

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.06.036>

УДК 621.762; 538.9; 539.26; 537.621.4; 537.621.5

**О.І. Наконечна, Н.М. Білявина,
Р.В. Остапенко, А.М. Курилюк, В.А. Макара**

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: les@univ.kiev.ua

Магнітні властивості карбїду NiC_x з дефектною структурою типу сфалериту

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.А. Макарою

Досліджено магнітну сприйнятливість нанорозмірного карбїду NiC_x ($x \leq 0,33$) із дефектною кубічною структурою типу сфалериту ($a = 0,3549$ нм), синтезованого методом механохімічного сплавлення суміші порошків нікелю та багатостінних вуглецевих нанотрубок в високоенергетичному кульовому планетарному млині. Виявлено двостадійний характер експериментальних політерм магнітної сприйнятливості $\chi(T)$. Встановлено, що тривалість розмелювання вихідної шихти Ni -ВНТ в високоенергетичному кульовому млині супроводжується зміною магнітних характеристик, зокрема збільшенням парціального парамагнітного моменту та температури Кюрі досліджуваного матеріалу. Виявлений ефект пояснюється тим, що під час механохімічної активації при утворенні кристалічної ґратки карбїду NiC_x атоми вуглецю в ній частково заповнюють тетраедричні пустоти вихідної нікелевої ґратки, поступово руйнуючи певні зв'язки $Ni-Ni$, збільшуючи при цьому число електронів із неспареними спінами, які визначають парамагнітні характеристики одержаного матеріалу.

Ключові слова: карбїди NiC_x , механохімічний синтез, магнітна сприйнятливість, температура Кюрі, магнітний момент

Застосування наночастинок зараз широко увійшло в багато сфер діяльності людини. Так, здатності наночастинок проникати вглибину тканин та клітин живих організмів істотно розширило можливість їх застосування в медицині при молекулярній діагностиці (в якості магнітоактивного маркера) та для прицільної доставки лікарських препаратів [1]. Про нетоксичність та можливість застосування наночастинок нікелю в медицині свідчить й те, що вони мають виражену антибактеріальну дію при їх концентрації в розчині до 1 мг/мл по відношенню до патогенних штамів *Pseudomonas aeruginosa* [2]. Окрім цього, нікель у вигляді високодисперсного нанопорошку (чорні) при 400–450 °С використовується в якості каталізатора в процесі крекінгу важкої нафти [3]. Але при промисловому використанні цього каталізатора в результаті побічних процесів (зокрема за рахунок взаємодії із CO та CO_2 , що утворюються в зоні реакції) його каталітична активність може зменшуватися з часом. Зважаючи на зазначене вище, певний інтерес представляє вивчення фізичних властивостей (зокрема і магнітних) вуглецевих сполук нікелю (карбїдів), які при кімнатній температу-

рі можуть бути перспективними матеріалами для застосування в медицині, а при високих температурах можуть погіршувати експлуатаційні характеристики каталізу, уповільнюючи процес крекінгу нафти.

Відомо, що одним з методів порошкової металургії, спрямованих на отримання сполук в нанорозмірному стані, є метод механохімічного синтезу (реакційного сплавлення) вихідної суміші порошків у високоенергетичному кульовому млині. Дослідження магнітних властивостей карбіду ГЦК– Ni_3C , отриманого в роботі [4] механохімічною обробкою шихти Ni -графіт (3:1), виявило що при кімнатній температурі він є феромагнітним матеріалом з коерцитивною силою біля 560 А/м. Нами ж показано [5], що механохімічна обробка аналогічної за складом шихти Ni -вуглецеві нанотрубки (ВНТ) веде до утворення карбіду NiC_x ($x \leq 0,33$) зі структурою типу ZnS -сфалерит, когерентною зі структурою вихідного нікелю.

Мета даної роботи – дослідження магнітної сприйнятливості нанорозмірного карбіду NiC_x ($x \leq 0,33$) зі структурою типу сфалериту, синтезованого методом реакційного сплавлення.

