

University of Groningen

## A Mössbauer study in the troilite-pyrrhotite system

Thiel, Roger Coleman

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1969

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Thiel, R. C. (1969). A Mössbauer study in the troilite-pyrrhotite system. Groningen: s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## samenvatting

In dit proefschrift wordt het onderzoek beschreven van een aantal verbindingen in het ijzermonosulfide-systeem, welke in samenstelling variëren van troiliet ( $\text{FeS}$ ) tot pyrrhotien ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ). Vooral de temperatuurafhankelijkheid van enkele in het Mössbauereffect tot uiting komende eigenschappen werd zorgvuldig bestudeerd, waarbij speciaal aandacht werd besteed aan de kristallografische fase-overgang in het troiliet bij  $400^\circ\text{K}$ , aan de verdeling van lege roosterplaatsen en aan de ordening van ferro- en ferri-ionen in het pyrrhotien. De methode om deze ijzersulfiden synthetisch te bereiden werd belangrijk verbeterd waardoor eventuele verontreiniging met zuurstof tot een minimum kon worden teruggebracht.

In het gebied van het bijna-stoeciometrisch samengestelde  $\text{FeS}$  kon ondubbelzinnig worden bewezen, dat de Morin-overgang uitsluitend samengaat met de fase  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ , terwijl verder kon worden geconstateerd dat de Néel- en Morin-overgangen gepaard moeten gaan met een verandering van de magnetische ruimtegroep. Ook het bestaan van een ijzerrijk monosulfide met interstitiële ijzerionen kon plausibel worden gemaakt, terwijl interstitiële ionen in zwavelrijk  $\text{FeS}$  niet werden waargenomen. De richtingen van de spins zowel in de  $\text{R}\bar{3}\text{m}$  als in de  $\text{P}\bar{6}2\text{c}$  fase werden uit de gecombineerde quadrupool- en hyperfijn-splitsingen afgeleid, waarbij op een mogelijk gebrek aan overeenstemming met vroeger aangenomen richtingen werd gewezen. Verder zijn de baan-grondtoestanden van de ferro-ionen in hun kristallijne omgeving bepaald met behulp van de temperatuurafhankelijkheid der quadrupoolsplitsing en de berekende roosterbijdrage tot de elektrische veldgradiënt-tensor.

In het gebied van de gatenordening werden metingen uitgevoerd bij de gewone monokliene superstructuurfase van pyrrhotien, waarbij zowel de twee verschillende hexagonale superstructuurfasen als een mengsel ervan in het onderzoek werden betrokken. Alleen bij de zuiver monokliene structuur, waarvan de ruimtgroep precies bekend is, was een volledige analyse mogelijk. De resultaten hiervan bleken goed overeen te stemmen met de theoretische verwachtingen. Uit de verkregen uitkomsten kon de spinrichting bij kamertemperatuur worden afgeleid. Deze bleek echter niet te kloppen met de richting welke werd bepaald met behulp van minder directe methoden zoals metingen van de magnetisatie. In de helling van de kromme die het verband aangeeft tussen de magnetische hyperfijnsplitsing en de temperatuur werd een sprongsgewijze verandering waargenomen bij ongeveer  $270^{\circ}\text{K}$ . De grondtoestanden van de ionen op de verschillende ijzerplaatsen in pyrrhotien zijn met behulp van de quadrupoolsplitsingen en de berekende roosterbijdrage tot de elektrische veldgradiënt-tensoren afgeleid en zijn in overeenstemming met de verwachtingen op grond van kristalveldberekeningen. Het vraagstuk van de geordende verdeling der ferro- en ferri-ionen over de beschikbare ijzerplaatsen vond een oplossing doordat slechts één mogelijk "gemiddeld ijzerion" werd waargenomen in de Mössbauer spectra. Voor het anomale gedrag van de spontane magnetisatie in afhankelijkheid van de samenstelling werd een bevredigende verklaring voorgesteld.

