

О.І. Наконечна¹, К.О. Іваненко², А.М. Курилюк¹, Н.М. Білявина¹

Кристалічна, електронна структура та магнітні властивості кубічного карбїду Ni_{3,3}C

¹Фізичний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна, lesnak4@gmail.com

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна, spite02@gmail.ru

В роботі викладені результати дослідження продукту синтезу, який було отримано механохімічною обробкою у високоенергетичному планетарному млині шихти порошку Ni та багатостінних вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у співвідношенні 3:1 (Ni:ВНТ). Показано, що за даними рентгенівського аналізу вказаний продукт синтезу є кубічним карбїдом Ni_{3,3}C, кристалічна структура якого належить до дефектної структури типу ZnS сфалерит. Досліджено температурну та польову залежності магнітної сприйнятливості цього продукту синтезу. Використовуючи результати визначення кристалічної структури, методом лінеаризованих мафін-тін орбіталей у наближенні плоских хвиль були розраховані спектри електронної густини та інші параметри електронної структури синтезованого кубічного карбїду Ni_{3,3}C. На основі експериментальних даних, отриманих при дослідженні кристалічної структури та магнітних характеристик одержаного матеріалу, а також на основі розрахунків параметрів електронної структури показано, що в кубічному карбїді змінного складу Ni_xC, який утворюється при механохімічній обробці шихти Ni-ВНТ, розташування атомів вуглецю в тетраедричних порах є пріоритетним.

Ключові слова: механічне легування; нанорозмірний матеріал; рентгенівська дифракція; кристалічна структура; електронна структура; суперпарамагнетизм.

Подано до редакції 19.01.2021; прийнято до друку 10.02.2021.

Вступ

Метод механохімічного синтезу в останній час набуває все більшого застосування завдяки можливості отримувати при кімнатній температурі нові нанорозмірні матеріали з цікавим комплексом функціональних властивостей. Раніше [1-5], використовуючи багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) як вуглецеву складову шихти, ми успішно синтезували такі відомі карбїди *d*-металів як TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Mo₂C, W₂C, WC, Fe₃C і Co₃C. При цьому було показано, що кристалічні структури отриманих карбїдів мають певні особливості щодо розташування в них атомів компонентів [5]. Що ж стосується карбїду нікелю, то отриманий нами продукт механохімічного синтезу шихти Ni-ВНТ (3:1) істотно відрізнявся від продуктів синтезу, отриманих іншими авторами. В результаті обробки шихти Ni-ВНТ (3:1) нами було

синтезовано новий кубічний *fcc* карбїд Ni₃C (NiC_{0.333}) з дефектною решіткою типу сфалериту ZnS [6], тоді як автори роботи [7] шляхом механічного легування шихти Ni-графіт (3:1) отримали відомий метастабільний гексагональний *hcp* карбїд Ni₃C. Раніше існування кубічного карбїду Ni₄C при певних умовах було передбачено авторами роботи [8] за результатами теоретичних розрахунків, виконаних з перших принципів на основі теорії функціоналу густини. Але отримані нами експериментальні дані про тетраедричну координацію атомів вуглецю у синтезованому *fcc* карбїді Ni₃C [6] суперечили запропонованій авторами [8] теоретичній моделі кубічного карбїду Ni₄C, в якій атоми вуглецю повинні б мати октаедричну координацію. Однак слід зауважити, що в обох роботах [6, 8] мова йде про утворення пересиченого твердого розчину на основі *fcc* нікелю.

Особливий інтерес також являє магнітний стан

атомів нікелю у механічно синтезованих карбідах, зокрема, карбіді Ni_3C [9, 10]. L. Yue з колегами [11] показав, що механічно синтезований Ni_3C є феромагнетиком, хоча його петлі гістерезису не виходять на насичення. Також були зроблені теоретичні припущення про те, що Ni_3C у впорядкованому стані є немагнітним матеріалом. Розрахунки методом лінеаризованих мафін-тін орбіталей (LMTO) показують, що навіть невелике розупорядкування, що вноситься у систему $Ni-C$, наближають її поведінку до такої, що задовольняє критерій Стонера [12, 13] внаслідок формування невеликих, збагачених на Ni областей.

Враховуючи зазначені розбіжності в найближчому оточенні атомів вуглецю при утворенні кубічного карбіду змінного складу NiC_x та цікаві магнітні характеристики, метою даної роботи стало дослідження електронної структури та магнітних властивостей продукту механохімічного синтезу складу $Ni_{3,3}C$.