Магнітні властивості досліджено на синтезованих нами в роботі [5] тестових зразках, відібраних після певного часу обробки в високоенергетичному кульовому млині шихти Ni –ВНТ складу 75 ат. % Ni (чистота 99,9 ваг. %, розмір частинок < 80 мк) та 25 ат. % ВНТ (розмір частинок 10–20 нм). Отримані тестові проби атестовані методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів (із повним уточненням кристалічної структури карбіду NiC_x , що утворюється). Більш докладно методику синтезу та тестування отриманих зразків NiC_x викладено нами в роботі [5].

Температурні залежності магнітної сприйнятливості сплавів $\chi(T)$ досліджені методом Фарадея в широкому інтервалі температур (300–900 К) із використанням малих за розміром (вагою) зразків, локалізованих в однорідному магнітному полі, створюваному стандартним електромагнітом ФЛ-1. Для запобігання похибки, пов'язаної з варіаціями положення зразка при вимірах, були використані полюсні наконечники, форма яких забезпечує велику ділянку ізодинамічності. $HdH/dx = \text{Const}$. Величину HdH/dx визначали методом відкалібрування установки за стандартною речовиною, яка має приблизно той самий розмір й знаходиться в тій самій точці поля, що й досліджуваний зразок. Градування і вимірювання значення χ проводили з однаковими підвісами зразка. Для вимірювання сили, що діє на зразок у магнітному полі, застосовували автоматичну вагову головку АВГІ-5г, а для реєстрації температури використовували платино-платино-родієву термопару (10 % Rh), робочий спай якої знаходився безпосередньо біля зразка. Щоб уникнути окиснення зразка, виміри проводили у середовищі очищеного аргону. Відносні похибки у визначенні сприйнятливості $\Delta\chi/\chi$ не перевищували 3 %.

Результати рентгенівських досліджень, виконані нами в [5], свідчать, що тестові зразки, відібрані після 150 хв обробки суміші Ni –ВНТ (3:1) в високоенергетичному кульовому млині, є однофазними і містять нанорозмірну (≈ 10 –15 нм) фазу NiC_x з частково заповненою вуглецем граткою типу ZnS -сфалерит. При цьому, як періоди кристалічної ґратки цієї фази, так й ступінь її заповнення атомами вуглецю (параметр x), із збільшенням тривалості обробки шихти поступово збільшуються (див. таблицю).

Характер експериментальних політерм магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ виявився подібним для всіх досліджених фаз NiC_x із $x \leq 0,33$ (рис. 1) і складався з двох стадій, що відповідають різним магнітним станам.

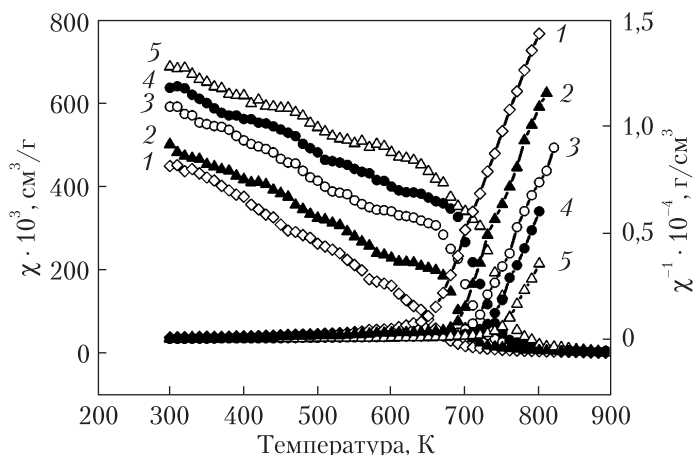


Рис. 1. Графіки прямих $\chi(T)$ та обернених $1/\chi(T)$ температурних залежностей магнітної сприйнятливості карбиду NiC_x , отриманого при різній тривалості обробки в кульовому млині: 1 – 150; 2 – 210; 3 – 270; 4 – 315 та 5 – 360 хв

Початкова стадія температурної залежності магнітної сприйнятливості (до температури 650–750 К) характеризується неперервним та монотонним зменшенням величини χ залежно від складу фази NiC_x . Слід зазначити, чисельне значення маг-

