"магнітний скирміон"

МАГНІТНІ ВИХОРИ В ХІРАЛЬНИХ КРИСТАЛАХ: ПОШУК МАГНІТНИХ СКИРМІОНІВ У СИСТЕМАХ Cr – {Mn, Fe, Co, Cu, Ru, Pd} – Ni – Si

2019/2020

3MICT

АНОТАЦІЯ	3
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1 Скирміон-квазічастинка, його характеристики, передумови його ви	вчення у
галузі фізики твердого тіла	9
1.2 Стабільність магнітного скирміона, його властивості та відомі особ	бливості
поведінки у кристалах	10
1.3 Нуклеація, виявлення та анігіляція магнітних скирміонів	12
1.4 Огляд перспективних скирміонних сполук	13
2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	15
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	17
3.1 Структурні дослідження	17
3.2 Магнітні дослідження	28
ВИСНОВКИ	34
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	35

АНОТАЦІЯ

У роботі описано синтез сполук – потенційної основи новітніх матеріалів із магнітними скирміонами. Магнітні скирміони – наноскопічні вихроподібні дефекти спінової текстури феромагнетиків. Вони, завдяки своєму компактному розміру, становлять науковий та технологічний інтерес, оскільки можуть бути застосованими у пристроях збереження та відтворення інформації, квантових комп'ютерах.

електродугової Методом плавки синтезовано сплави системах y Cr–{Mn, Fe, Co, Cu, Ru, Pd}–Ni–Si. Ha рентгенофазового основі та рентгеноструктурного аналізів підтверджено існування при 900 °С тернарної сполуки Cr_{1.5}Ni_{2.5}Si та встановлено існування п'яти нових тетрарних сполук в системах Cr-{Co, Cu, Fe, Pd, Ru}-Ni-Si із структурою типу Au₄Al (просторова група Р2₁3), що є впорядкованою похідною заміщення структурного типу βМп (просторова група P4₁32) і є перспективною для пошуку магнітних скирміонів.

Зразки $Cr_{30}Ni_{50}Si_{20}$ та $Cr_{26}Cu_9Ni_{47}Si_{18}$ досліджували методом високотемпературної диференціальної скануючої калориметрії. Аналіз отриманих кривих засвідчив відсутність будь-яких перетворень для фаз $Cr_{1,5}Ni_{2,5}Si$ та $(Cr_{0,317}Cu_{0,110}Ni_{0,573})_4Si$ у широкому інтервалі температур (20–1150 °C).

Для однофазних зразків було досліджено температурну залежність магнітної сприйнятливості у зовнішніх магнітних полях індукцією від 0,01 до 10,0 Тл. Встановлено, що для синтезованих сполук властивий парамагнітний характер магнітного впорядкування. Найкращі результати отримано для сплаву $Cr_{26}Pd_9Ni_{47}Si_{18}$, де парамагнітна температура Кюрі становить $\theta_P = -3,4$ K, що може свідчити про послаблення антиферомагнітного характеру взаємодій та наближення до феромагнітного впорядкування, яке є необхідною умовою для нуклеації магнітних скирміонів.

3

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

- *a*, *b*, *c* параметри елементарної комірки,
- DWM domain-wall memory, бігова пам'ять,
- $D_{\rm X}$ густина,
- F(000) кількість електронів у елементарній комірці,
- М вектор елементарного намагнічення,
- ppm part per million, мільйонна частка,
- RAM random access memory, пам'ять з довільним доступом,
- *S* скирміонне число,
- V-об'єм елементарної комірки,
- Х-неідентифікована фаза (фази),
- x, y, z координати атомів,
- Z-число формульних одиниць в елементарній комірці кристала,
- λ довжина хвилі,
- ат. % атомний відсоток,
- *B*_{ізо.} ізотропний параметр зміщення атома,
- мас. % масовий відсоток,
- *МРТ* магнітно-резонансна томографія,
- об. % об'ємний відсоток,
- ПГ просторова група,
- СП символ Пірсона,
- СТ структурний тип.

ВСТУП

Актуальність та наукова новизна теми

Із всесвітньою глобалізацією повстає проблема ефективного та надійного збереження інформації для потреб людства. Сучасні пристрої збереження та відтворення інформації попри здатність зберігати величезні об'єми даних різного типу мають численні недоліки включаючи недостатню в сучасному розумінні щільність запису даних (площа магнітного домену, що несе один біт інформації є відносної громіздкості дисків великою). ЩО призводить до занадто та накопичувачів. Носії різного роду надзвичайно чутливі до дії зовнішнього магнітного поля, температури, що, в кінцевому результаті, може призвести до втрати інформації. Розвиток інформаційного простору нашого світу разом із стрімким науково-технічним прогресом XXI століття привів до утворення принципово нової галузі науки про матеріали – квантового матеріалознавства.

Предмет квантового матеріалознавства – дизайн та синтез функціональних матеріалів на нано- та мікроскопічному рівні. Створення так званих "розумних матеріалів", чиї особливості полягали б у присутності тих чи інших квантових ефектів з макроскопічними проявами, має великі перспективи. В першу чергу такі матеріали стануть в пригоді інженерам-мікроелектронікам та спінтронікам, які використовують квантові властивості спіну електрона та поляризовані струми з метою вирішення певних технологічних завдань. Окрім цього, квантові матеріали неодмінно знайдуть своє застосування у медицині, адже до квантових матеріалів належать й надпровідники. Розробки високотемпературних надпровідників неодмінно позначилися б на якості та доступності таких важливих методик дослідження тіла людини як магнітно-резонансна томографія (МРТ). Іншою галуззю застосувань, для яких може бути використана топологічна природа скирміонів, є нанорозмірні радіочастотні пристрої. Наприклад, динамічний режим, пов'язаний з топологічною сутністю одиночних скирміонів, обмежених магнітними точками – це режим низькочастотного дихання.

дихання магнітного скирміона, індукований крутними моментами, може бути використаний для генерування радіочастотного сигналу, якщо точка, що містить скирміон є частиною магніторезистивного пристрою, такого як спіновий клапан або магнітне тунельне з'єднання. Однією з переваг результуючого осцилятора крутного моменту на основі магнітних скирміонів порівняно з, наприклад, вихровим спіновим генератором крутного моменту, було б те, що магнітний скирміон, будучи локалізованим солітоном, буде менш чутливим до зовнішніх збурень і, таким чином, забезпечить більшу надійність пристроїв такого роду, що уможливить їх застосування у військово-стратегічних цілях [1].

Магнітні скирміони є унікальною можливістю інтегрування здобутків топології у повсякденне життя, а саме, у пристрої збереження та відтворення інформації, для створення квантових комп'ютерів. Попри те, що найновіші фундаментальні відкриття в галузі фізики конденсованої матерії (такі як поверхнева високотемпературна надпровідність чи квантовий ефект Холла) у той чи інший спосіб пов'язані із математичним апаратом топології, на сьогодні магнітні скирміони несуть найбільшу надію неодмінного їхнього впровадження у техніку. Насамперед, магнітні скирміони можна ефективно використовувати замість звиклих магнітних доменів у таких технологіях як DWM (domain-wall memory, бігова пам'ять) та RAM (random access memory, пам'ять з довільним доступом). Солітонний характер магнітних скирміонів створює можливість кодування бітів інформації у вигляді послідовності індивідуальних скирміонів на магнітній доріжці. У порівнянні з магнітними доменами, магнітні скирміони мають низку переваг, які полягають у можливості їх стиску у декілька разів, що зумовлює стиск самої магнітної доріжки [2]. Це, у свою чергу, забезпечує більшу щільність запису даних, що й зумовлює технологічне, економічне та стратегічне зацікавлення у синтезі скирміонних матеріалів.

