

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА АНОМАЛИЙ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНООКСИДА НИКЕЛЯ

В.Е. Гладков, В.М. Березин, Е.А. Кучумов

Представлены результаты магнетохимического анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости NiO по модели ГДВФ. Предложена кластерная модель структуры NiO. Приведена оценка концентрации обменно-связанных пар ионов с $J > 0$ в составе кластеров.

В ряду антиферромагнетиков из группы *3d*-переходных металлов NiO существенно выделяется по аномалиям парамагнитных свойств. По магнитной структуре он относится к двухподрешеточным коллинеарным антиферромагнетикам и имеет температуру Нееля $T_N = 523$ К. Однако в ходе температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ вместо характерного для антиферромагнетиков острого максимума при температуре Нееля наблюдается сильно размытый максимум, проявляющийся в интервале температур 560–620 К. Сопоставление экспериментальных результатов по исследованию хода температурных зависимостей $\chi(T)$, полученных в наших экспериментах (рис. 1) с данными [1–4] для поли- и монокристаллов NiO показало, что зависимости (в пределах систематических ошибок) имеют сравнимые координаты только в антиферромагнитной области ($T < 523$ К). С повышением температуры измерения ($T > 523$ К) кривые расходятся. Приближение к виду зависимости $\chi(T)$, соответствующей закону Кюри-Вейсса, наблюдали только при температурах выше $T \geq 950$ К. Однако, при этом, постоянные в уравнении C и θ оказываются существенно завышенными. Расчетная величина эффективного числа магнетонов Бора на ион Ni^{2+} колеблется в пределах 4,6–5,1 [1–4], что существенно больше теоретического значения $P = 3,2$, вычисленного по формуле спина с учетом того, что фактор Ландэ $g = 2,3$. Величина отношения между постоянной θ и температурой Нееля определяется в пределах $-5 \leq \theta/T_N \leq -4$, что существенно отличает оксид NiO от родственного ему CoO, для которого данное соотношение равно единице. Указанные аномалии отмечали неоднократно [1–3] и анализировали в [5, 6], однако до настоящего времени они не имеют физического объяснения и количественного обоснования.

Задача настоящей работы – анализ физико-химической природы аномалий в ходе температурной зависимости магнитной восприимчивости NiO при температурах $T > 523$ К.

Переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное при температуре Нееля (фазовый переход второго рода) сопровождается «скачками» в ходе температурной зависимости теплоемкости и других немагнитных свойств NiO. Согласно утвердившимся в справочной литературе [7] данным, в ходе температурной зависимости теплоемкости NiO два «скачка». Один согласуется с точкой Нееля. Физическая природа второго скачка теплоемкости при $T = 563$ К в периодической литературе не обсуждалась. Наличие двух скачков в ходе теплоемкости ограничивающих температурный интервал, где проявляются аномалии парамагнитных свойств позволяет предположить, что при температурах $T \geq 523$ К в кристаллической решетке NiO сохраняются низкоразмерные магнитно упорядоченные состояния с сильными спиновыми корреляциями, образованные из пар ионов никеля, связанных прямым либо косвенным взаимодействием, обеспечивающим сохранение антиферромагнитной либо ферромагнитной ориентации спинов до температуры ($T = 563$ К) второго скачка теплоемкости. При таком предположении величину и ход температурной зависимости можно определить согласно равенству

$$\chi_{\text{экс}} = \chi_T + \Delta\chi \quad (1)$$

где χ_T – магнитная восприимчивость ионов Ni^{2+} в идеальной кристаллической решетке NiO.

Температурный ход зависимости χ_T должен соответствовать закону Кюри–Вейсса для антиферромагнетиков, который с учетом, что экспериментально установленное минимальное число магнетонов Бора на ион Ni^{2+} соответствует интервалу $3,4 \leq P \leq 3,5$ [8] преобразуется к виду

$$\chi_{\text{экс}} = \frac{N_T \mu_B^2 P^2}{3k(T + \theta)} = \frac{4N_T \mu_B^2}{3k(T + \theta)},$$

где N_T – число «свободных» ионов Ni^{2+} . Остальные обозначения здесь и далее общепринятые.