нітної сприйнятливості одержаного карбиду при кімнатній температурі є близьким до значення χ вихідного порошку нікелю ($\approx 7,5 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$). Водночас вигляд залежності $\chi(T)$ для NiC_x принципово відрізняється від того, що притаманний крупнозернистому порошку нікелю в феромагнітному стані, для якого характерне стрибкоподібне зменшення величини χ в околі точки Кюрі T_C (631 К). Монотонне зменшення $\chi(T)$, як відомо, спостерігається для нанокристалічного нікелю (розмір зерна до 10 нм), який у вигляді кластерів капсульований в немагнітному середовищі [6–8]. Магнітна поведінка таких наночастинок Ni чудово описується в рамках моделі суперпарамагнетизму, тобто магнітного стану, при якому внаслідок наявних теплових флуктуацій магнітний момент випадково орієнтованих і невзаємодіючих однодомених магнітних наночастинок спонтанно й випадково змінює свою орієнтацію.

Отже, виходячи з характеру отриманих нами залежностей $\chi(T)$ (див. рис. 1), дослідженій системі нанокристалічних частинок фази NiC_x (розмір кристалітів до 15 нм) в інтервалі температур 300–650 К також притаманні суперпарамагнітні властивості.

На другій стадії процесу (при температурах вищих за 650 К) політерми магнітної сприйнятливості добре апроксимуються узагальненим законом Кюрі–Вейса:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}, \quad (1)$$

Магнітні характеристики карбиду NiC_x , синтезованого механохімічною обробкою шихти Ni-BHT

Тривалість розмелювання, хв	Параметр ґратки, a , нм	Параметр x	Парамагнітний момент μ_{Ni} , $\mu\text{В}$	Температура Кюрі, T_C , К
0 ¹⁾	0,35225(3)	0	1,73(2)	630(2)
150	0,3546(2)	0,22(1)	2,95(2)	650(5)
210	0,3546(9)	0,27(1)	2,97(2)	687(5)
270	0,35476(9)	0,31(1)	2,99(2)	704(5)
315	0,35488(9)	0,32(1)	3,08(2)	728(5)
360	0,35491(9)	0,33(1)	3,18(2)	745(5)

Примітка: ¹⁾ Вихідний порошок нікелю

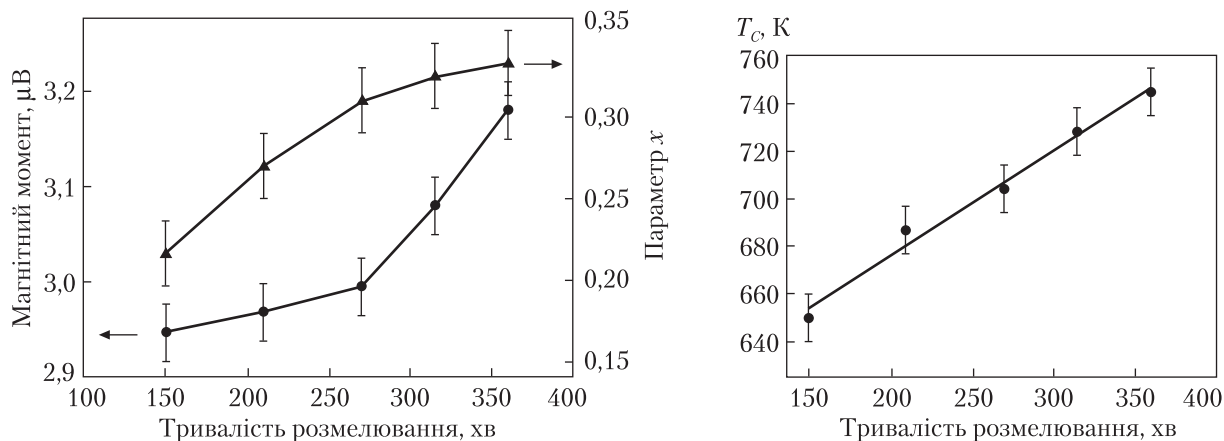


Рис. 2. Залежності ефективного магнітного моменту карбіду NiC_x та ступеня заповнення його кристалічної ґратки атомами вуглецю від часу обробки шихти в кульовому млині

Рис. 3. Залежності температури Кюрі T_C від часу обробки шихти в кульовому млині

де χ_0 – температурно незалежний член парамагнітної сприйнятливості, $\text{см}^3/\text{моль}$; C – константа Кюрі, $\text{см}^3 \text{К}/\text{моль}$; T – температура, К; θ – парамагнітна температура Кюрі, К.