I. Методика експериментального дослідження

1.1. Досліджені матеріали

Багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що були використані як вуглецева компонента шихти, у даному дослідженні одержані методом хімічного вакуумного осадження ТОВ «ТМ Спецмаш» (Київ, Україна). Використані ВНТ мають наступні фізичні характеристики: середній діаметр (10 - 20) нм, питома площа поверхні (визначена методом десорбції аргону) (200 - 400) m^2/g , насипна густина у межах 20 - 40 g/dm^3 .

Порошок нікелю (99.9 ваг.% чистоти, розмір частинок ~ 80 мкм) та багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) були змішані у співвідношенні 3:1 та поміщені у спеціальні стакани з нержавіючої сталі в середовищі аргону для подальшої механохімічної обробки. Для проведення механохімічного синтезу застосовували високоенергетичний планетарний млин, який розроблено у лабораторії «Фізика металів та кераміки» Київського національного університету імені Тараса Шевченка. В експерименті використовували кульки з нержавіючої сталі (15 штук діаметром 15 мм) та стакан (70 мм висотою, 50 мм діаметр), масове співвідношення кульки: шихта складало 40:1. Температура стакана під час експерименту не перевищувала 375 К. Процес розмелювання був циклічним: 15 хв обробки та 25 хв охолодження. Швидкість обертання стаканів планетарного млина становила 1480 об/хв; прискорення складало 50 g; тиск на частинку речовини досягав 5 ГПа. Більш детальну інформацію про експеримент можна подивитись у роботі [6].

1.2. Експериментальні методи

Відібрані тестові зразки були атестовані методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів (із повним уточненням кристалічної структури та складу карбіду NiC_x , що утворюється). Більш докладно про спосіб

отримання тестових зразків йдеться в роботі [6], а методики рентгенівського дослідження продуктів синтезу докладно описані на електронному ресурсі www.x-ray.univ.kiev.ua.

При кімнатній температурі магнітні властивості продуктів синтезу досліджені на вібраційному магнітометрі (частота вібрації 70 Гц). Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ досліджені методом Фарадея в широкому інтервалі температур (300 - 900 К) в полі 550 кА/м. Похибка магнітних вимірювань не перевищувала 5 %.

Параметри електронної структури, такі як густина електронних станів, значення енергії на рівні Фермі (E_F) та деякі інші характеристики електронної структури розраховували за комплексом програм MStudio MindLab 7.0 методом лінеаризованих мафін-тін орбіталей у наближенні плоских хвиль (LMTO PLW), використовуючи результати визначення кристалічної структури синтезованого кубічного карбіду складу $Ni_{3,3}C$ як вхідні дані.

II. Результати експериментального дослідження

2.1. Рентгенівське дослідження.

Рентгенівським дослідженням було показано, що продуктом механохімічного синтезу шихти Ni -ВНТ (3:1) є твердий розчин на основі нікелю (NiC_x фази змінного складу), період ґратки якого поступово збільшується з часом витримки вихідної суміші у високоенергетичному планетарному млині [6]. Для встановлення розташування атомів вуглецю в кристалічній структурі карбіду, що утворюється, були проведені рентгеноструктурні розрахунки для двох моделей, побудованих в рамках просторової групи $Fm\bar{3}m$ (No. 225), а саме, при розміщенні атомів Ni в $4(a) 0 0 0$, а атоми C розміщували або в позиції $4(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ або в $8(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. В результаті було показано, що на початковій стадії процесу (до 300 хв розмелювання шихти) атоми вуглецю в структурі карбіду, що утворюється, частково займають лише положення $8(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (тетраедричні пустоти ГЦК ґратки нікелю), а в положенні $4(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (октаедричні пустоти) не розташовуються. Проте за даними рентгеноструктурного дослідження після досягнення певного ступеня заповнення атомами вуглецю тетраедричних пустот часткове заповнення октаедричних пустот стає вже можливим.

Характер заповнення атомами вуглецю тетраедричних та однієї з октаедричних пустот характеризує рис. 1, а кристалографічні дані продуктів механохімічного синтезу, для яких вивчалися магнітні властивості, представлені в Таблиці 1.

2.2. Магнітометричні дослідження.