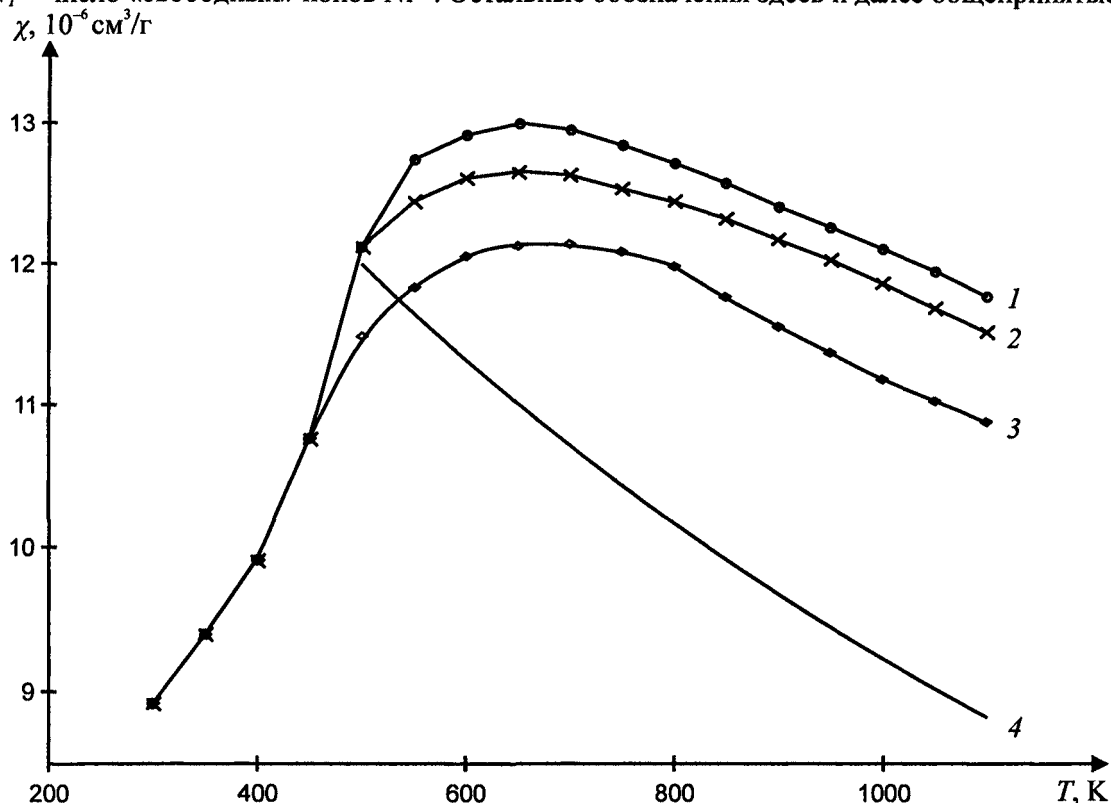


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости образцов NiO, полученных при температурах прокаливания:
1 – 1300 °С, 2 – 1100 °С; 3 – 1000 °С; 4 – теоретическая зависимость

Величину и ход температурной зависимости дополнительного парамагнитного вклада от обменно-связанных ионов никеля можно определить исходя из модели Гейзенберга-Дирака-Ван Флека (ГДВФ) в соответствии со следующей последовательностью расчетов.

