

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО NiO В ПАРАМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ

А.С. Сериков, В.В. Викторов, В.Е. Гладков, А.М. Колмогорцев

Проведен магнетохимический анализ мелкодисперсных оксидов никеля полученных термолизом основного карбоната в температурном интервале 380-800 °С. Показано, что характерная зависимость магнитной восприимчивости χ от температуры измерения T_u наблюдается для образцов прокаленных выше 700 °С.

Ключевые слова: магнитные свойства, мелкодисперсные системы, модель ГДВФ

Введение

Оксиды с размерами частиц от нескольких единиц до сотен нанометров обладает рядом уникальных физико-химических свойств, обусловленных сильноразвитой поверхностью и специфическим состоянием приповерхностного слоя кристаллов [1]. Оксид никеля широко применяется как катализатор многих гетерогенных реакций или в качестве составляющего многокомпонентных систем. В мелкодисперсном состоянии кристаллическая решетка оксида никеля характеризуются различными структурными формами - от кубической до ромбоэдрической кристаллической структуры [2]. Обладая атомным антиферромагнитным порядком, данный оксид относится к группе магнитных полупроводников, имеющих большое практическое значение [3].

Физико-химические свойства крупнодисперсного NiO известны и подробно описаны [4]. Измерение теплоемкости оксида показало, что температура фазового перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние равна 247 °С. При данной температуре происходит перестройка кристаллической решетки из тригональной в кубическую. В отличие от других оксидов многочисленные измерения магнитной восприимчивости NiO не позволяют точно определить температуру Неля, а в парамагнитной области NiO обладает аномальными магнитными свойствами, удовлетворительное объяснение этого явления отсутствует [3-4].

Цель данной работы - изучение магнитных свойств мелкодисперсного NiO в парамагнитной области.

Экспериментальная часть

Деференциально-термический анализ основного карбоната никеля проводили на дериватографе типа Paulik. По данным ДТА разложение основного карбоната никеля начинается с 330 и полностью заканчивается при 380 °С. В связи с этим оксиды NiO получали изотермическим разложением на воздухе основного карбоната марки ОСЧ при температурах 380, 430, 480, 530, 580, 600, 700 и 800 °С в течение 3 часов. Средний размер кристаллов NiO после прокаливания определяли по ширине рентгеновских дифракционных максимумов на дефрактометре ДРОН ЗМ Си K_α излучение по формуле Селякова [5]. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе ПМ-100 и Электронно-сканирующем микроскопе JOEL 2000. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по тепловой абсорбции аргона. Магнитную восприимчивость χ , как и в работе [6], измеряли методом Фарадея в температурном интервале 20-650 °С. Относительная систематическая ошибка в измерениях χ не превышала 3 %.

Обсуждение результатов

Порошки оксида никеля после прокаливания от 380 до 580 °С имели черный цвет, с повышением температуры прокаливания до 800 °С образцы приобретали серо-зеленый цвет. Ярко-зеленый цвет NiO приобретал при более длительном прокаливании при 800 °С (100 час).

В табл. 1 представлены размеры кристаллов оксида никеля после прокаливания рассчитанных по формуле Селикова и их средний размер по данным электронной микроскопии, а также их

удельная поверхность, измеренная методом БЭТ и рассчитанная в приближении сферических частиц NiO.

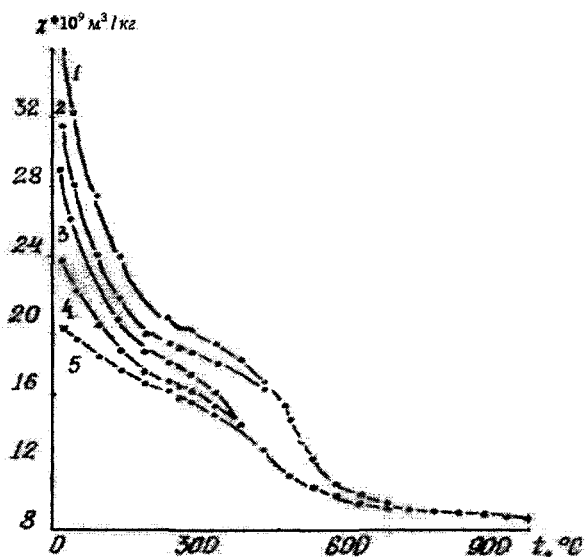
Таблица 1

Размеры кристаллов (R) и удельная поверхность ($S_{уд}$) оксида никеля после прокаливания основного карбоната