Een opmerkelijk resultaat van dit onderzoek is het waarnemen van de gelijktijdige aanwezigheid van twee kristalijne modificaties in het gebied tussen  $200^{\circ}\text{K}$  en de  $\alpha$ -overgang ( $\approx 400^{\circ}\text{K}$ ), welke door het optreden van twee spectra met verschillende hyperfijnsplitsingen, quadrupoolsplitsingen en isomerieverschuivingen wordt gekenmerkt. Bovendien bleken de relatieve intensiteiten van de twee spectra sterk afhankelijk te zijn van de temperatuur en vertoonden ze nauwelijks enige hysteresis. Dit twee-fasengebied schijnt aan de zijde van de lage temperatuur te zijn begrensd door een tot nu toe onbekende overgang, die zich voordoet als een kleine discontinuïteit in de temperatuurafhankelijkheid van de hyperfijnsplitsing. Een mogelijk model voor dit tweefasengebied wordt schetsmatig aangegeven.

## summary

In this thesis, several compounds in the iron monosulfide system - ranging in composition from troilite ( $\text{FeS}$ ) to pyrrhotite ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) - have been studied. Emphasis has been placed on the temperature dependence of the characteristics measured by the Mössbauer effect. In troilite, the crystallographic phase transition near  $400^\circ\text{K}$  was of special interest. In pyrrhotite, the distribution of vacancies and the ordering of ferrous and ferric ions was examined.

The investigation has included the development of an improved method for preparation of samples, which minimizes oxygen impurity.

In the region of nearly stoichiometric  $\text{FeS}$ , we have proven conclusively that the Morin transition is only associated with the  $R\bar{3}m$  phase, it is noted that the Néel and Morin transitions must be accompanied by changes in magnetic space group. The probable existence of iron-rich  $\text{FeS}$ , with interstitial iron, has been made plausible. Interstitials in sulfur-rich  $\text{FeS}$  have not been observed. The spin directions in both the  $R\bar{3}m$  and  $P\bar{6}2c$  phases have been deduced from the combined quadrupole and magnetic hyperfine splittings, possible disagreement with previously assumed directions has been pointed out. Further, the orbital ground state of the ferrous ions in their crystalline surroundings has been determined from the temperature dependence of the quadrupole splitting and the calculated lattice contribution to the electric field gradient tensor.

In the region of vacancy ordering, measurements have been made on the common monoclinic superstructure-phase of pyrrhotite, as well as on two different hexagonal superstructure-phases, and a mixture of these phases.

Only the pure monoclinic structure, for which the crystallographic space group is known, proved amenable to complete analysis, giving results in good agreement with theoretical expectation. From the presented results, the spin direction at room temperature has been deduced. This appears to be in disagreement with the direction derived in a less straightforward manner from magnetization measurements. A break in the slope of the magnetic hyperfine splitting versus temperature curve has been observed at about  $270^{\circ}\text{K}$ . The ionic orbital ground states of the various iron sites in pyrrhotite have been deduced from the quadrupole splitting and the calculated lattice contributions to the electric field gradient tensor, they agree with those predicted from crystal field calculations. The question of the ordering of ferrous and ferric ions on the available iron sites has been resolved by the observation in the Mössbauer spectra of only one possible "average iron ion". An adequate explanation of the anomalous composition-dependence of the spontaneous magnetization has also been proposed.

An important point of this study is the observation of the simultaneous occurrence of two crystallographic phases in the region between  $200^{\circ}\text{K}$  and the  $\alpha$ -transition ( $\sim 400^{\circ}\text{K}$ ). This was seen as the presence of two spectra, with different hyperfine splittings, quadrupole splittings, and isomer shifts. Further, the relative intensities of the two spectra were strongly temperature dependent, exhibiting almost no hysteresis. This two-phase region seems to be bounded at the low temperature end by a hitherto unknown transition, observed as a small discontinuity in the temperature dependence of the hyperfine splitting. A possible model for this two-phase region has also been sketched.