Дослідження скирміонних спінових станів проводять в таких лабораторіях світу як Національна лабораторія Оук-Риджу (штат Теннессі, США), лабораторія наноскопічних магнітних матеріалів та магноніки, Федеральна політехнічна школа Лузанни (Лузанна, Швейцарія) та лабораторіях Мюнхенського технічного університету (Мюнхен, Німеччина).

Мета дослідження та її реалізація

Зважаючи на свою перспективність, тематика скирміонних матеріалів не могла оминути спектр наукових інтересів кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Основною метою цих досліджень є синтез такого роду квантових матеріалів, а отже, система експериментів описаних у цій роботі є спрямованою на пошук речовин із хіральною структурою, які б кристалізувалися в кубічних чи тетрагональних структурних типах і мали гвинтові симетрії та oci при цьому характеризувалися конкретними магнітними властивостями, такими як додатним значенням парамагнітної температури Кюрі та феромагнітним впорядкуванням. Останні твердження становлять структурну та магнітну умови нуклеації магнітного скирміона в кристалі, оскільки подібні наявністю хіральних міжспінових взаємодій системи характеризуються Дзялошинського-Морії [3], і тому є перспективними як квантові матеріали.

Провівши огляд літературних відомостей, нас насамперед зацікавили сполуки, що кристалізуються в структурному типі β Mn (просторова група $P4_132$, символ Пірсона cP20, параметри елементарної комірки a = 0,62747 нм [4, 5]) та його похідних, адже в сполуках із такою ж [6] або подібними [7, 8] структурами вже були зафіксовані магнітні скирміони попередньо. Свої дослідження ми розпочали із системи Cr–Ni–Si, оскільки подібні об'єкти досліджень є традиційними для кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, а також, із літературних відомостей [9], відомо, що у цій трикомпонентній системі існує сполука із структурою типу β Mn. Отже, перші синтезовані у цьому дослідженні зразки були сплавами хрому, нікелю та кремнію.

<u>Об'єкт дослідження</u> – сплави системи Cr–Ni–Si, заміщені малими (< 10 ат. %) кількостями *d*-металів Mn, Fe, Co, Cu, Ru та Pd, їхня кристалічна структура та магнітні властивості.

<u>Предмет дослідження</u> – особливості кристалічної структури та магнітних властивостей сплавів системи Cr–Ni–Si: модифікація структури та властивостей зміною хімічного складу сплаву шляхом ізоморфного заміщення атомів.

<u>Методи дослідження</u> – синтез зразків методом електродугового сплавляння шихти металів, ренгенофазовий та ренгеноструктурний аналіз, диференціальна скануюча калориметрія.

Обсяг і структура роботи

Робота складається із вступу, трьох розділів, висновків та переліку літературних посилань. Її викладено на 39 сторінках основного тексту без додатків, рукопис містить 9 рисунків і 9 таблиць.

Зразки протестовані в лабораторіях Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка (м. Дрезден, Німеччина)

Отримані результати апробовані на п'яти наукових конференціях:

- ✓ 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements "*SCTE*'18", 2018, Vienna, March 25 29.
- ✓ XX Українська конференція з неорганічної хімії, Дніпро, 2018, 17 20 вересня.
- ✓ Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА – 2019", Львів, 2019, 14 – 16 травня.
- ✓ Звітна студентська наукова конференція, Львів, 2019, 16 травня.
- ✓ XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2019, September 22 – 26.

Опубліковані в двох статтях:

- ✓ Вісн. Львів. універ. Сер. хім. 2018
- ✓ Solid State Phenom. 2019.

Одна стаття подана до друку:

✓ Вісн. Львів. універ. Сер. хім. 2020

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Квазічастинка скирміон, її характеристики, передумови її вивчення у галузі хімії і фізики твердого тіла

Скирміони як квазічастинки були вперше передбачені британським фізикомтеоретиком Тоні Скайрмом (Tony Skyrme) у 1962 році – вони слугували обґрунтованою математичною моделлю опису баріонів. Тоні Скайрм свого часу був співробітником Мангеттенського проекту, відомий завдяки розробці першої моделі ефективних взаємодій між нуклеонами в ядрі при нульовому потенціалі та рівнянням стану нейтронної зорі. Найбільшу славу Скайрму принесло моделювання першого топологічного солітона, згодом названого на його честь скирміоном [10]. Це явище залишалося теоретичним десятиліттями, аж поки ці квазічастинки не виявили експериментально у сполуці MnSi [7]. Манган силіцид кристалізується в кубічному структурному типі FeSi (просторова група $P2_13$, символ Пірсона cP8, a = 0,4565 нм, Z = 4 [5]). Ця просторова група належить до хіральних, тому можливі "ліві" та "праві" кристали, які є дзеркальним відображенням один одного. Хіральність скирміона полягає у наявності двох енантіоморфів, що відрізняються напрямом обертання спіралі, утвореної спінами атомів в межах магнітного дефекту.

Скирміон є своєрідним магнітним доменом, а, отже, оточений доменною стіною. Зважаючи на механізм зміни орієнтації спіна між сусідніми різнонамагніченими ділянками, навколо магнітного скирміона формується доменна стіна Нееля чи Блоха. Тип доменної стіни визначає спосіб упорядкування спінів у межах самого магнітного скирміона, тому розрізняють скирміон Блоха і скирміон Нееля (рис. 1).

Напрямок спіну всередині скирміона Блоха змінюється із зафіксованою хіральністю з напрямом угору (по краях), донизу (в центрі) та спіральним впорядкуванням спінів атомів (між краєм та центром), що яскраво ілюструється стереографічною проекцією даного магнітного дефекту (середня частина рис. 1).

9

Такі топологічні структури можна зобразити у тривимірному просторі: скирміон Блоха нагадує за виглядом вихор, тому цю частинку також називають "скирміон-вихор" (англ. "vortex skyrmion"), а скирміон Нееля, знову ж таки за візуальною схожістю, називають "скирміоном-їжаком" (англ. "hedgehog skyrmion") (див. рис. 1).



Рис. 1 Варіанти впорядкування спінів атомів у магнітному скирміоні.

1.2 Стабільність магнітного скирміона та його властивості

В більшості систем спінова конфігурація скирміона визначається хіральними взаємодіями Дзялошинського-Морії [3], хоча інші типи локалізованих гвинтових магнітних текстур, як, наприклад, магнітні бульбашки, можуть бути стабільними лише за рахунок дипольних ефектів. Варто зазначити, що у цьому випадку магнітним дефектам не буде властива хіральність – ключова характеристика магнітного скирміона.

Топологічний індекс або скирміонне число *S* – є числовою характеристикою стабільності скирміона. Скирміонне число [1] є інтегральною функцією М – вектора елементарного намагнічення та обчислюється за формулою: $S = \frac{1}{4\pi} \iint_{\alpha} \vec{M} \cdot \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial x} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial y} \right) dx dy = \pm 1 \ [1].$

Нормоване намагнічення можна відобразити поверхнею сфери (4 π), тому воно може бути дискретним, а отже, квантується. Ця властивість є дуже важливою у розумінні топології скирміона, оскільки вона забезпечує топологічний захист спінової конфігурації. Як наслідок, скирміон не може перейти у іншу магнітну конфігурацію з іншим значенням S – топологічний бар'єр стабілізує даний магнітний дефект [1].