Характер експериментальних політерм магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ виявився подібним для всіх досліджених продуктів синтезу (рис. 2) і складався з двох стадій, що відповідають різним магнітним

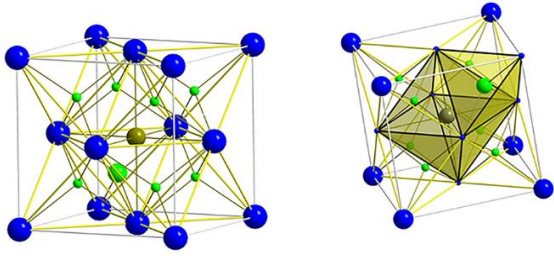


Рис. 1. Розміщення атомів вуглецю в гратці нікелю (сині кола) та їх координаційні багатогранники: атоми С в тетраедричних пустотах – світло зелені кола, атом С в октаедричній порі – коло болотного кольору. Атоми С більшого радіусу розміщені в базових положеннях $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ та $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

станам. При цьому, початкова стадія залежностей $\chi(T)$ (до 650 - 750 К) характеризується неперервним та монотонним зменшенням величини магнітної сприйнятливості, а її чисельне значення при кімнатній температурі є близьким до значення χ для механохімічно обробленого вихідного порошку нікелю ($\approx 6,0 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$). Водночас вигляд на цьому температурному інтервалі отриманих залежностей $\chi(T)$ як для обробленого нанопорошку нікелю, так і для нанопродуктів синтезу шихти Ni-BHT принципово відрізняються від того, що є притаманним крупнозернистому порошку нікелю в феромагнітному стані, для якого характерним є

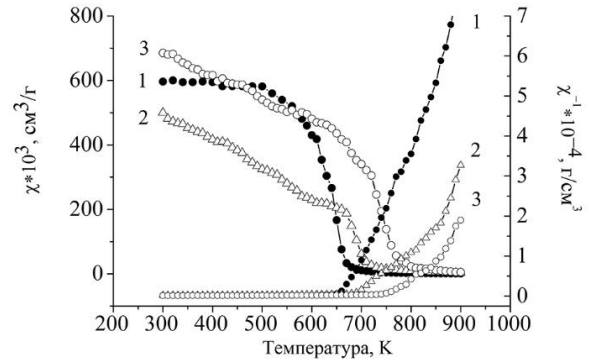


Рис. 2. Графіки прямих $\chi(T)$ та обернених $1/\chi(T)$ залежностей порошку Ni та продуктів синтезу, отриманих при різній тривалості обробки шихти в млині: зразки 1–Ni (350 хв); 2–Ni-BHT (210 хв); 3–Ni-BHT (350 хв).

стрибокподібне зменшення величини χ в околі точки Кюрі $T_C = 631 \text{ К}$.

Дослідні зразки 1 та 3, відібрані після 350 хв механохімічної обробки в млині (таблиця 1) досліджували також за допомогою вібромагнетометра. В результаті показано, що як нанопорошок нікелю (зразок 1), так і нанопроduct обробки шихти Ni-BHT (зразок 3) мають подібні криві, які зображують хід залежності намагнічення від напруженості зовнішнього магнітного поля, тобто, мають подібні петлі гістерезису (Рис. 3).

Таблиця 1

Кристаліграфічні характеристики досліджених продуктів механохімічної обробки в планетарному млині порошку Ni та суміші Ni-BHT (3:1)

Зразок	Продукт синтезу	Період гратки, нм	Вміст вуглецю, ат. %			Розмір блоків, нм
			Загальний вміст / x	Тetra-пустоти	Окта-пустоти	
1-Ni (350 хв)	Ni	0,3521(1)	–	–	–	54
2-Ni-BHT (210 хв.)	Ni ₄ C	0,3546(1)	20,1 / 0,25	20,1	–	12
3-Ni-BHT (350 хв)	Ni _{3,3} C	0,3549(1)	23,4 / 0,31	22,6	0,8	11

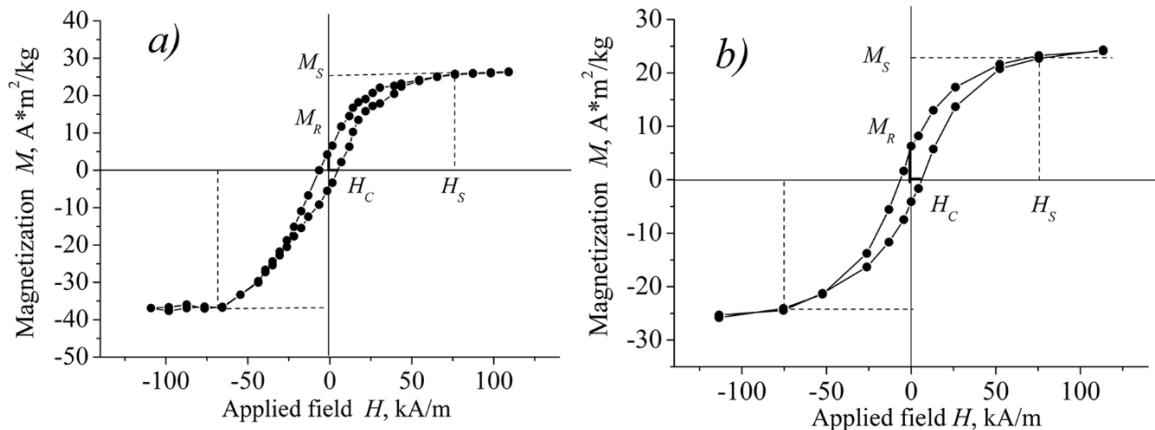


Рис. 3. Петлі гістерезису порошку 1-Ni (350 хв) та продукту синтезу 3–Ni-BHT (350 хв).

