S}) - (\text{NiO})$; 2) $(\text{Ni}_{0,960}\text{S}) - \text{Se}$; $(\text{Ni}_{0,980}\text{S}) - \text{Se}$; $(\text{Ni}_{0,985}\text{S}) - \text{Se}$; $(\text{Ni}_{0,090}\text{S}) - \text{Se}$.

На рис. 1 приведены для примера типичные графики зависимости параметров от состава для одной серии образцов, легированных селе-

ном (1), и для одной серии образцов, легированных кислородом (2) (состав исходного сульфида в обоих случаях — $\text{Ni}_{0,96}\text{S}$).

Нами установлено, что растворимость селена в сульфиде никеля разных исходных составов является неограниченной. Это согласуется с результатами работы (7), в которой исследовалась зависимость параметров от концентрации селена для сульфида одного состава $\text{Ni}_{0,98}\text{S}$. На кривых 1 виден небольшой скачок в изменении параметров a и c в интервале концентраций селена от 10 до 15 ат.%. При более высоких концентрациях селена изменяются тангенсы

угла наклона прямолинейных участков. Ход зависимости параметров от концентрации растворенного селена для сульфидов других исходных составов аналогичен, но критическая концентрация селена, которой соответствует изменение в ходе параметра, для них различна (она увеличивается от 10—15 до 15—20 ат.% при уменьшении концентрации вакансий в исходном сульфиде от 1 до 4 ат.%); меняется также и соотношение тангенсов углов наклона прямолинейных участков кривой. Анализ относительной интенсивности дифракционных максимумов

показал, что при переходе через критическую концентрацию селена в твердом растворе происходит изменение относительной интенсивности $I_{101}:I_{002}$ двух соседних максимумов (101) и (002). Например, для случая исходного сульфида состава $\text{Ni}_{0,960}\text{S}$ $I_{101}:I_{002}$ изменяется от 4:5 до 5:3. Значительное ослабление интенсивности рефлекса (002) может быть результатом перегруппировки вакансий и увеличения их концентрации в средней плоскости элементарной ячейки.

Растворимость кислорода (точнее, закиси никеля) в сульфиде, как и следовало ожидать, оказалась ограниченной. При этом предел растворимости NiO в Ni_{1-x}S увеличивается с ростом концентрации вакансий в исходном сульфиде (от 1—1,5 мол. % в $\text{Ni}_{0,985}\text{S}$ до 2,5—3 мол. % в $\text{Ni}_{0,950}\text{S}$).

На рис. 2 представлена зависимость веса элементарной ячейки Ni_{1-x}S от концентрации легирующих добавок. Экспериментальные значения веса определялись по экспериментальным значениям параметров решетки и удельного веса образцов (1 и 2). Для сравнения приведены зависимости веса элементарной ячейки от состава, вычисленные по заданному составу образцов без учета изменения концентрации вакансий при растворении селена или кислорода (1 и 2 соответственно). Разница между экспериментальными и вычисленными значениями веса является, таким образом, характеристикой изменения концентрации дефектов в сульфиде при образовании твердых растворов. Из сопоставления этих данных следует, что концентрация вакансий в сульфиде, легированном кислородом, значительно уменьшается с ростом концентрации кислорода в растворе, в то время как растворение селена приводит, наоборот, к возрастанию концентрации вакансий. Величины этих изменений оказались различными для сульфидов разного исходного состава. Эти результаты согласуются с предположениями, сделанными выше.

На рис. 3 приведены графики зависимости удельной магнитной восприимчивости сульфидов различного исходного состава от концентрации

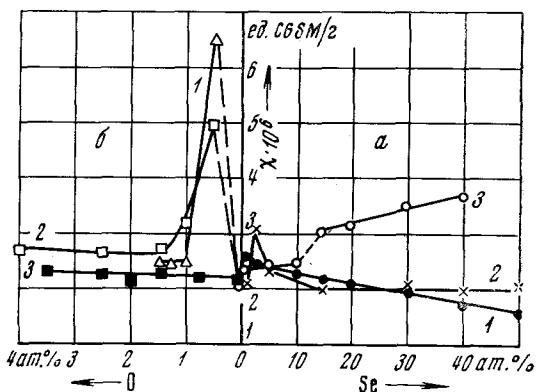


Рис. 3. Зависимость удельной магнитной восприимчивости сульфида никеля от концентрации легирующих элементов при различных исходных концентрациях сульфида. a — селен в $\text{Ni}_{0,990}\text{S}$ (1), в $\text{Ni}_{0,980}\text{S}$ (2), в $\text{Ni}_{0,960}\text{S}$ (3), b — кислород в $\text{Ni}_{0,985}\text{S}$ (1), в $\text{Ni}_{0,960}\text{S}$ (2), в механической смеси $\text{Ni}_{0,950}\text{S} + \text{NiO}$ (3)