Лінійна апроксимація графіків оберненої залежності $1/\chi(T)$ (див. рис. 1), показала, що для кожного дослідженого зразка $\chi_0 \approx 0$, а також дозволила визначити значення константи C та парамагнітної температури Кюрі.

Враховуючи те, що

$$C = \frac{N_A \mu^2}{3k_B}, \quad (2)$$

де N_A – число Авогадро; k_B – стала Больцмана; μ_{Ni} – магнітний момент на атом нікелю (μ_B). Розраховані за формулою (2) значення ефективного магнітного моменту μ_{Ni} як для вихідного порошку нікелю, так і для фази NiC_x в залежності від вмісту в ній вуглецю (див. таблицю).

Як було показано нами раніше [5], тривалість розмелювання вихідної шихти Ni-BHT в високоенергетичному кульовому млині веде до поступового заповнення атомами вуглецю тетрадричних пустот базової кубічної ґратки нікелю (див. таблицю). Цей процес супроводжується зміною магнітних характеристик досліджуваного матеріалу. А саме перетворення $\text{Ni} \rightarrow \text{NiC}_x$ веде до стрибкоподібного збільшення магнітного моменту на атом нікелю від його значення $\mu_{\text{Ni}} = 1,73(2) \mu_B$ для вихідного порошку нікелю до значення $\mu_{\text{Ni}} = 2,95(2) \mu_B$ для карбіду NiC_x з найменшим зафіксованим значенням параметра заповнення ґратки NiC_x атомами вуглецю (див. таблицю). (Слід також зазначити, що виміряне для вихідного порошку нікелю з розміром часток до 80 мкм значення $\mu_{\text{Ni}} = 1,73 \mu_B$ є дещо більшим за те, що зазвичай притаманне компактному нікелю ($1,3 \mu_B$)). Збільшення тривалості розмелювання в кульовому млині шихти Ni-BHT зумовлює одночасне збільшення вмісту вуглецю в ґратці NiC_x та значення магнітного моменту μ_{Ni} (рис. 2).

Величини температури Кюрі для фази NiC_x (див. рис. 1, таблицю) були визначені як точка перетину лінійно апроксимованих частин графіків залежностей $1/\chi(T)$ в феромагнітній

та парамагнітній областях. Отримані значення є дещо більші ніж ті, що притаманні чистому нікелю (631 К), й аналогічно характеру зміни магнітного моменту μ_{Ni} (див. рис. 2) збільшуються із збільшенням тривалості обробки в кульовому млині шихти Ni-BHT (рис. 3), а, значить, й зі збільшенням кількості вуглецю в ґратці NiC_x (див. таблицю).

Аналіз отриманих результатів вказує, що експериментальні значення ефективного магнітного моменту μ_N для Ni та NiC_x фаз добре корелюють із значеннями магнітного моменту μ_s , розрахованими в припущенні, що орбітальний магнітний момент нікелю заморожується полем лігандів. А саме, ефективний спіновий магнітний момент

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}, \quad (3)$$

де S – сумарний спін парамагнітного центра з n непарних електронів; g – фактор Ланде, який в даному наближенні дорівнює 2.

Розрахунки, проведені за формулою (3) для різної кількості непарних електронів, дають наступні теоретичні значення ефективного магнітного моменту (μ_B): 1,73 для $n = 1$; 2,83 для $n = 2$ та 3,87 для $n = 3$. Або, іншими словами, в парамагнітній області $\chi(T)$ експериментальне значення магнітного моменту μ_{Ni} вихідного порошку нікелю збігається із розрахованим μ_s у припущенні $n = 1$, а визначений момент μ_{Ni} фази NiC_x в залежності від вмісту в ній вуглецю поступово змінюється від значення μ_s , розрахованого для $n = 1$, в напрямку до значення μ_s , розрахованого для $n = 3$ (2,83 \rightarrow 3,87 μ_B) (див. таблицю).