$T_{пр}$, °C	Расчетные данные по рентгеновским пикам		Данные, полученные с микроскопа и БЭТ	
	R, Å	$S_{уд}$, м ² /г	R, Å	$S_{уд}$, м ² /г
380	44,8	89,80	25–35	250
430	57,3	70,25	41–57	210
480	86,2	46,73	132–144	70
530	109,2	36,86	173–176	50
580	109,2	36,86	210–405	30

Отметим, что средний размер кристаллов, рассчитанный по ширине рентгеновского пика совпадает с данными электронной микроскопии, однако величина удельной поверхности измеренная методом БЭТ значительно выше рассчитанной, что, по-видимому, связано с пористой структурой образцов прокаленных при температурах 380 и 430 °C. Пористая структура последних образцов хорошо видна на снимках с электронно-сканирующего микроскопа.

1 – а



1 – б

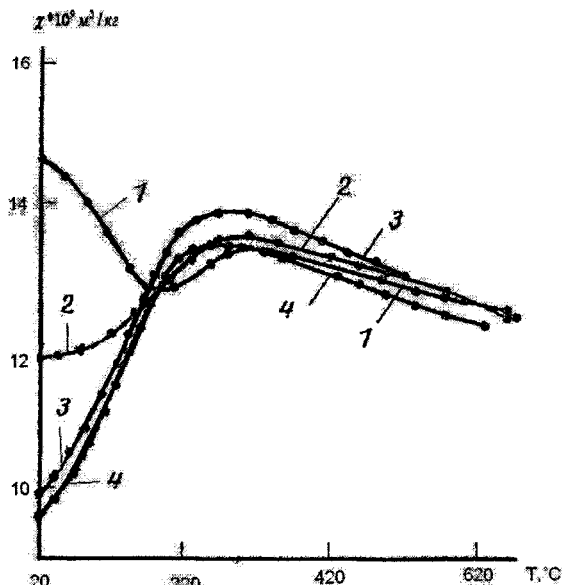


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости мелкодисперсных оксидов никеля от температуры прокаливания:

а) 1 – 380 °C, 2 – 430 °C, 3 – 480 °C, 4 – 530 °C, 5 – 580 °C

б) 1 – 600 °C, 2 – 700 °C, 3 – 800 °C (3 часа), 4 – 800 °C (100 часов)

На рис. 1 представлены зависимости χ от температуры измерения $T_{из}$ в интервале 25–900 °C. Отметим, что эти зависимости существенно различны для образцов прокаленных до 600 (рис. 1-а) и после 600 °C (рис. 1-б).

Характерная антиферромагнитная зависимость χ от $T_{из}$ наблюдаются только для образцов прокаленных после 600 °C. Отметим что, магнитная восприимчивость мелкодисперсного оксида никеля полученного прокаливанием до 600 °C изменяется не монотонно с температурой, зависит от размеров кристаллов и имеет несвойственный для антиферромагнетиков вид. Для этих образцов/–температура измерения и χ -температура охлаждения различны, что указывает на активное спекание кристалликов NiO. Для прокаленных выше 600 °C эти значения в пределах ошибки измерения совпадали.

Аппроксимацию экспериментально наблюдаемых зависимостей магнитной восприимчивости от температуры по уравнению Кюри-Вейсса выше температуры Нееля проводили методом наименьших квадратов. Полученные данные представлены в табл. 2.

$$\chi = \frac{N\beta^2 p_{\text{эфф}}^2}{3k(T + \Theta)}, \quad (1)$$

где N – количество ионов Ni^{2+} , $p_{\text{эфф}}$ – эффективный магнитный момент Ni^{2+} , который определяется по формуле спина: $p_{\text{эфф}} = \sqrt{g^2 s(s+1)}$, спин катиона Ni^{2+} $s = 1$, Θ – аппроксимационная постоянная Кюри–Вейсса, k – постоянная Больцмана, β – магнетон Бора, s – суммарный спин.