Магнітні характеристики досліджених продуктів механохімічної обробки в планетарному млині порошку Ni та суміші Ni–ВНТ (3:1)

Зразок	Коерцитивна сила H_c , кА/м	Залишкова намагніченість M_R , А·м ² /кг	Намагніченість насичення		Напруженість поля насичення H_s , кА/м	Магнітний момент, μ_{Ni} , μ_B	Температура Кюрі T_C , К	Парамагнітний момент μ_{Ni} , μ_B
			M_S , А·м ² /кг	M_S , μ_B				
Ni ₃ C <i>hpc</i> 300 K [11]	5,7	–	0,8	0,007	–	0,008	–	–
Ni–bulk, 300 K [9, 13]	1,5	3,0	57,6	0,564	76,0	0,606	631	–
Ni–нанопорошок, 260 K, 45 нм [10]	9,2	9,67	44,3	0,433	–	0,466	616	–
1–Ni (350 хв)	2,2	3,0	37,6	0,368	76,5	0,395	630	1,73
2–Ni–ВНТ (210 хв) (Ni _{4,0} C)	–	–	–	–	–	–	687	2,97
3–Ni–ВНТ (350 хв) (Ni _{3,3} C)	5,7	6,6	23,1	0,226	76,9	0,243	745	3,18

Магнітні характеристики зразків, розраховані за цими кривими, наведені в Таблиці 2.

На другій стадії процесу (при температурах вищих за 650 К) політерми магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ зразків 1–3 добре апроксимуються узагальненим законом Кюрі-Вейса. Проводячи в цій температурній області лінійну апроксимацію графіків оберненої залежності $1/\chi(T)$ (Рис. 2), для кожного дослідженого зразка визначені значення парамагнітної температури Кюрі та розраховані значення парамагнітних моментів на атом нікелю μ_{Ni} (таблиця 2). Більш докладно про ці дослідження йдеться в нашій роботі [14].

2.3. Розрахунок параметрів електронної структури синтезованого карбиду.

Для з'ясування відмінностей, які привносять до електронної структури нікелю атоми вуглецю при їх локалізації в тетраедричній або в октаедричній пустотах його ґратки, нами були проведені розрахунки електронної зонної структури ГЦК нікелю та декількох моделей, які імітують розміщення в його ґратці одного атома вуглецю або в положенні $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (модель Ni₄C (tetra.)), або в положенні $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (модель Ni₄C (octa.)) (Таблиця 3). При цьому, саме модельний склад Ni₄C є найближчим до складу синтезованого карбиду Ni_{3,3}C (≈ 23 ат. % C, зразок 3–Ni–ВНТ (350 хв)), кристалічна структура якого та магнітні властивості досліджені експериментально (таблиці 1, 2). Розрахунки електронної структури проведені з використанням методу LMTO з врахуванням спіну поляризованої функціональної теорії густини (spin-polarized DFT) для некомпенсованих електронів.

Рис. 4 ілюструє результат розрахунку спектру густини електронних станів $N(E)$ для чистого ГЦК нікелю ($a = 6.654$ а.у.), який повністю відповідає літературним даним [13] та показує, що вершину валентної зони нікелю переважно формують його 3d

стани (блакитні лінії). В той час як 3p та 4s стани нікелю знаходяться на дні валентної зони і свій внесок до повної $N(E)$ (чорні лінії) майже не вносять (рис. 4).