Модель ГДВФ базируется на гамильтониане

$$H_{\text{пары}} = -J\overline{S_1 S_2} - 2\mu_B (S'_Z + S''_Z)H, \quad (3)$$

который для случая $S_1 = S_2 = n/2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) сводится к виду

$$E = JS(S+1) - \frac{J}{2}(S')^2 - 2\mu_B S'_Z H, \quad (4)$$

определяющему величину энергии в обменно-связанной паре. С учетом, что параметры $S' = 0, 1, 2, \dots, 2S'$ и $S'_Z = -S', -S'+1, \dots, S'$ имеют набор значений, для расчета суммы состояний (Z), среднего значения суммарной проекции спина ($\overline{S'_Z}$) и намагниченности ($\overline{M_{Z,\text{пар}}}$) использовали следующие равенства

$$Z = \sum_{S'_Z=-S'}^{S'} \sum_{S'=0}^{2S} \exp \frac{-JS(S+1) + \frac{J}{2}S'(S'+1) + 2\mu_B S'_Z H}{kT}, \quad (5)$$

$$\overline{S'_Z} = \frac{\sum_{S'_Z} \sum_{S'} S'_Z \exp \left(-\frac{E}{kT} \right)}{Z}, \quad (6)$$

$$\overline{M_{Z,\text{пар}}} = N_{\text{пар}} \cdot 2\mu_B \cdot \overline{S'_Z}. \quad (7)$$

Для условия $S_1 = S_2 = 1$ равенство (7), с учетом (5) и (6), сводится к виду

$$\overline{M_{Z, \text{пар}}} = 4N_{\text{пар}}\mu_B \frac{\text{sh}\left(\frac{2\mu_B H}{kT}\right)\left(1 + \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)\right) + 2\text{sh}\left(\frac{4\mu_B H}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{J}{kT}\right) + 1 + 2\text{ch}\left(\frac{2\mu_B H}{kT}\right) + \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)\left(1 + 2\text{ch}\left(\frac{2\mu_B H}{kT}\right) + 2\text{ch}\left(\frac{4\mu_B H}{kT}\right)\right)}, \quad (8)$$

из которого для случая слабых полей и высоких температур $\mu_B H/kT \ll 1$ получим выражение для температурной зависимости дополнительного парамагнитного вклада от концентрации обменно-связанных пар $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$.

$$\Delta\chi_{\text{пар}} = \frac{8N_{\text{пар}}\mu_B^2}{kT} \cdot \frac{1 + 5\exp(J/kT)}{3 + 5\exp(2J/kT) + \exp(-J/kT)}, \quad (9)$$

где $N_{\text{пар}}$ - число пар. Поскольку полное число ионов никеля

$$N_{\Sigma} = N_T + 2N_{\text{пар}}, \quad (10)$$

равенство (1), с учетом (2), (9) и (10), сводится к виду

$$\chi_{\text{экс}} = \frac{4N_T\mu_B^2}{k(T + \theta)} - \frac{8N_{\text{пар}}}{kT} \left[\frac{\exp\left(-\frac{J}{kT}\right) - \left(\frac{\theta}{T} - 2\right) - 5\frac{\theta}{T}\exp\left(\frac{2J}{kT}\right)}{\left(1 + \frac{\theta}{T}\right)\left(3 + 5\exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)\right)} \right], \quad (И)$$

физический смысл которого очевиден. Первое слагаемое, это закон Кюри – Вейсса для идеальной антиферромагнитной кристаллической решетки NiO. Второе слагаемое это дополнительный парамагнитный вклад ($\Delta\chi$) от обменно-связанных пар ионов $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$. Анализ его функциональной зависимости показывает, что величина отношения J/kT определяет не только величину $\Delta\chi$, но и его знак. Если обменное взаимодействие в парах антиферромагнитное ($J < 0$), то $\Delta\chi < 0$. В случае ферромагнитного взаимодействия ($J > 0$) $\Delta\chi > 0$.

Таким образом, экспериментально наблюдаемый ход температурной зависимости $\chi(T)$, а, следовательно, и отмеченные аномалии можно объяснить присутствием в кристаллической решетке пар $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ из обменно-связанных ионов никеля с $J > 0$, сохраняющих ферромагнитную ориентации спинов до температуры $T = 563$ К, при которой в [7] отмечен скачок теплоемкости.