Таблица 2
Аппроксимационные параметры зависимостей $\chi = f(T)$ по уравнению Кюри–Вейсса для образцов NiO, полученных термолизом основного карбоната (τ – время термолиза)

$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	τ , час	$p_{\text{эф}}$	Θ	g
380	3	2,32	4,3	1,64
430	3	2,32	7,28	1,64
480	3	2,32	17,34	1,64
530	3	2,65	221	1,87
580	3	3,53	727	2,5
600	3	6,71	5050	4,74
700	3	6,15	4100	4,35
800	3	5,61	3363	3,97
800	100	5,29	2800	3,74

Следует обратить внимание, что для образцов прокаленных в температурном интервале 380–580 °C значение эффективных магнитных моментов, а также g -фактор катионов Ni^{2+} близки к чисто спиновому. Для образцов прокаленных выше 580 °C значение этих величин значительно больше рассчитанных по формуле спина, что нельзя объяснить с позиции классической теории парамагнетизма. Некоторые авторы предлагают ввести поправку на эффекты не зависящего от температуры парамагнетизма, что может значительно снизить $p_{\text{эфф}}$ и Θ [7]. В работе [6] был произведен оценочный расчет этой поправки, показано, что значение ее не согласуется с литературными данными для полупроводников, каким является оксид никеля. Поэтому аппроксимацию экспериментально наблюдаемых зависимостей χ от $T_{\text{и}}$ проводили по модели Гейзенберга–Дирака–Ван-Флека (ГДВФ) в приближение двух и четырех взаимодействующих катионов.

В модели ГДВФ энергия взаимодействия ионов определяется уравнением

$$E = -J[s'(s'+1) - 2s(s+1)] + D[M_s^2 s' - 1/3s'(s'-1)], \quad (2)$$

где J – параметр обменного взаимодействия между катионами Ni^{2+} , D – параметр расщепления энергетических уровней в нулевом поле, s' – суммарный спин взаимодействующих ионов, $M_s = s'; s'-1; \dots -s'$ – проекция суммарного спина.

В приближение парного обменного взаимодействия магнитная восприимчивость описывается уравнением

$$\chi = \frac{N\beta^2}{3kT} g^2 3xy \frac{1 + x^2(1 + 4y^3)}{1 + x(1 + 2y) + x^3(1 + 2y + 2y^4)} \quad (3)$$

где g – фактор спектроскопического расщепления, $y = \exp(-D/kT)$, $x = \exp(2J + 2D/3)/kT$.

Зависимость χ от $T_{\text{и}}$ в приближение четырех взаимодействующих ионов имеет вид:

$$\chi = \frac{N\beta^2}{3kT} \cdot g^2 \cdot 0,75 \cdot \frac{x^{10}(16y^{16} + 9y^9 + 4y^4 + y) + 3x^6(9y^9 + 4y^4 + y) + 6x^3(4y^4 + y) + 6xy}{1.5 + x^{10}(y^{16} + y^9 + y^4 + y + 0.5) + 3x^6(y^9 + y^4 + y + 0.5) + 6x^3(y^4 + 0.5) + 6x(y + 0.5)} \quad (4)$$

По данным [8] значение D для NiO заключено в пределах – 30 до 30 К. Знак определяет направление деформации элементарной ячейки NiO.

В табл. 3 представлены параметры g и J , соответствующие максимальному коэффициенту корреляции для уравнений (3) и (4). Анализ данных табл. 3 показывает, что коэффициенты корреляции, рассчитанные по модели ГДВФ выше чем по уравнению Кюри–Вейсса. При увеличении количества взаимодействующих катионов в модели в 2 раза обменное взаимодействие между ка-

тионами уменьшается также приблизительно в 2 раза, однако g -фактор Ni^{2+} возрастает. В [8] указывается, что экспериментальная величина g -фактора катиона Ni^{2+} не превышает 2,50. Таким образом, наиболее вероятно, что зависимость χ от T для NiO в парамагнитной области описывается уравнением (3).

Таблица 3

Аппроксимационные параметры уравнений (3) и (4) для образцов NiO , полученных термолизом основного карбоната

$T, ^\circ C$	$\tau, ч$	Уравнение	$D = 0, K$			$D = -30, K$			$D = 30, K$		
			J	g	R	J	g	R	J	g	R
600	3	(3)	-310	2,51	0,941	-310	2,46	0,944	-300	2,51	0,951
		(4)	-140	2,64	0,951	-150	2,61	0,946	-135	2,66	0,953
700	3	(3)	-300	2,48	0,968	-300	2,43	0,969	-290	2,49	0,975
		(4)	-135	2,60	0,975	-145	2,58	0,972	-125	2,63	0,976
800	3	(3)	-280	2,39	0,985	-280	2,38	0,981	-270	2,40	0,986
		(4)	-125	2,54	0,988	-135	2,51	0,988	-115	2,57	0,988
800	100	(3)	-270	2,39	0,986	280	2,34	0,983	-260	2,40	0,985
		(4)	-130	2,54	0,980	-140	2,51	0,979	-120	2,56	0,981

Выводы

Методом магнетохимического анализа исследовали магнитные свойства NiO , полученного термолизом основного карбоната никеля.