Розраховані значення $N(E)$ для двох кубічних моделей Ni₄C (tetra.) та Ni₄C (octa.) з однаковим розміщенням атомів нікелю в межах примітивної ґратки ($a = 6.705$ а.у.), яка імітує ГЦК ґратку нікелю, та двома варіантами розміщення в ній атомів вуглецю (таблиця 3) наведені на рис. 4. Слід зазначити, що у випадку моделі Ni₄C (tetra.) атом вуглецю (положення $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$) однаково взаємодіє з кожним з чотирьох базових атомів нікелю Ni1, Ni2, Ni3 та Ni4, які на рівних міжатомних відстанях розміщені у вершинах його координаційного тетраедру. При цьому, міжатомні відстані поліедру CNi₄ дорівнюють 0,1537 нм (таблиця 3). В той час як у випадку моделі Ni₄C (octa.) до координаційного октаедру CNi₆ попарно включені лише атоми в положеннях Ni2, Ni3 та Ni4 (міжатомні відстані 0,1775 нм), а чотири атоми нікелю в положенні Ni1 розміщені від атома вуглецю на значно більшій відстані (0,3074 нм). Саме завдяки цьому у випадку моделі Ni₄C (octa.) 3d зона нікелю, внесок якої домінує в повній $N(E)$ валентної смуги, складається з двох підзон, вклад до яких вносять як 3d електрони атомів Ni2–Ni4 (темно блакитна лінія на рис. 4), так і 3d електрони атома Ni1 (світло блакитна лінія), на відміну від єдиної повної 3d зони нікелю в моделі Ni₄C (tetra.) (темно блакитна лінія).

Якщо, як показано вище, найвищу область валентної зони модельного карбиду Ni₄C в основному формують 3d електрони атомів нікелю, то її найнижчу область формують 2s та 2p стани вуглецю з домішкою 3p та 4s станів нікелю (рис. 4). Причому в моделі Ni₄C (tetra.) сумісна гібридизація 2s2p станів вуглецю та 3d3p станів нікелю настільки сильна, що веде до утворення окремого енергетичного рівня, в той час як в моделі Ni₄C (octa.) за рахунок

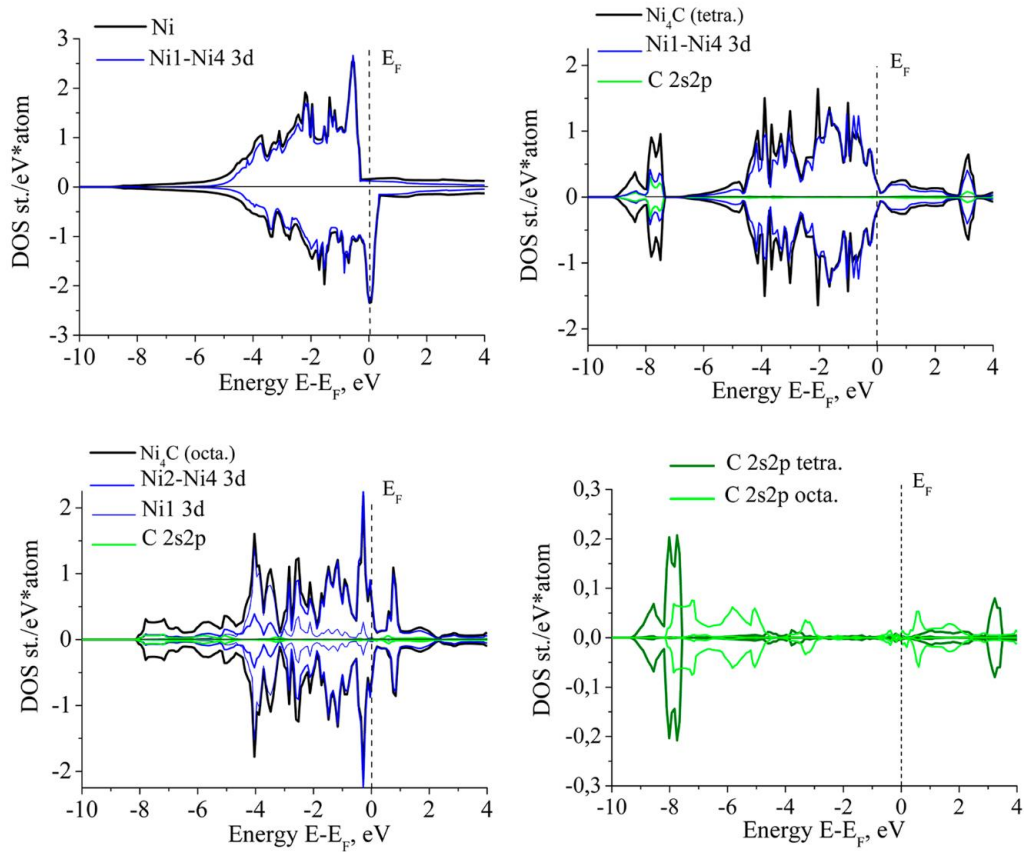


Рис. 4. Розраховані спектри густини електронних станів для нікелю та двох моделей Ni_4C (tetra.) та Ni_4C (octa.), запропонованих для опису структури синтезованого кубічного карбїду Ni_xC складу $\approx \text{Ni}_{3,3}\text{C}$.