Магнітні скирміони – надзвичайно маленькі спінові формування, діаметром у кілька нанометрів, тому поводять себе як частинки, які можна створювати, переміщати та знищувати, що робить їх ідеальними для застосування в пристроях збереження та відтворення інформації, квантових комп'ютерах, а також телекомунікаційних технологіях. Важливою властивістю скирміона є солітонна природа цієї квазічастинки – скінченне розширення дозволяє йому рухатися та взаємодіяти як частинка, а також за певних умов переходити у збуджений стан.

Розмір скирміона є надзвичайно важливою характеристикою цього магнітного дефекту, оскільки він відрізняє його від магнітних бульбашок та інших спінових текстур. Радіус скирміона – це радіус кола, утвореного геометричним місцем точок, що оточують скирміон, для яких намагнічення дорівнює нулю. Досі невідомо, як розмір скирміонів, який може коливатися в межах від 1 до 1000 нм, та їхня концентрація у провіднику впливає на швидкість переміщення під впливом електричного струму. Варто зауважити, що скирміони починають рухатися лише після прикладення певної критичної густини струму. Із збільшенням густини струму, менші скирміони (< 200 нм) збільшують свою швидкість більш стрімко, ніж великі, хоча існують і винятки [1]. Отже, залежність швидкості руху скирміона від його радіусу не є до кінця зрозумілою на сьогоднішній день. Така залежність не є єдиною загадкою цього магнітного солітона. Більшість дослідів та отриманих сьоголнішній результатів стосуються скирміонів радіусом на день 100 нм і більше, хоча технічне зацікавлення становлять у десять разів менші квазічастинки. З іншого боку, за рахунок електростатичних сил відштовхування

скирміони, що рухаються близько до поверхні провідника, мають більшу швидкість ніж ті, що рухаються у товщі. Тому, важливо зрозуміти наскільки гомогенним має бути сам провідник, щоб забезпечити рівномірний рух цих квазічастинок [11], як цього вимагають спінтронні прилади.

Рух скирміонної гратки (тривимірна сукупність рівновіддалених магнітних скирміонів), спричинений спінполяризованим струмом, був помічений ще в перших дослідах на цю тематику. В 2010 році для сполуки MnSi зафіксували обертання скирміона навколо своєї осі [12], а вже у 2012 для FeGe був зафіксований поступальний рух ґратки зі скирміонів [13, 14]. Цей ефект можна пояснити дією новоутвореного електромагнітного поля, зумовленого спіновою текстурою системи скирміонів [15]. Загальною особливістю руху скирміонів під дією струму є співіснування повздовжнього (в напрямку струму) та поперечного рухів. Поперечна складова руху скирміонної ґратки є результатом дії гіроскопічних сил, пов'язаних із топологією цієї частинки.

Рух скирміонів також вивчали методами комп'ютерних симуляцій. З початку руху скирміон має і повздовжню і поперечну швидкості руху, але остання є обмеженою за рахунок електростатичних сил відштовхування. Результуючий рух є паралельним та співнапрямленим до струму, а сама величина швидкості залежить від густини струму, яка цей рух спричиняє [16].

1.3 Нуклеація, виявлення та анігіляція магнітних скирміонів

скирміони велику перспективу Магнітні становлять застосування в технологіях збереження та відтворення інформації, для створення квантових комп'ютерів. Хоча стрімкий розвиток квантового матеріалознавства останніми роками призвів до накопичення знань та експериментальних даних про цю квазічастинку, скирміони й досі залишаються об'єктом зацікавлення науковців із Головний виклик, який "кидає" цей магнітний цілого світу. дефект експериментаторам – це контрольоване та просте маніпулювання цими вихровими магнітними текстурами за кімнатної температури у кристалічних тілах.

12

Застосування скирміонів у різного типу електронних пристроях має сенс лише у тому випадку, коли ними можна маніпулювати (переміщати, переводити у збуджений стан тощо) із малою затратою енергії. Без сумніву, контрольоване створення та знищення скирміонів є необхідним для різного роду технологічних застосувань цих квазічастинок. Існує кілька стратегій нуклеації (зародження) єдиного скирміона в певній точці матеріалу: на основі явища передачі спінового крутного моменту під дією електричного струму (current-induced spin transfer torques) [17] та за рахунок негомогенності струму при проходженні через вузькі ділянки провідника [18] або електричного поля [19].

З точки зору функціонування спінтронних приладів, електричне виявлення індивідуальних скирміонів є необхідним. Одним із запропонованих рішень цієї проблеми є використання найбільш інноваційного підходу, пов'язаного з топологічними характеристиками скирміона, що базується на явищі топологічного ефекту Холла. Цей ефект є результатом набування електронами провідності фази Беррі при проходженні над скирміоном. Фаза Беррі пропорційна до скирміонного числа *S* і є джерелом новоутвореного магнітного поля, створеного скирміоном. Це поле спричиняє поперечне відхилення траєкторії електронів та призводить до можливості фіксування значень напруги Холла, що забезпечує суто електричний метод виявлення скирміонів у матеріалі [20]. Для відомих скирміонних сполук [1, 6, 7, 14] скирміонний спіновий стан існує в досить вузький інтервалах температури та зовнішнього магнітного поля. Тому, анігіляція магнітного скирміона передбачає зміну одного із цих параметрів [7].

1.4 Огляд потенційних скирміонних сполук

Загалом скирміонний спіновий стан спостерігали у таких сполуках: MnSi (CT FeSi, CП *cP*8, ПГ *P*2₁3) [7], FeGe (CT FeSi, CП *cP*8, ПГ *P*2₁3) [14], а також у сполуках Cu₂[SeO₃]O (CT Cu₂[SeO₃]O, CП *cP*56, ПГ *P*2₁3), Co₁₀Zn₁₀ (CT β Mn, CП *cP*20, ПГ *P*4₁32) та Co₆Zn₈Mn₆, (CT β Mn, CП *cP*20, ПГ *P*4₁32) [6]. Отже, зважаючи на тенденцію до утворення скирміонів у силіцидах та германідах

13

d-елементів [7, 14], що кристалізуються у структурах родини βMn, нами було розпочато дослідження у системі Cr–Ni–Si, адже в ході літературного огляду було виявлено, що σ-фаза в цій системі [9] відповідає усім вищезгаданим структурним умовам нуклеації скирміона в кристалі.

Провівши огляд літературних відомостей, нас насамперед зацікавили сполуки, що кристалізуються в структурному типі β Mn (просторова група *P*4₁32, символ Пірсона *сP*20, параметри елементарної комірки *a* = 0,62747 нм [5]) та його похідних, оскільки саме для сполук, що кристалізуються у структурах цієї родини, є властивий скирміонний спіновий стан [1, 6, 7].

Дослідження нами розпочаті в системі Cr–Ni–Si, оскільки автори праці [9] визначили у системі Cr–Ni–Si існування σ фази (*P4/mnm*), виявленої у зразках з вмістом 10 % Si та 25–30 % Ni, відпалених за температури 1100 °C, тоді як сплави з вмістом 20 % Si та 45–55 % Ni (відпалених за 400–800 °C), в основному, містять фазу зі структурою типу βMn. Кристалохімічні характеристики інших сполук системи Cr–Ni–Si подано в табл. 1.