Для количественной оценки числа пар необходимы данные о численном значении параметров θ и J , определяющих величину $\Delta\chi$. Отметим, что оценка величины J из равенства полученного в теории усредненного поля [6]

$$J = \frac{3kT}{2zS(S+1)} \quad (12)$$

существенно осложнена неопределенностью в выборе координационного числа (z) для пар. Согласно данному соотношению необходимо допускать изменение величины энергии обменного взаимодействия на порядок при переходе от пар из двух ионов ($z=1$) к кластерам ($z=12$). В [5, 6] отмечено, что значительные количественные изменения условий обменного взаимодействия возможны только при образовании группировок из более чем 1000 элементарных ячеек. В связи с этим численные значения параметров θ и J оценивали в соответствии с принятой моделью ГДВФ на основании следующих допущений.

Анализ зависимости $\Delta\chi$ (9) как функции двух переменных J и $N_{\text{пар}}$ (рис.2) для изотермических условий показывает следующее. Величина $\Delta\chi$ стремится к нулю в области отрицательных значений энергии ($J \leq -0,2$ эВ). При $J \leq -0,1$ эВ величина $\Delta\chi \sim 8 \cdot 10^{-8}$ см³/г сравнима с величиной погрешности при измерении. Это позволяет с учетом соотношения $J = 0,1$ эВ $\sim k\theta$ оценить величину постоянной $\theta = 1160$ К (800 см⁻¹) в законе Кюри–Вейсса (2) и согласно равенства (1) определить величину $\Delta\chi$ и его температурную зависимость (рис. 3).

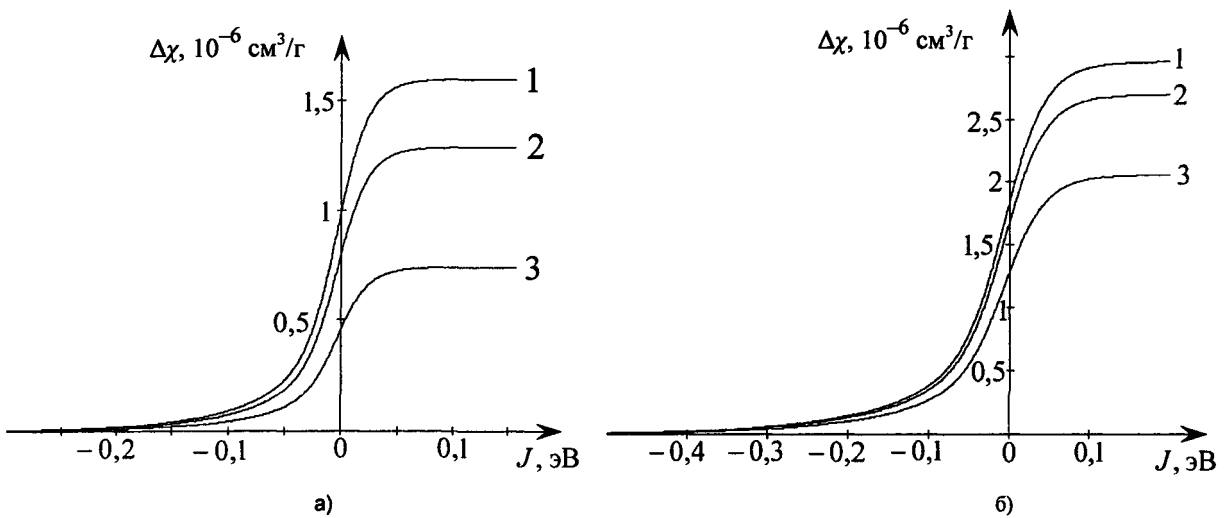


Рис. 2. Зависимость величины дополнительного парамагнитного вклада от величины энергии обменного взаимодействия и числа пар $Ni^{2+} - Ni^{2+}$ при постоянной температуре:
а) 600 К; б) 1100 К. Цифры у кривых число пар $\times 10^{20}$ 1/г:
а) 1 – 0,96; 2 – 0,78; 3 – 0,45; б) 1 – 3,27; 2 – 2,98; 3 – 2,27

В области $J > 0$ величина $\Delta\chi$ определяется как функция двух переменных (рис. 2) до значений энергии $J \leq 0,2$ эВ. При $J > 0,2$ эВ величина $\Delta\chi$ достигает предельного значения и является функцией одной переменной ($N_{\text{пар}}$). Отмеченные особенности в ходе зависимости $\Delta\chi$ при $J > 0$ позволяет провести оценку числа пар по двум вариантам.