Таблиця 3

Розраховані параметри електронної структури нікелю та модельних кубічних карбїдів складу Ni_4C

Модель	Розміщення атомів нікелю	Розміщення атомів вуглецю	Вміст вуглецю, ат. %	Енергія Фермі E_F , еВ	Намагніченість насичення M_s , μ_B	Магнітний момент, μ_{Ni} , μ_B
Ni_4C octa. [8]	Ni1 0 0 0	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	20	–	0,06 (Ni2-Ni4) 0,64 (Ni1)	2,45(Ni2-Ni4) 2,48 (Ni1)
ГЦК Ni	Ni2 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	–	0	10,1961	0,560	0,691
Ni_4C (tetra.)	Ni3 $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	20	29,0917	0,0062	2,86
Ni_4C (octa.)	Ni4 $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	20	17,8398	0,021 (Ni2-Ni4) 0,006 (Ni1)	2,10 (Ni2-Ni4) 1,36 (Ni1)

гібридизації ці стани лише формують нижню область валентної зони (рис. 4).

Результат розрахунку за формулою $p = (N\uparrow - N\downarrow)/(N\uparrow + N\downarrow)$ (де N розраховані значення густини електронних станів) величини спінової поляризації p для нікелю, а також для побудованих моделей карбїду Ni_4C (tetra.) й Ni_4C (octa.) наведено на рис. 5. Видно, що якщо для чистого нікелю критерій феромагнетизму Стонера [12] виконується, то згідно з теоретичними прогнозами карбїд Ni_4C мав би бути немагнітною (Ni_4C (tetra.)) або слабо магнітною речовиною (Ni_4C (octa.)). На це також вказують розраховані для цих моделей значення намагніченості насичення M_s (таблиця 3).

Тобто, спостережувана нами феромагнітна поведінка механохімічного продукту синтезу 3–Ni–

ВНТ (рис. 3) з теоретичними прогнозами щодо магнітних властивостей карбїду $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$ не узгоджується. Однак наявний феромагнетизм зразка, що містить цей карбїд (рис. 3, таблиця 2), можна пояснити можливою наявністю в продукті синтезу шихти Ni–ВНТ дуже малих областей (окремих зерен) чистого нікелю. Так, за даними авторів роботи [16], ізолювані в немагнітній матриці частинки Ni розміром біля 2,5 нм вже можуть проявляти феромагнітні властивості з $\mu_{\text{Ni}} = 0,6\mu_B$. При цьому, завдяки малому розміру такі частинки рентгенографічно виявлені не будуть.

Проте існують аргументи на користь того, що вуглець, занурений в результаті механохімічної взаємодії до ґратки нікелю, повинен суттєво змінювати магнітні властивості продукту синтезу.

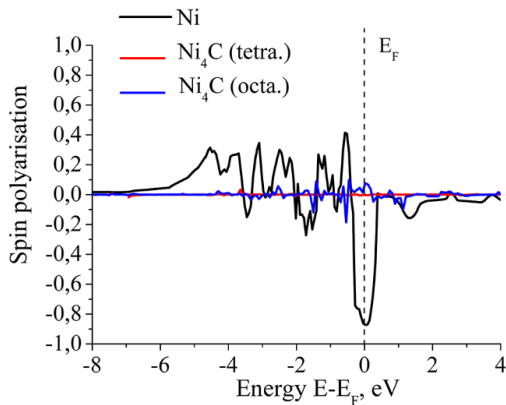


Рис. 5. Величина розрахованої спінової поляризації для ГЦК нікелю та двох моделей кубічного карбїду Ni_4C .

По-перше, хоча петля гістерезису для зразка 3–Ni–ВНТ, що містить карбїд $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$, і демонструє певну феромагнітну поведінку (рис. 3), але параметри цієї кривої є нижчими, ніж у нанопорошку чистого нікелю (таблиця 2). По-друге, наявну температурну залежність $\chi(T)$ для продуктів синтезу шихти Ni–ВНТ (рис. 2) можна описати в рамках моделі суперпарамагнетизму [12]. Тобто, магнітний стан зразка 3–Ni–ВНТ є таким, що описує систему випадково орієнтованих і невзаємодіючих однодомених магнітних наночастинок, магнітний момент яких внаслідок наявних теплових флуктуацій спонтанно й випадково змінює свою орієнтацію.

Таким чином, феромагнітні характеристики продукту механохімічного синтезу шихти Ni–ВНТ, який за даними рентгенівських досліджень містить лише кубічний карбїд $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$, цілком обумовлені присутніми в цьому продукті однодоменими магнітними наночастинами чистого нікелю.