Таблиця 1

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група
Cr ₆ Ni ₁₆ Si ₇	Mg ₆ Cu ₁₆ Si ₇	<i>cF</i> 116	Fm-3m
$Cr_{9,5}N_{112,5}S_{17}$	20 10 ,		
$Cr_{1,5}Ni_2Si_{2,5}$	MnaNiaSi	cF06	Ed 3m
Cr _{2,4} Ni _{1,5} Si _{2,1}	101113111201	01/90	1'4-511
Cr _{0,4} Ni _{0,6} Si	FaSi	c DQ	D7.3
Cr _{0,6} Ni _{0,4} Si	ГСЫ	CI 0	1 213
Cr _{1,5} Ni _{2,5} Si	Au ₄ Al	<i>cP</i> 20	<i>P</i> 2 ₁ 3
CrNiSi	TiNiSi	oP12	Pnma
Cr _{0,65} Ni _{0,25} Si _{0,1}	$\sigma(C_r - E_{2})$	+D20	DA /manana
Cr _{0,62} Ni _{0,25} Si _{0,13}	0(C10,49Fe0,51)	150	Γ42/MNM

Кристалографічні характеристики сполук системи Cr-Ni-Si [5]

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтез та гомогенізація зразків

З метою одержання однофазних зразків, що містять фазу зі структурою типу β Mn чи його похідних, була синтезована велика кількість зразків різного кількісного складу у системах Cr–{Mn, Fe, Co, Cu, Ru, Pd}–Ni–Si методом електродугового сплавляння. Для синтезу використали чисті полікристалічні прості речовини (\geq 99,9 мас. % основного компонента). Зразки виготовляли масою 1 або 2 г сплавлянням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі на мідному охолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода в атмосфері аргону (99,998 об'ємних % Ar, додатково очищеного за допомогою розплавленого Tiгетера) під тиском 5·10⁴ Па. Перед поданням аргону для сплавляння піч промивали аргоном під тиском 3·10⁴ Па. Зразки після першого сплавляння проплавляли повторно, перевернувши їх на іншу сторону для одержання гомогенних зразків. Втрата маси під час синтезу зразків становила менше 1% від загальної маси.

Для усіх зразків був проведений гомогенізуючий відпал при 900 °С, тривалість якого коливалася від 2 до 5 тижнів. Зразки відпалювалися в окремих кварцових ампулах у муфельній електропечі VULKAN A – 550 з автоматичним регулюванням температури з точністю ±5 K, після чого були швидко охолоджені.

Дослідження фазового складу зразків та кристалічної структури сполук

Рентгенівський фазовий аналіз полікристалічних зразків проведений на основі даних, отриманих на порошкових дифрактометрах ДРОН – 2.0М (Fe K α проміння, $\lambda = 0,1936041$ нм) та Huber Image Plate Camera – G670 (Cu K α_1 проміння, $\lambda = 0,154056$ нм).

Фазовий аналіз та уточнення структури проведено методом Рітвельда за допомогою програм DBWS – 9807 [21], пакету програм WinCSD – 2000 [22] та FullProf Suite [23]. Для пошуку прототипів використовували довідник Handbook of Inorganic Substances [4], бази даних Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database

for Inorganic Compounds [5] та ТҮРІХ [8], а для графічного зображення структур – програму DIAMOND [24].

Високотемпературна диференціальна скануюча калориметрія (HDSC)

Для окремих зразків було проведено високотемпературну диференціальну скануючу калориметрію (HDSC) на синхронному термоаналізаторі Linseis STA PT 1600 в атмосфері динамічного аргону (5 – 6 л/год) зі швидкістю нагріву та охолодження 10 °C/хв в температурному інтервалі 20 – 1150 °C.

Дослідження магнітних властивостей

Дослідження залежності магнітної сприйнятливості від температури було здійснено на магнетометрі SQUID (MPMSXL7, Quantum Design) в зовнішніх полях індукцією від 10 мТл до 10 Тл та в температурному інтервалі між 1,8 та 400 К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Структурні дослідження

<u>Дослідження зразків системи Cr–Ni–Si ma Cr–Co–Ni–Si</u>

Невідпалені зразки

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу усі невідпалені зразки системи Cr–Ni–Si (Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀, Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀) [25] містять фазу Cr_{1,5}Ni_{2,5}Si (CT Au₄Al, CП *cP*20, ПГ *P*2₁3), що кількісно переважає в усіх синтезованих зразках. Зразок Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀ виявився двофазним, крім основної фази (Cr_{1,5}Ni_{2,5}Si), він містить 5,5(3) мас. % тернарної фази Cr₆Ni₁₆Si₇ (CT Mg₆Cu₁₆Si₇, CП *cF*116, ПГ *Fm*-3*m*); зразок Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀ також є двофазним, додатковою фазою у цьому зразку Cr_{0,4}Ni_{0,6}Si (CT FeSi, СП *cP*8, ПГ *P*2₁3) із вмістом 28,9(3) мас. %. Варто зазначити, що дифрактограма зразка Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀ містить неідентифіковані піки (слідові кількості), що не належать жодній відомій тернарній сполуці системи Cr–Ni–Si чи бінарним сполуках систем, що обмежують досліджувану нами потрійну систему. Уточнені параметри елементарних комірок усіх ідентифікованих фаз подано у табл. 2, а дифрактограми невідпалених зразків Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀ та Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀ – на рис. 2.

Було проведено повне уточнення структури методом Рітвельда на основі дифракційних даних від полікристалічних зразків $Cr_{30}Ni_{50}Si_{20}$, $Cr_{35}Ni_{45}Si_{20}$ та $Cr_{25}Ni_{55}Si_{20}$. Результати уточнення, а також координати, ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $Cr_{1,5}Ni_{2,5}Si$ (СТ Au₄Al), $Cr_6Ni_{16}Si_7$ (СТ Mg₆Cu₁₆Si₇) та $Cr_{0,4}Ni_{0,6}Si$ (СТ FeSi) подано у табл. 3. Уточнення складу статистичної суміші атомів хрому та нікелю в положеннях 12*b* та 4*a* для фази $Cr_{1,5}Ni_{2,5}Si$ (СТ Au₄Al) не проводили, склад зафіксували співвідношенням $M1 = M2 = Cr_{0,375}Ni_{0,625}$; уточнення координат та параметрів (теплового) зміщення атомів для фази $Cr_6Ni_{16}Si_7$ (СТ Mg₆Cu₁₆Si₇) не проводили (вміст фази у зразку становив 5,5(3) мас. %) [25].

Фазовий склад зразків $Cr_{30}Ni_{50}Si_{20}$, $Cr_{35}Ni_{45}Si_{20}$, $Cr_{25}Ni_{55}Si_{20}$

та параметри елементарних комірок індивідуальних фаз [25]

Snazok	Фаза	СТ	анм	V нм ³	Вміст фази,
эразык	Ψu3u			v , 111vi	мас. %
CraNizsia	Cr _{1,5} Ni _{2,5} Si	Au ₄ Al	0,612781(5)	0,230099(5)	94,5(1)
CI 301NI 50SI 20	Cr ₆ Ni ₁₆ Si ₇	Mg ₆ Cu ₁₆ Si ₇	1,10953(4)	1,3659(1)	5,5(3)
	Cr _{1,5} Ni _{2,5} Si	Au ₄ Al	0,611702(9)	0,22889(1)	~ 100
$Cr_{35}Ni_{45}Si_{20}$	V				Слідові
	Λ				кількості
Cr. Ni. Si.	Cr _{1,5} Ni _{2,5} Si	Au ₄ Al	0,61310(1)	0,23046(2)	71,1(8)
$Cr_{25}N_{155}S_{120}$	Cr _{0,4} Ni _{0,6} Si	FeSi	0,45545(1)	0,094473(6)	28,9(3)
Cr ₃₅ Ni ₄₅ Si ₂₀ Cr ₂₅ Ni ₅₅ Si ₂₀	X Cr _{1,5} Ni _{2,5} Si Cr _{0,4} Ni _{0,6} Si	Au ₄ Al FeSi	0,61310(1) 0,45545(1)	0,23046(2) 0,094473(6)	Слідові кількості 71,1(8) 28,9(3)





Рис. 2. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми невідпалених зразків
Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀ та Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀
(Си Кα₁ проміння, λ = 0,154056 нм) [25].