Таким чином, при утворенні ГЦК ґратки нікелю гібридизація його валентних станів ($3d^8 4s^2$) здійснюється таким чином, що некомпенсованим в результаті залишається лише один електрон із $S = 1/2$, який і забезпечує парамагнітні властивості цього матеріалу. При утворенні кристалічної ґратки карбіду NiC_x атоми вуглецю в ній частково заповнюють тетраедричні пустоти вихідної нікелевої ґратки, поступово руйнуючи певні зв'язки Ni–Ni й збільшуючи при цьому число електронів із неспареними спінами до двох і більше. Саме наявність цих неспарених електронів і зумовлює посилення парамагнітних властивостей при переході від NiC_x із $x = 0,22$ до NiC_x із максимальним при заданій стехіометрії значенням $x = 0,32$ (див. рис. 1, таблицю).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Абаева Л.Ф., Шумский В.И., Петрицкая Е.Н., Рогаткин Д.А., Любченко П.Н. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра. *Альманах клинической медицины*. 2010. 22. С. 10–6.
2. Мамонова И.А., Бабушкина И.В. Экспериментальное исследование антибактериального действия наночастиц никеля на клинические штаммы *Pseudomonas aeruginosa*. *Фундаментальные исследования*. 2012. № 1–2. С. 174–178. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=29422>
3. Мурзагалеев Т.М., Восмериков А.В., Головкин А.К., Козлов В.В., Федущак Т.А. Крекинг тяжелой нефти в присутствии нанопорошка никеля. *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-техн. достижения и передовой опыт*. 2011. № 4. С. 11–13.
4. Yue L., Sabiryanov R., Kirkpatrick E.M., Leslie-Pelecky D.L. Magnetic properties of disordered Ni_3C . *Physical Review B*. 2000. **62**(13), 8969. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8969>
5. Наконечна О.І., Білявина Н.М., Дашевський М.М., Курилюк А.М., Макара В.А. Механохімічний синтез карбіду NiC_x з дефектною структурою типу сфалериту. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2019. № 4. С. 50–56. doi: <https://doi.org/10.154071/dopovidi2019.04.50>

6. Fonseca F.C., Goya G.F., Jardim R.F., Muccillo R., Carreno N.L.V., Longo E., Leite E.R. Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO_2 . *Phys. Rev. B*. 2002. **66**(10). 104406. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.104406>
7. Новиков С.И., Конев А.С., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Привалова Д.В., Майков В.В. Магнитные свойства нанокompозитов Ni-C. *Международ. журн. прикл. и фундамент. исследований*. 2017. 12. С. 247–251.
8. Федосюк В.М., Данишевский А.М., Курдюков Д.А., Шуман В.Б., Гордеев С.К. Магнитные свойства кластеров никеля в нанопористом углероде. *Физика твердого тела*. 2003. **45**, № 9. С. 1667–1670.