Щодо парамагнітної поведінки продукту синтезу 3–Ni–ВНТ при температурах вищих за точку Кюрі, то слід зазначити, що при утворенні ГЦК ґратки нікелю гібридизація його валентних $3d4s$ станів здійснюється таким чином, що некомпенсованим в результаті залишається лише один електрон із $S = 1/2$, який і забезпечує парамагнітні властивості цього наноматеріалу з $\mu_{\text{Ni}} = 1,73\mu_{\text{B}}$ (таблиця 2). При утворенні кристалічної ґратки карбїду складів $\text{Ni}_{4,0}\text{C}$ та $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$ атоми вуглецю, заповнюючи в основному тетраедричні порожнини вихідної нікелевої ґратки, поступово руйнують певні зв'язки Ni–Ni й збільшують при цьому число електронів із неспареними спінами до двох і більше, при цьому, $\mu_{\text{Ni}} \approx 3,0\mu_{\text{B}}$ (таблиця 2). Про збільшення в карбїді $\text{Ni}_{4,0}\text{C}$ кількості валентних електронів свідчить також суттєвий зсув рівня Фермі, який відбувається незалежно від можливої локалізації атомів вуглецю у вихідній ґратці нікелю (таблиця 3).

Слід зазначити, що можливість утворення кубічного карбїду на базі ГЦК або *hpc* ґраток нікелю суто теоретично розглядалася авторами робіт [8, 16]. При проведенні ними розрахунків електронної структури запропонованих моделей в якості основної змінної, що варіюється, виступав період кристалічної ґратки, з врахуванням якого і визначали магнітні

характеристики прогнозованого карбїду. Крім того, при розгляді $N(E)$ кубічного карбїду Ni_4C , існування якого раніше лише передбачалося, автори роботи [8] розміщували вуглець в положенні $1/2 \ 1/2 \ 1/2$, тобто, припускаючи його розташування в центрі октаедричної пори. Варіант же розміщення атомів вуглецю в центрі тетраедричної порожнини досі не розглядався.

Суттєвою перевагою даної роботи, на наш погляд є те, що визначення параметрів електронної структури ГЦК карбїду нікелю було виконано для експериментально синтезованого кубічного карбїду $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$, а проведені нами розрахунки базуються на результатах рентгенівського дослідження його кристалічної структури, які переконливо вказують на розміщення атому вуглецю в тетраедричних порах вихідної ґратки нікелю [6]. Відомо також, що таку просторову орієнтацію може забезпечувати sp^3 гібридизація наявних орбіталей атому вуглецю, яка веде до утворення в ньому чотирьох однакових гібридних орбіталей, направлених до вершин тетраедру. Тому саме тетраедрична координація атому вуглецю, на наш погляд, є більш природною, ніж октаедрична, реалізація якої потребує переводу атомів вуглецю в збуджений стан для забезпечення sp^3d^2 гібридизації. Більше того, гібридизовані sp^3 орбіталі легко перекриваються з $3d$ орбіталами нікелю, що і веде при розгляді моделі Ni_4C (tetra.) до утворення нових енергетичних станів (Рис. 4).

Висновки

В даній роботі викладені результати експериментального дослідження кристалічної структури та магнітних властивостей кубічного карбїду граничного складу $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$, який було отримано при механохімічній обробці шихти Ni–ВНТ (3:1) у високоенергетичному кульовому планетарному млині. Результати дослідження кристалічної структури (належність до дефектної структура типу ZnS сфалерит) були взяті за основу при розрахунку параметрів електронної структури цього карбїду.

Протиріччя між слабким феромагнетизмом продукту синтезу шихти Ni–ВНТ (3:1), який згідно з рентгенівськими даними містить лише карбїд $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$, та розрахунковою немагнітною поведінкою цього карбїду пояснено існуванням в досліджуваному зразку залишкових однодомених магнітних наночастинок чистого нікелю. Вочевидь, при збільшенні тривалості механохімічної обробки шихти немагнітний стан можна буде досягнути за рахунок насичення вуглецем всіх ґраток нікелю.

На основі експериментальних даних, отриманих при дослідженні кристалічної структури та магнітних властивостей продуктів синтезу, а також на основі розрахунків параметрів електронної структури показано, що в кубічному карбїді змінного складу NiC_x , який утворюється при механохімічній обробці шихти Ni–ВНТ, розташування атомів вуглецю в тетраедричних порожнинах є пріоритетним.

Дане дослідження виконано у рамках держбюджетної програми Міністерства освіти і науки України No. 0119U100184.

Наконечна О.І. - д.ф.-м.н., с.н.с., старший науковий співробітник фізичного факультету;
Іваненко К.О. - к.ф.-м.н, старший науковий співробітник;
Курилюк А.М. - к.ф.-м.н, науковий співробітник фізичного факультету;
Білявина Н.М. - к.ф.-м.н, с.н.с., старший науковий співробітник фізичного факультету.