Таблиця 3

Результати уточнення структури методом Рітвельда для невідпалених зразків Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀, Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀, координати та ізотропні параметри зміщення

атомів у структурі сполук $Cr_{1,5}Ni_{2,5}Si$ (СТ Au₄Al, СП *сР*20, ПГ *Р*2₁3),

 $Cr_6Ni_{16}Si_7$ (СТ $Mg_6Cu_{16}Si_7$, СП cF116, ПГ Fm-3m) та

Зразок	Cr ₃₀ Ni ₅₀ Si ₂₀		Cr35Ni45Si20	Cr ₂₅ N	i55Si20
Фаза	Cr _{1,5} Ni _{2,5} Si	Cr ₆ Ni ₁₆ Si ₇	Cr _{1,5} Ni _{2,5} Si	Cr _{1,5} Ni _{2,5} Si	Cr _{0,4} Ni _{0,6} Si
СТ	Au ₄ Al	Mg ₆ Cu ₁₆ Si ₇	Au ₄ Al	Au ₄ Al	FeSi
	М1 в 12b	Ni1 в 32 <i>f</i>	М1 в 12b	М1 в 12b	
	<i>x</i> 0,7963(1)	<i>x</i> 0,168	<i>x</i> 0,7969(2)	<i>x</i> 0,7971(3)	М в 4а
	y 0,9527(1)	Ni2 в 32f	y 0,9529(2)	y 0,9516(3)	<i>x</i> 0,1381(6)
Координати	z 0,3746(2)	<i>x</i> 0,377	<i>z</i> 0,3751(3)	z 0,3756(4)	
атомів	М2 в 4а	Сг в 24е	М2 в 4а	М2 в 4а	
	<i>x</i> 0,6850(1)	<i>x</i> 0,192	<i>x</i> 0,6849(2)	<i>x</i> 0,6846(3)	Si в 4 <i>а</i>
	Si в 4 <i>а</i>	Si1 в 24 <i>d</i>	Si в 4 <i>а</i>	Si в 4 <i>а</i>	<i>x</i> 0,8377(7)
	<i>x</i> 0,0658(3)	Si2 в 4 <i>а</i>	<i>x</i> 0,0694(4)	<i>x</i> 0,0674(4)	
<i>В</i> _{ізо.} ,10 ⁻² нм ²	0,449(8)	0,6	0,77(2)	0,77(2)	1,28(5)
<i>F</i> (000)	480	2760	480	480	154
Кількість атомів у	20	116	20	20	Q
комірці	20	110	20	20	0
Густина D_X , г см ⁻³	7,2973(2)	7,0392(7)	7,3359(2)	7,2857(4)	5,6860(4)
Кількість відбить,					
використаних для	55	56	55	80	80
уточнення					
Кількість					
уточнюваних	7	1	6	6	4
параметрів					
Випромінювання	$C_{12} K_{22} = 0.154056$				
λ, нм	Cu Kα ₁ , 0,154056				
Фактор	0,0204	0,3365	0,0420	0,0436	0,0881
достовірності $R_{\rm I}, R_{\rm p}$	0,1529	0,1529	0,1868	0,2315	0,2315
Фактор	1.0	10	3 1 1 0	1.0)10
добротності	1,0	10	5,110	1,0	/10

Сr_{0,4}Ni_{0,6}Si (СТ FeSi, СП *cP*8, ПГ *P*2₁3) [25]

Примітка: $M1 = M2 = Cr_{0,375}Ni_{0,625}$; $M = Cr_{0,88(6)}Ni_{0,12(6)}$.

<u>Гомогенізовані зразки</u> Після гомогенізації (900 °C; 14 днів) зразки Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀, Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀ містили лише одну фазу (рис. 3) із структурою типу Au₄Al із статистичною сумішшю атомів Cr/Ni в положеннях атома Au та атомами Si в положенні атома Al.



Рис. 3. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми відпалених (900 °C; 14 днів) зразків Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀ та Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀ (Cu Kα₁ проміння) [26].

Із метою дослідження впливу заміщення атомів на структуру та, в подальшому, на магнітні властивості нами було синтезовано зразок складу $Cr_{27}Co_5Ni_{48}Si_{20}$. Було встановлено, що заміщення 5 ат. % статистичної суміші атомів Cr/Ni атомами Co не призводить до будь-яких змін у структурі сполуки. Зразок $Cr_{27}Co_5Ni_{48}Si_{20}$ виявився однофазним та містив лише фазу із структурою типу Au₄Al [26, 27].

Ізоморфне заміщення атомів у структурі цієї сполуки є можливим, оскільки вздовж ізоконцентрати Si існує область гомогенності протяжністю 45–55 ат. % Ni [9, 27]. В межах зони гомогенності атоми Ni заміщаються на атоми Co, при цьому параметри елементарної комірки змінюються від $(Cr_{0,312}Ni_{0,688})_4Si$ (a = 0,611959(6) нм) через $(Cr_{0,375}Ni_{0,625})_4Si$ (a = 0,612094(6) нм) [25], до $(Cr_{0,337}Co_{0,063}Ni_{0,600})_4Si$ (a = 0,612316(6) нм) [26, 27].

Деталі структурних уточнень із даних рентгенівської порошкової дифракції отриманих однофазних зразків складу Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀, Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀ та Cr₂₇Co₅Ni₄₈Si₂₀ представлені у табл. 4.

Деталі уточнення структури основної фази зразків Cr25Ni55Si20, Cr30Ni50Si20

та Cr₂₇Co₅Ni₄₈Si₂₀ відпалених за 900 °C впродовж 14 днів,

(вип	ромінювання	Cu $K\alpha_1$) 38	а даними	порошкової	дифракці	ï [26]
	1	1/	r 1	1	7 II 1	L - 1