Первый вариант принят с учетом следующих положений. Зависимость $\Delta\chi$ от числа пар при изменении энергии обменного взаимодействия в интервале $0,2 \text{ эВ} \leq J \leq \infty$ определяется равенством

$$\Delta\chi = \alpha \cdot N_{\text{пар}}, \quad (13)$$

где α – коэффициент пропорциональности при соответствующей температуре измерения.

Из вида данной зависимости следует, что при наличии в кристаллической структуре NiO постоянного числа пар величина энергии обменного взаимодействия не влияет на величину $\Delta\chi$. Это позволяет оценить величину коэффициента α и число пар из равенства

$$\Delta\chi_{\text{экс}} = \lim_{J \rightarrow \infty} \Delta\chi, \quad (14)$$

где $\Delta\chi_{\text{экс}}$ – величина дополнительного парамагнитного вклада определяемая при соответствующей температуре измерения (рис. 3), $\Delta\chi$ – теоретическая зависимость определяемая равенством (9). Результаты вычисления в системе Maple 8 α и $N_{\text{пар}}$ согласно равенству (13) представлены в таблице.

Для второго варианта оценки числа пар было принято, что энергия обменного взаимодействия не зависит от температуры измерения и термической предыстории синтеза образцов, а по величине равна половине интервала $0 \leq J \leq 0,1$ эВ, где $\Delta\chi$ является функцией двух переменных $N_{\text{пар}}$ и J . В этом случае принятое значение энергии обменного взаимодействия ($J = 0,05$ эВ) хорошо согласуется с величиной $J = 0,0537$ эВ рассчитываемой по Гейзенберговской модели для металлического никеля с температурой Кюри ($T_C = 623$ К).

Анализ при сопоставлении результатов количественной оценки числа пар (см. таблицу) позволяет сделать следующий вывод.

Величина относительной концентрации обменно-связанных пар с $J > 0$ не более 10^{-2} и, следовательно, их нельзя считать точечными либо линейными дефектами, а следует рассматривать

как кластеры $(Ni^{2+} - Ni^{2+})_n$, обособленные либо когерентно связанные с кристаллической решеткой NiO при их статистическом распределении по объему кристаллов. Зависимость числа пар образующих кластеры от температуры спекания позволяет считать, что их химическая природа связана с термической предысторией синтеза образцов.