растворенного селена (а) и от концентрации растворенного кислорода (б). Прежде всего следует отметить, что с изменением состава исходного сульфида ход концентрационной зависимости существенно изменяется. Особенно резкое изменение наблюдается для сульфида, легированного селеном (а). Если при сравнительно небольших концентрациях вакансий в исходном сульфиде $\text{Ni}_{0,990}\text{S}$ восприимчивость после небольшого увеличения затем монотонно убывает (рис. 3а, 1), то при большой концентрации вакансий ($\text{Ni}_{0,990}\text{S}$) наблюдается рост магнитной восприимчивости во всей исследованной области твердых растворов. Скачок в величине χ в интервале 10—15 ат. % соответствует изменению в ходе концентрационной зависимости параметров решетки и, по-видимому, связан с перераспределением вакансий в кристаллической решетке. Для сульфида промежуточного состава ход магнитной восприимчивости более сложен (2).

Для случая сульфида, легированного кислородом (рис. 3б), в ходе кривых зависимости восприимчивости от концентрации кислорода при различных исходных концентрациях вакансий есть общие черты. Во всех случаях восприимчивость возрастает при наименьшей заданной концентрации кислорода, а затем монотонно уменьшается, вплоть до границы области гомогенности, которая на этих графиках выявляется более резко, чем на графиках зависимости параметров от состава. Линейное возрастание χ при больших молярных концентрациях NiO соответствует двухфазным областям $\text{Ni}_{1-x}\text{S} + \text{NiO}$ (для сравнения в том же рисунке приведена прямая 3, полученная для двухфазной механической смеси $\text{Ni}_{0,950}\text{S} + \text{NiO}$). Из сравнения кривых 1 и 2 рис. 3а следует, что наибольшее значение χ , соответствующее наименьшей заданной концентрации кислорода (0,005 ат. %), уменьшается с увеличением концентрации вакансий в исходном сульфиде. Причина возрастания восприимчивости в парамагнитной области при малых концентрациях кислорода пока неясна. По-видимому, здесь могут сказываться кооперативные эффекты в системе коллективизированных электронов или образование спиновых супермолекул, аналогичное обнаруженному в смешанных халькогенидах европия (8). Следует отметить, что проведенное нами исследование зависимости χ от концентрации вакансий в нелегированном сульфиде обнаружило лишь слабое изменение восприимчивости, которое значительно меньше, чем величины изменения, наблюдаемые для легированных сульфидов. При анализе факторов, определяющих характер зависимости восприимчивости от содержания кислорода в сульфиде, следует учесть и возможность изменения концентрации электронных дефектов, локализованных на ионах никеля, связанную с условием сохранения электронейтральности решетки и возможность образования более или менее устойчивых комплексов из вакансий и примесных атомов.

Для выяснения природы обнаруженных нами закономерностей в концентрационной зависимости магнитной восприимчивости необходимы дальнейшие исследования. В настоящее время нами проводится изучение температурной зависимости восприимчивости для сульфидов разного состава, а также концентрационной и температурной зависимости электропроводности. Планируется нейтронографическое исследование магнитной структуры, а также ряда других физических свойств соединений в зависимости от состава.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило
10 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Хансен, М. Андерко, Структуры двойных сплавов, 2, М., 1962.
- ² G. Hägg, Zs. Jhs. Chem., B22, 3, 444 (1933). ³ Е. С. Макаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 114. ⁴ P. Ehrlich, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 260, 1—3; 19 (1949).
- ⁵ J. Sparks, T. Komoto, Rev. Mod. Phys., 40, 4, 752 (1968). ⁶ К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, 1, М., 1962. ⁷ J. V. Cordonnier, J. Rey, M. Lafitte, C. R., C271, 4, 53 (1970). ⁸ T. Kasuya, A. Yanase, Rev. Mod. Phys., 40, 4, 684 (1968).