Зразок	Cr ₂₅ Ni ₅₅ Si ₂₀	Cr ₃₀ Ni ₅₀ Si ₂₀	$Cr_{27}Co_5Ni_{48}Si_{20}$			
Фаза	(Cr _{0,312} Ni _{0,688}) ₄ Si	(Cr _{0,375} Ni _{0,625}) ₄ Si	$(Cr_{0,337}Co_{0,063}Ni_{0,600})_4Si$			
Структурний тип		Au ₄ Al				
Символ Пірсона	<i>cP</i> 20					
Просторова група	P2 ₁ 3					
Параметр елементарної	0,611959(6)	0,612094(6)	0,612316(6)			
комірки а, нм						
<u>V</u> , нм ³	0,229175(7)	0,229327(7)	0,229576(7)			
	<i>M</i> 1 y 12 <i>b</i>	<i>M</i> 1 y 12 <i>b</i>	<i>M</i> 1 y 12 <i>b</i>			
	x = 0,8004(2)	x = 0,7967(3)	x = 0,7955(2)			
	y = 0,9547(2)	y = 0,9544(2)	y = 0,9539(2)			
Координати атомів	z = 0,3682(3)	z = 0,3771(3)	z = 0,3784(2)			
	$B_{\rm iso.} = 0,70(2)$	$B_{\rm iso.} = 0,57(2)$	$B_{\rm iso.} = 0,938(8)$			
Ізотропні параметри	<i>M</i> 2 y 4 <i>a</i>	<i>M</i> 2 y 4 <i>a</i>	<i>M</i> 2 y 4 <i>a</i>			
зміщення атомів	x = 0,6837(3)	x = 0,6863(3)	x = 0,6852(2)			
$B_{i_{30}}, 10^{-2} \text{ Hm}^2$	$B_{\rm iso.} = 0,70(2)$	$B_{\rm iso.} = 0,57(2)$	$B_{\rm iso.} = 0,81(2)$			
	Si y 4a	Si y 4 <i>a</i>	Si y 4 <i>a</i>			
	x = 0,0641(5)	x = 0,0681(5)	x = 0,0717(3)			
	$B_{\rm iso.} = 0,70(2)$	$B_{\rm iso.} = 0,57(2)$	$B_{\rm iso.} = 0,70(3)$			
Swimone nonovering	M1 = M2 =	M1 = M2 =	M1 = M2 =			
эмшане положення	Cr _{0,312} Ni _{0,688}	Cr _{0,375} Ni _{0,625}	Cr _{0,337} Co _{0,063} Ni _{0,600}			
<i>F</i> (000)	484	480	482			
Густина <i>D</i> _X , г см ⁻³	7,3267	7,3219	7,3447			
Кількість відбить,						
використаних для	55	55	55			
уточнення						
Кількість уточнюваних	7	7	7			
параметрів	1	1				
Випромінювання λ, нм		Cu <i>K</i> α ₁ , 0,1540)56			
Фактори достовірності	0,0285, 0,0178,	0,0384, 0,0206,	0,0399, 0,0112,			
$R_{\rm I}, R_{\rm p}, R_{\rm wp}$	0,0289	0,0361	0,0168			
Фактор добротності	1,45	2,06	1,06			

<u>Дослідження зразків багатокомпонентних систем Cr-{Mn, Fe, Cu, Ru,</u> <u>Pd}-Ni-Si</u>

Наступні наші дослідження були спрямовані на синтез чотирикомпонентних зразків, в яких частина атомів статистичної суміші Cr та Ni була заміщена на атоми інших *d*-металів, а саме Mn, Fe, Cu, Ru та Pd. Загалом було синтезовано зразки таких складів:

Cr ₂₈ T ₅ Ni ₄₉ Si ₁₈	Cr ₂₈ <i>T</i> ₅ Ni ₄₉ Si ₂₀	Cr ₂₈ <i>T</i> 5Ni ₄₉ Si ₂₂	Cr ₂₆ <i>T</i> 9Ni47Si ₁₈
$Cr_{28}Mn_5Ni_{49}Si_{18}$	$Cr_{28}Mn_5Ni_{49}Si_{20}$	$Cr_{28}Mn_5Ni_{49}Si_{22}$	$Cr_{26}Cu_9Ni_{47}Si_{18}$
$Cr_{28}Fe_5Ni_{49}Si_{18}$	$Cr_{28}Fe_5Ni_{49}Si_{20}$	$Cr_{28}Fe_5Ni_{49}Si_{22}$	$Cr_{26}Ru_9Ni_{47}Si_{18}$
$Cr_{28}Cu_5Ni_{49}Si_{18}$	$Cr_{28}Cu_5Ni_{49}Si_{20}$	$Cr_{28}Cu_5Ni_{49}Si_{22}$	Cr ₂₆ Pd ₉ Ni ₄₇ Si ₁₈
$Cr_{28}Pd_5Ni_{49}Si_{18}$	$Cr_{28}Pd_5Ni_{49}Si_{20}$	$Cr_{28}Pd_5Ni_{49}Si_{22}$	

Серед 12 зразків складів Cr_{28} {Mn, Fe, Cu, Pd}₅Ni₄₉Si₁₈, Cr_{28} {Mn, Fe, Cu, Pd}₅Ni₄₉Si₂₀, Cr_{28} {Mn, Fe, Cu, Pd}₅Ni₄₉Si₂₂ лише три зразки – Cr_{28} Fe₅Ni₄₉Si₁₈, Cr_{28} Cu₅Ni₄₉Si₁₈, Cr_{28} Pd₅Ni₄₉Si₁₈ – виявилися однофазними [28]. Серед трьох зразків складу Cr_{26} {Cu, Ru, Pd}₉Ni₄₇Si₁₈ лише два зразки є однофазними: Cr_{26} Ru₉Ni₄₇Si₁₈ та Cr_{26} Pd₉Ni₄₇Si₁₈. Деталі уточнення структури сполук зі структурою типу Au₄Al (СП *сР*20, ПГ *P*2₁3) у зразках Cr_{28} Fe₅Ni₄₉Si₁₈, Cr_{28} Cu₅Ni₄₉Si₁₈, Cr_{28} Pd₅Ni₄₉Si₁₈, Cr_{28} Pd₅Ni₄₉Si₁₈, C

Деталі уточнення структури основної фази у зразках Cr₂₈Fe₅Ni₄₉Si₁₈,

Cr₂₈Cu₅Ni₄₉Si₁₈ та Cr₂₈Pd₅Ni₄₉Si₁₈ відпалених за 900 °С впродовж 26 днів,

Зразок	$Cr_{28}Cu_5Ni_{49}Si_{18}$	Cr ₂₈ Fe ₅ Ni ₄₉ Si ₁₈	$Cr_{28}Pd_5Ni_{49}Si_{18}$
Фаза	(Cr _{0,389} Cu _{0,069} Ni _{0,681}) ₄ Si	(Cr _{0,389} Fe _{0,069} Ni _{0,681}) ₄ Si	(Cr _{0,389} Pd _{0,069} Ni _{0,681}) ₄ Si
СТ, СП, ПГ		Au ₄ Al, <i>cP</i> 20, <i>P</i> 2 ₁ 3	
Параметр			
елементарної	0,612718(9)	0,612890(5)	0,616219(5)
комірки <i>а</i> , нм			
<i>V</i> , HM ³	0,23003(1)	0,230222(6)	0,233994(6)
	Ni2 в 12 <i>b</i>	Ni2 в 12 <i>b</i>	Ni2 в 12 <i>b</i>
	x = 0,7931(2)	x = 0,7923(2)	x = 0,7931(2)
	y = 0,9534(2)	y = 0,9527(2)	y = 0,9535(1)
Атомні координати	z = 0,3775(3)	z = 0,3790(2)	z = 0,3785(2)
	$B_{i_{30.}} = 0,99(2)$	$B_{i_{30.}} = 1,05(2)$	$B_{i_{30.}} = 1,03(1)$
Ізотропні параметри	Ni1 в 4 <i>a</i>	Ni1 в 4 <i>a</i>	Ni1 в 4 <i>а</i>
зміщення атомів	x = 0,6854(2)	x = 0,6859(2)	x = 0,6854(1)
$B_{i_{30.}}, 10^{-2} \text{ Hm}^2$	$B_{i_{30.}} = 0,82(6)$	$B_{i_{30.}} = 0,97(4)$	$B_{i_{30.}} = 1,10(4)$
	Si1 в 4 <i>a</i>	Si1 в 4 <i>а</i>	Si1 в 4 <i>а</i>
	x = 0,0755(4)	x = 0,0749(3)	x = 0,0725(3)
	$B_{i_{30.}} = 0,77(10)$	$B_{i_{30.}} = 0,64(7)$	$B_{i_{30.}} = 0,95(5)$
	Ni1 - Ni2 -	Ni1 - Ni2 -	Ni1 = Ni2 =
Змішане положення	$1 \times 1 = 1 \times 12 = 0$	$\Gamma = 1 \sqrt{2} = 0$	Cr _{0,375} Ni _{0,625}
	C10,3751 (10,625	C10,3751 (10,625	$Si1 = Ni_{0,100}Si_{0,900}$
<i>F</i> (000)	480	480	486
Густина D_X , г см ⁻³	7,2995(3)	7,2934(2)	7,2627(2)
Кількість відбить			
використаних в	55	55	55
уточненні			
Кількість			
уточнюваних	7	7	7
параметрів			
Випромінювання		$C_{11} K_{C1} = 0.154056$	
λ, ΗΜ		Cu Xu], 0,154050	
Фактори достовірності	0.0442 0.1883	0.0372 0.1440	0.0386.0.1157
$R_{\rm I}, R_{\rm p}$	0,0772, 0,1005	0,0372, 0,1440	0,0300, 0,1137
Фактор добротності	1,010	1,010	1,010