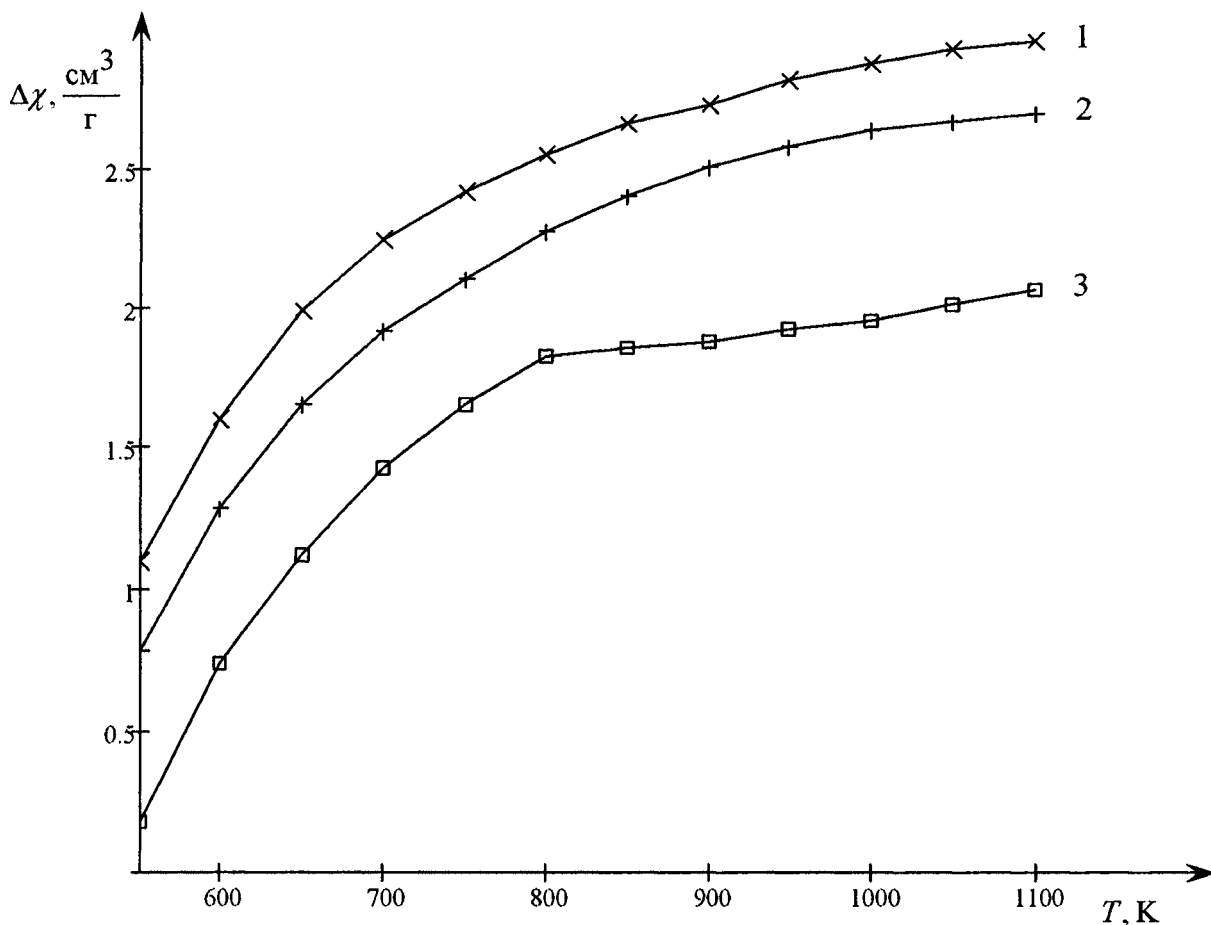


Рис. 3. Зависимость дополнительного парамагнитного вклада от температуры образцов, полученных при температуре спекания: 1 – 1300 °С; 2 – 1100 °С; 3 – 1000 °С

Таблица
Расчетные значения числа обменно-связанных пар в структуре образцов NiO различной дисперсности

Температура измерения, К		600	700	800	900	1000	1100
$\alpha, 10^{-26} \text{ см}^3$		1,66	1,42	1,25	1,11	1,00	0,91
Число пар ¹ в структуре образцов, 10^{20} г^{-1} , полученных при различных температурах спекания	1000 °С	$\frac{0,48}{0,45}$	$\frac{0,84}{1,03}$	$\frac{1,28}{1,53}$	$\frac{1,70}{1,80}$	$\frac{1,80}{2,12}$	$\frac{2,01}{2,50}$
		1100 °С	$\frac{0,72}{0,79}$	$\frac{1,20}{1,39}$	$\frac{1,76}{1,91}$	$\frac{2,16}{2,41}$	$\frac{2,50}{2,87}$
	1300 °С		$\frac{0,98}{0,95}$	$\frac{1,58}{1,64}$	$\frac{2,00}{2,15}$	$\frac{2,43}{2,63}$	$\frac{2,90}{3,13}$

¹ Числитель – первый вариант оценки при вычислении равенства (13). Знаменатель – второй вариант оценки при $J = 0,05 \text{ эВ}$.