- [1] M. Dashevskiy, N. Belyavina O. Nakonechna, Yu. Titov, French-Ukrainian Journal of Chemistry 7(1), 113 (2019) (DOI: 10.17721/fujcV7I1P113-120).
- [2] O. Nakonechna, M. Dashevskiy, N. Belyavina, Metallofizika I NoveishieTehnologii 40(5), 414 (2018) (DOI: 10.15407/mfint.40.05.0637).
- [3] O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, S. Revo, Advanced Powder Technology 28(3), 964 (2017) (DOI: 10.1016/j.appt.2016.12.026).
- [4] O.I. Nakonechna, M.M. Dashevski, A.M. Kurylyuk, N.N. Bilyavyna, Physics and Chemistry of Solid States, 20(1), 13 (2019) (DOI: 10.15330/pcss.20.1.13-1713).
- [5] O.I. Nakonechna, M.M. Dashevskiy, O.I. Boshko, V.V. Zavodyanny, N.N. Belyavina, Progress in Physics of Metals 20(1), 1 (2019) (DOI: [10.15407/ufm.20.01.001](https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.001)).
- [6] O.I. Nakonechna, N.N. Belyavina, M.M. Dashevskiy, A.M. Kuryliuk, V.A. Makara, Dopov. Nac. akad. nauk Ukr. 4, 50 (2019) (DOI: 10.15407/dopovidi2019.04.050).
- [7] V.K. Portnoi, A.V. Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov, The Physics of Metals and Metallography, 109(2), 153 (2010) (DOI: [10.1134/S0031918X10020079](https://doi.org/10.1134/S0031918X10020079)).
- [8] J. Yang, Z. Xiao, Z. Li, Q. Wen, F. Yang, Computational Condensed Matter, 1, 51 (2014) (DOI: 10.1016/j.cocom.2014.11.002).
- [9] L. He, W. Zheng, W. Zhou, H. Du, C. Chen, L. Guo, Journal of Physics: Condensed Matter. 19(3), 036216 (2007) (DOI: 10.1088/0953-8984/19/3/036216).
- [10] X. He, W. Zhong, C. T. Au, Y. Du, Nanoscale Research Letters, 8(1), 446 (2013) (DOI: 10.1186/1556-276X-8-446).
- [11] L. Yue, R. Sabiryanov, E.M. Kirkpatrick, D.L. Leslie-Pelecky, Physical Review B 62(13), 8969 (2000) (DOI: 10.1103/PhysRevB.62.8969).
- [12] R.M. Bozort, Ferromagnetism (IEEE Press, Wiley, 1993).
- [13] J.F. Loffler, W. Wagner, Phys. Rev. B, 57(5), 2916 (1998) (DOI: 10.1103/PhysRevB.57.2915).
- [14] O.I. Nakonechna, N.N. Belyavina, R.V. Ostapenko, A.M. Kuryliuk, V.A. Makara, Dopov. Nac. akad. nauk Ukr. 6, 36 (2019) (DOI: 10.15407/dopovidi2019.06.036).
- [15] D.S. Il'yushchenkov, V.M. Kozhevnikov, S.A. Gurevich, Phys. Solid State, 61, 1683 (2019) (DOI: 10.1134/S1063783419100184).
- [16] C.M. Fang, M.H. F.Sluis, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, Physical Review B 86(13), 134114 (2012) (DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134114).

O. Nakonechna¹, K. Ivanenko², A. Kuryliuk¹, N. Belyavina¹

Parameters of Crystal and Electronic Structure and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$ Cubic Carbide

¹Taras Shevchenko national university of Kyiv, Kyiv, Ukraine, lesnak4@gmail.com
²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, spite02@gmail.ru

The cubic $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$ carbide has been fabricated by mechanical alloying of elemental Ni powder and the multiwalled carbon nanotubes in a high energy planetary ball mill. Crystal structure of carbide obtained belongs to the defective structure of ZnS sphalerite type according to x-ray diffraction data. Parameters of the electronic structure of $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$ were calculated by linearized muffin-tin orbitals method within the plane-wave approximation using as an input the defined parameters of crystal structure. Magnetic properties, such as temperature and field dependences of the magnetic susceptibility of $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$ have been studied. Based on experimental data obtained by studying the crystal structure and magnetic properties of $\text{Ni}_{3,3}\text{C}$, as well as on the basis of calculations of electronic structure parameters, a preferred displacement of the carbon atoms in tetrahedral voids of Ni crystal lattice has revealed.

Keywords: mechanical alloying; nanoscale material; x-ray diffraction; crystal structure; electronic structure; superparamagnetism.