Надійшло до редакції 07.03.2019

REFERENCES

1. Abaeva, L. F., Shumskiy, V. I., Petritskaya, E. N. et. al. (2010). Nanoparticles and nanotechnologies in medicine today and tomorrow. *Almanakh klinich. meditsiny*, 22, pp. 10-6 (in Russian).
2. Mamonova, I. A. & Babushkina, I. V. (2012). Experimental study of antibacterial action of nickel nanoparticles on *Pseudomonas aeruginosa* clinical strains. *Fundamentalnye issledovaniya*, No. 1-2, pp. 174-178 (in Russian). Retrieved from <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=29422>
3. Murzagaleev, T. M., Vosmerikov, A. V., Golovko, A. K. et.al. (2011). Heavy oil cracking in the presence of nickel nanopowders. *Neftepерerabotka I neftehimiya. Nauchno-tehnichiskie dostizheniya I peredovoy opyt*, No. 4, pp. 11-13 (in Russian).
4. Yue, L., Sabiryanov, R., Kirkpatrick, E. M. & Leslie-Pelecky, D. L. (2000). Magnetic properties of disordered Ni_3C . *Phys. Rev. B*, 62(13), 8969. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8969>
5. Nakonechna, O. I., Belyavina, N. N., Dashevskiy, M. M., Kurylyuk, A. M. & Makara, V. A. (2019). Mechanochemical synthesis of NiC_x carbide with the sphalerite-type defect structure *Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr.*, No. 4, pp. 50-56 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.04.50>
6. Fonseca, F. C., Goya, G. F., Jardim, R. F., Muccillo, R., Carreno, N. L. V., Longo, E. & Leite, E. R. (2002). Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO_2 . *Phys. Rev. B*, 66(10), 104406. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.104406>
7. Novikov, S. I., Konev, A. S., Ujmin, M. A. et. al. (2017). Magnetic properties of Ni-C nanocomposites. *Mezhdunarodnyi zhurnal prokladnykh and fundamentalnykh issledovaniy*, No. 12, pp. 247-251 (in Russian).
8. Fedosyuk, V. M., Danishevskiy, A. M., Kurdyukov, D. A. et.al. (2003). Magnetic properties of nickel clusters in nanoporous carbon. *Fizika tverdogo tela*, 45, No. 9, pp. 1667-1670 (in Russian).

Received 07.03.2019

О.И. Наконечная, Н.Н. Белявина,

Р.В. Остапенко, А.Н. Курилюк, В.А. Макара

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: les@univ.kiev.ua

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КАРБИДА NiC_x С ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ ТИПА СФАЛЕРИТА

Исследовано магнитную восприимчивость наноразмерного карбида NiC_x ($x \leq 0,33$) с дефектной кубической структурой типа сфалерита ($a = 0,3549$ нм), синтезированного методом механохимического сплавления смеси порошков никеля и многостенных углеродных нанотрубок в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице. Выявлено двухстадийный характер экспериментальных политерм магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Установлено, что продолжительность размолта исходной шихты Ni-УНТ в высокоэнергетической шаровой мельнице сопровождается изменением магнитных характеристик, в частности, увеличением парциального парамагнитного момента и температуры Кюри изучаемого материала. Обнаруженный эффект объясняется тем, что во время механохимической активации при образовании кристаллической решетки карбида NiC_x атомы углерода в ней частично заполняют тетраэдрические пустоты исходной никелевой решетки, постепенно разрушая связи Ni–Ni, увеличивая при этом число электронов с неспаренными спинами, которые определяют парамагнитные характеристики полученного материала.

Ключевые слова: карбиды NiC_x , механохимический синтез, магнитная восприимчивость, температура Кюри, магнитный момент.

O.I. Nakonechna, N.N. Belyavina,
R.V. Ostapenko, A.M. Kuryliuk, V.A. Makara

Taras Shevchenko National University of Kiev

E-mail: les@univ.kiev.ua

MAGNETIC FEATURES OF NiC_x CARBIDE
WITH THE SPHALERITE-TYPE DEFECT STRUCTURE

Magnetic susceptibility of nanoscaled NiC_x carbide ($x \leq 0.33$) with a defective cubic structure of the sphalerite type ($a = 0.3549$ nm) synthesized from elemental nickel powder and multiwalled carbon nanotubes in a high-energy planetary ball mill has been studied. The two-stage character of the experimental polytherms of magnetic susceptibility $\chi(T)$ is found. It is established that the milling time of the initial Ni-CNT charge in a high-energy ball mill is accompanied by a change in the magnetic characteristics, in particular, by increasing the partial paramagnetic moment and the Curie temperature of the material studied. The revealed effect is explained by the fact that the formation of a crystalline lattice of NiC_x carbide at the reaction milling is defined by the carbon atoms, which partially fill the tetrahedral voids of the original nickel lattice, by gradually destroying certain Ni–Ni bonds, thereby increasing the number of electrons with unpaired spins that determine the paramagnetic characteristics of the material obtained.

Keywords: NiC_x carbides, mechanochemical synthesis, magnetic susceptibility, Curie temperature, magnetic moment.