В заключение анализа физико-химической природы аномалий магнитных свойств NiO считаем необходимым отметить следующее. Предположение о наличии обменно-связанных пар ($J > 0$), сохраняющих ферромагнитную ориентацию спинов при температуре выше температуры Нееля противоречит утвердившимся теоретическим положениям [5] о невозможности их существования в идеальной кристаллической решетке NiO и при статистическом распределении в ней катионных вакансий. Однако вывод сделанный на основании теоретического анализа аномалий магнитных свойств NiO и количественных оценках числа пар находится в хорошем согласии с результатами авторов [9-12]. В данных работах предполагается существование в кристаллических решетках FeO, CoO и NiO связей Me-Me с термохимической энергией 127-146 кДж в расчете на один электрон, осуществляющий связь. Данная величина энергии близка к таковой в кристаллической решетке металла. При этом, как и в настоящей работе, наличие кластеров предполагается как естественное объяснение экспериментальных результатов термохимических и магнетохимических исследований. Вопрос о том, являются кластеры структуры временными элементами когерентно связанными с кристаллической решеткой NiO, либо представляют самостоятельные группировки из недоокисленных атомов никеля до настоящего времени остается дискуссионным.

Однако отмечено [10], что кластеры в составе NiO устойчивы и сохраняются даже при условии сильного разбавления магнитной структуры NiO.

Литература

1. Singer, J.R. Magnetic Susceptibility of NiO and CoO single crystals / J.R. Singer // Phys. Rev. - 1986. - V. 104. - P. 929-931.
2. Perakis, D. Comportement magnetique de l'oxide de Nickel entre 80 et 1500 K / D. Perakis, J. Wicherd, A. Serres, G. Parrovano // Collog. Nate de Magnetisme commemorative de l'oeuvre de Pierre Wiess. Paris, 1958.
3. Joshua, S.J. Antiferromagnetic properties of NiO and CoO / S.J. Joshua, P.D. Morgan // Phys. Status. Solide, 1973. - 59(6). - P. 269-278.
4. Викторов, В.В. Магнитные свойства NiO, полученного термолизом карбоната никеля / В.В. Викторов, В.Е. Гладков, А.А. Фотиев // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1987. - Т. 23, №5. - С. 807-811.
5. Гуденаф, Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф. - М.: Металлургия, 1968. - 341с.
6. Смарт, Дж. Эффективное поле в теории магнетизма / Дж. Смарт. - М.: Мир, 1968. - 271 С.
7. Физико-химические свойства элементов / под ред. Д.В. Самсонова - Киев: Наукова думка, 1965.-310 с.
8. Калиниченко, И.И. Магнитные свойства координационных соединений никеля (II) с азотинами карбозольного ряда / И.И. Калиниченко, С.К. Левина, В.Е. Гладков // Координационная химия. - 1987. - Вып. 1. - С. 104-107.
9. Некоторые вопросы химии твердых растворов окислов переходных элементов / СМ. Ария, Е.П. Балашова, Н.П. Бобрышева и др. // В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. - Л.: Издательство ЛГУ, 1974. - С. 64-85.
10. Бобрышева, Н.П. Магнитная восприимчивость твердых растворов NiO-MgO / Н.П. Бобрышева, Б.Я. Брач, О.Д. Литвинова // Журнал общей химии. - 1973. - Т. 44, вып. 5. - С.1206-1207.
11. Мартин, Р.А. Взаимодействие металл-металл в парамагнитных кластерах / Р.А. Мартин // В кн.: Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. - М.: Мир, 1970.-С. 293-347.
12. Андерсон, Д.С. Термодинамика и теория нестехиометрических соединений / Д.С. Андерсон; под ред. А.М. Рабенау. - М.: Металлургия, 1975. - С. 11-95.

Поступила в редакцию 15 ноября 2007 г.