Показано, что магнитная восприимчивость образцов прокаленных при $T \leq 600 ^\circ C$ не монотонно изменяется от температуры T_{II} и обладают суперантиферромагнетизмом. У образцов термообработанных выше $600 ^\circ C$ наблюдается лямбдообразная зависимость магнитной восприимчивости от температуры.

Математическая обработка результатов показала, что экспериментальные зависимости χ от T_{II} в парамагнитной области описываются не законом Кюри-Вейсса, классическим для антиферромагнетиков, а уравнением, полученным в рамках модели Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека в приближении парного обменного взаимодействия.

В связи с этим предполагается, что в парамагнитной области локально между катионами никеля в NiO сохраняются достаточно сильные обменные взаимодействия. Оценены значения g -факторов и параметры обменного взаимодействия $Ni^{2+}-Ni^{2+}$ в NiO с учетом расщепления энергетических уровней в нулевом поле.

Работа выполнена при поддержке ректора ЧГПУ Латюшина В.В.

Литература

1. Гладков, В.Е. Магнитные свойства мелкодисперсной закиси никеля / В.Е. Гладков, Г.В. Клещев // Вопросы физики твердого тела ЧГПУ. - 1976. - № 6. - С. 68-75.
2. Характеристики нанопорошков оксида никеля, полученных электрическим взрывом проволоки. / Ю.А. Котов, А.В. Багазеев, И.В. Бекетов, А.М. Мурзакаев и др. // Журнал технической физики. - 2005. - Т. 75. - Вып. 10. - С. 39-43.
3. Гладков, В.Е. Физико-химическая природа аномалий парамагнитных свойств монооксида никеля / В.Е. Гладков, В.М. Березин, Е.А. Кучумов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2008. - № 7. - Вып. 10. - С. 36-41.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: химический справочник / под ред. В.С. Иориш // М.: МГУ, 1985 - 2004 гг, режим доступа к справочнику <http://cheni.msu.su/rus/tsiv/>.
5. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.И. Иванова, И.Н. Расторгуев // М.: Металлургия, 1982. - С. 632.
6. Викторов, В.В. Магнитные свойства NiO полученного термолизом карбоната никеля / В.В. Викторов, А.А. Фотиев, В.Е. Гладков // Неорганические материалы. - 1987. - Т. 23, № 5. - С. 807-811.
7. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма / Дж. Смарт; пер. с англ. - Мир, 1968. - 371 С.
8. Биядерные хилаты двухвалентного никеля с изометилами β -карбонильных соединений / А.В. Хохлов, В.П. Курбатский, А.Д. Гарновский и др. // Координационная химия. - 1980. - Т. 6, № 9. - С. 1448.

MAGNETIC PROPERTIES OF THE FINE-DISPERSED NiO IN PARAMAGNETIC STATE

The authors made a magnetochemical analysis of the fine-dispersed nickel oxides derived by means of thermolysis of the basic carbonate within the temperature range 380-800 °C. They proved that specific dependence of the magnetizability χ on the temperature determination presents for the samples annealed above 700 °C.

Keywords: magnetic properties, fine-dispersed systems, Heisenberg-Dirac-Van Veick model.

Sericov Alexander Sergeevich - Post-Graduate Student, Natural Sciences and Mathematics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Сериков Александр Сергеевич - аспирант, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: 7243201@mail.ru

Viktorov Valery Viktorovich - Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Natural Sciences and Mathematics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Викторов Валерий Викторович - профессор, доктор химических наук, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: viktorowv.cspu@mail.ru

Gladkov Vladimir Evgenievich - Cand.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Instrument Production Techniques Department, South Ural State University.

Гладков Владимир Евгеньевич - доцент, кандидат химических наук, кафедра Технологии приборостроения, Южно-Уральский государственный университет.

Kolmogortsev Alexey Michailovich - Post-Graduate Student, Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Колмогорцев Алексей Михайлович - аспирант кафедры химии, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: alex-kolm@ya.ru