(випромінювання Си Ка1) за даними порошкової дифракції [28]

Таблиця б

Деталі уточнення структури основної фази зразків Cr₂₆Ru₉Ni₄₇Si₁₈ та Cr₂₆Pd₉Ni₄₇Si₁₈

відпалених за 900 °C впродовж 35 днів, (випромінювання Cu Kα₁)

Зразок	$Cr_{26}Ru_9Ni_{47}Si_{18}$	$Cr_{26}Pd_9Ni_{47}Si_{18}$				
Фаза	$(Cr_{0,324}Ru_{0,113}Ni_{0,563})_4(Ni_{0,163}Si_{0,837})$	$(Cr_{0,324}Pd_{0,113}Ni_{0,563})_4(Ni_{0,163}Si_{0,837})$				
Структурний тип	Au ₄ Al					
Символ Пірсона	cP20					
Просторова група	P2 ₁ 3					
Параметр	0,614549(3)	0,618384(6)				
елементарної						
комірки, а, нм						
<u>V</u> , нм ³	0,232097(3)	0,236469(7)				
	М1 в 12b	М1 в 12b				
	x = 0,7952(1)	x = 0,7934(1)				
Атомні	y = 0,95328(8)	y = 0,9521(1)				
координати	z = 0,3771(1)	z = 0,3795(1)				
	$B_{i_{30.}} = 0,98(1)$	$B_{i_{30.}} = 0,98(1)$				
Ізотропні	М2 в 4а	М2 в 4а				
параметри	x = 0,68653(8)	x = 0,6860(1)				
зміщення атомів	$B_{i_{30.}} = 1,01(4)$	$B_{i_{30.}} = 1,01(4)$				
$B_{i_{30.}}, 10^{-2} \text{ Hm}^2$	М3 в 4а	М3 в 4а				
	x = 0,0698(2)	x = 0,0686(2)				
	$B_{i_{30.}} = 0,96(5)$	$B_{i_{30.}} = 0,96(5)$				
	$M1 = Ni_{0,448(4)}Cr_{0,401(4)}Ru_{0,151(2)}$	$M1 = Ni_{0,449(3)}Cr_{0,401(3)}Pd_{0,150(2)}$				
Змішані	$M2 = Ni_{0,905(8)}Cr_{0,095(8)}$	$M2 = Ni_{0,905(8)}Cr_{0,095(8)}$				
	$M3 = \mathrm{Si}_{0,837(3)}\mathrm{Ni}_{0,163(3)}$	$M3 = Si_{0,837(3)}Ni_{0,163(3)}$				
Уточнений склад	$Cr_{25,96}Ru_{9,06}Ni_{48,24}Si_{16,74}$	$Cr_{25,96}Pd_{9,00}Ni_{48,30}Si_{16,74}$				
<i>F</i> (000)	521	525				
<u>Густина</u> D_X , г см ⁻³	7,9627(1)	7,8843(2)				
Випромінювання		154056				
λ, нм		,134030				
Фактори						
достовірності	0,0388, 0,0729	0,0479, 0,0984				
$R_{\rm I}, R_{\rm p}$						
Фактор	2 650	3 660				
добротності	2,050	5,000				

за даними порошкової дифракції [29]

Більшість зразків виявилися багатофазними і окрім основної фази із структурою типу Au₄Al містили додаткові фази, кількісний вміст яких коливався в широких межах. Один з таких багатофазних зразків – двофазний зразок Cr₂₆Cu₉Ni₄₇Si₁₈ [30], в якому кількісно переважаючою кристалічною фазою є сполука (Cr_{0.317}Cu_{0.110}Ni_{0.573})₄Si (структурний тип Au₄Al, символ Пірсона *сР*20, просторова група P2₁3 [5]). Проте, було також виявлено, що зразок містить додаткову бінарну фазу Ni₃Si (структурний тип Cu₃Au, символ Пірсона сР4, Pm-3m[5]), вміст якої просторова група перевищував не 5 мас. %. Результати уточнення, координати атомів та ізотропні параметри зміщення атомів в структурі фази (Cr_{0.317}Cu_{0.110}Ni_{0.573})₄Si подані в табл. 7. Дифрактограма зразка Cr₂₆Cu₉Ni₄₇Si₁₈ представлена на рис. 4. Уточнення статистичної суміші атомів Cr, Ni та Cu в правильних системах точок 12b та 4a для фази (Cr_{0.317}Cu_{0.110}Ni_{0.573})₄Si не проводилося; склад був зафіксований наступним чином: $M1 = M2 = Cr_{0.317}Cu_{0.110}Ni_{0.573}$ [30].



Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма зразка Сг₂₆Сu₉Ni₄₇Si₁₈ відпаленого за 900 °C протягом 35 днів; випромінювання Си *К*α₁ (λ = 0,154060 нм) [30].

Експериментальні деталі та кристалографічні параметри

Фаза	$(Cr_{0,317}Cu_{0,110}Ni_{0,573})_4Si$	Ni ₃ Si		
Вміст, мас. %	95,63	4,37		
Структурний тип	Au ₄ Al	Cu ₃ Au		
Символ Пірсона	<i>cP</i> 20	<i>cP</i> 4		
Просторова група	$P2_{1}3$	Pm-3m		
Параметр елементарної комірки <i>а</i> , нм	0,61227(1)	0,36016(1)		
V, HM ³	229,52(5)	46,72(2)		
Густина $D_{\rm X}$, г см ⁻³	8,341	7,257		
Дифрактометр	Huber Image Plate Camera – G670			
Випромінювання λ, нм	Cu <i>K</i> α ₁ , 0,154060			
Режим зйомки	$\theta/2$	2θ		
Інтервал 2 θ , °	15,00 -	110,35		
Крок, °	0,0	05		
Параметри профілю U, V, W	0,037(3), -0,014(3), 0,023(9)			
Параметри асиметрії	-0,001(2), -0,0006(4)			
Фактори достовірності <i>R</i> _В	0,0708 0,251			
R _F	0,0898	0,173		
$R_{ m p},R_{ m wp},\chi^2$	0,0221, 0,0303, 4,64			

окремих фаз сплаву Cr₂₆Cu₉Ni₄₇Si₁₈ [30]

Зразок $Cr_{26}Cu_9Ni_{47}Si_{18}$ досліджувався методом високотемпературної диференціальної скануючої калориметрії (HDSC). Крива HDSC (рис. 5) була отримана на синхронному термоаналізаторі Linseis STA PT 1600 в атмосфері динамічного аргону (5 – 6 л/год) зі швидкістю нагріву та охолодження 10 °С/хв в температурному інтервалі 20 – 1150 °С. На кривій HDSC зразка Cr₂₆Cu₉Ni₄₇Si₁₈ чітко Перший процес відбувається два піки. простежуються за температури 1020 – 1024 °С та відповідає поліморфному перетворенню

$$Ni_3Si(rt) \rightarrow Ni_3Si(ht)$$
 [31]

додаткової фази, вміст якої, згідно з даними рентгенофазового аналізу зразка, становить 4,37 мас. %. Інший пік (1074,5 – 1100,0 °С) відповідає плавленню основної фази (Сг_{0,317}Сu_{0,110}Ni_{0,573})₄Si [30].

Варто зазначити, що на попередньому етапі дослідження [25] високотемпературну диференціальну скануючу калориметрію (HDSC) за цією ж методикою було також проведено для однофазного зразка Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀. Термограму зразка Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀ представлено на рис. 6. Аналізуючи термограму зразка Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, можна зробити висновок, що жодних фазових перетворень в інтервалі температур 20 – 1200 °C не відбувається [25].

Проаналізувавши характер кривої HDSC для зразка $Cr_{26}Cu_9Ni_{47}Si_{18}$ та взявши до увагу результати HDSC для однофазного зразка $Cr_{30}Ni_{50}Si_{20}$, що містить фазу, що кристалізується у тому ж структурному типі, що й основна фаза зразка $Cr_{26}Cu_9Ni_{47}Si_{18}$ [25, 30], було зроблено висновок, що жодні поліморфні перетворення для фази ($Cr_{0,317}Cu_{0,110}Ni_{0,573}$)₄Si в температурному інтервалі 20 – 1150 °C не відбуваються.



Cr₂₆Cu₉Ni₄₇Si₁₈[30].

27

 $Cr_{30}Ni_{50}Si_{20}$ [25].

3.2 Магнітні дослідження

Одержання сполук у системах Cr-{Mn, Fe, Co, Cu, Ru, Pd}-Ni-Si зі структурою типу Au₄Al були головним чином здійснені з метою одержання матеріалів із необхідними фізичними властивостям, а саме позитивним значенням парамагнітної температури Кюрі та феромагнітним впорядкуванням спінів атомів (магнітна умова існування магнітних скирміонів у кристалі). Температурна залежність магнітної сприйнятливості зразків Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀. Cr₂₇Co₅Ni₄₈Si₂₀ [26, 32, 33], Cr₂₈{Fe, Cu, Pd}₅Ni₄₉Si₂₀ [28, 33], Cr₂₆{Cu, Ru, Pd}₉Ni₄₇Si₁₈ [29, 30] досліджувалася у зовнішніх магнітних полях індукцією від 0,01 до 10 Тл. Виявилося, зразки парамагнетиками, підпорядковуються шо vci € які модифікованому закону Кюрі-Вайса (рис. 7).

Температурна залежність магнітної сприйнятливості зразків вимірювалася у трьох зовнішніх магнітних полях індукцією 0,1, 3,5 та 7 Тл. Для усіх сплавів ця залежність добре описується модифікованим законом Кюрі-Вайса за температур вище 20 К у всіх трьох магнітних полях. Магнітна сприйнятливість не є залежною від поля і зразки не містять феромагнітних включень елементарних Fe, Co чи Ni. Температурна залежність сприйнятливості вище 20 К апроксимується до модифікованого закону Кюрі-Вайса: $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_0}$, де C – константа Кюрі,

 θ_P – парамагнітна температура Кюрі, χ_0 – внесок у магнітну сприйнятливість, що не залежить від температури. Постійна величина χ_0 – це сума парамагнітного $\chi_{пара}$ і діамагнітного внеску електронів внутрішніх підрівнів $\chi_{діа}$, отриманого з діамагнітних приростів іонів Cr²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ та Si⁴⁺. Якщо припустити, що $\chi_{пара}$ повністю обумовлена сприйнятливістю Паулі електронів провідності, то отримана густина станів за енергії Фермі ($N(E_F)$) становила б приблизно 5 станів/(атом eB), що перевищує навіть значення для чистого Ni чи Fe (4,06 і 3,06 станів/(атом eB), відповідно) [34]. Це говорить про те, що сприйнятливість електронів провідності значно підвищується за рахунок електронних кореляцій. Таке підсилення визначається коефіцієнтом підсилення Стоунера $[1-U_{e\phi}N(E_F)]^{-1}$, де $U_{e\phi}$ – ефективна обмінна енергія на пару 3*d* електронів [29]. Однак критерій Стоунера для феромагнетизму: $U_{e\phi}N(E_F) > 1$ не досягнутий, і сполуки залишаються парамагнетиками [35].



Рис. 7. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для відпалених сплавів $Cr_{25}Ni_{55}Si_{20}$, $Cr_{30}Ni_{50}Si_{20}$, $Cr_{27}Co_5Ni_{48}Si_{20}$, $Cr_{28}Fe_5Ni_{49}Si_{20}$, $Cr_{28}Cu_5Ni_{49}Si_{20}$,

 $Cr_{28}Pd_5Ni_{49}Si_{20}$, виміряна в магнітному полі індукцією $\mu_0H = 3,5$ Тл. Апроксимацію до модифікованого закону Кюрі-Вайса показано суцільною червоною лінією [26, 28, 32, 33].

Варто зазначити, що на цьому етапі було проведено літературний огляд магнітних властивостей сполук подібної стехіометрії у споріднених системах, в результаті якого виявилося, що ізоструктурна сполука в системі Fe–Ni–Si проявляє м'які магнітні властивості [36] і характеризується слабким магнетокалоричним ефектом [37]. Параметри, отримані із апроксимації емпіричної температурної залежності магнітної сприйнятливості для зразків підсумовані у табл. 8.

Параметри отримані із модифікованого закону Кюрі-Вайса для зразків

Cr25Ni55Si20, Cr30Ni50Si20, Cr27C05Ni48Si20, Cr27Cu5Ni48Si18,

Сполука	<i>С</i> , е.м.о г-ат. ⁻¹ К ⁻¹	$ heta_{ m p}, \ { m K}$	χ ₀ , е.м.о. г-ат. ⁻¹	$\mu_{ m eq}, \ \mu_{ m B}/$ атом	χ _{діа} , е.м.о. г-ат. ⁻¹	Х _{пара} ' e.м.o. г-ат. ⁻¹
(Cr _{0,312} Ni _{0,688}) ₄ Si	5,5·10 ⁻³	-13	146.10-6	0,21	-9,8·10 ⁻⁶	155.10-6
$(Cr_{0,375}Ni_{0,625})_4Si$	5,3·10 ⁻³	-15	158·10 ⁻⁶	0,20	-9,8 ·10 ⁻⁶	168·10 ⁻⁶
$(Cr_{0,337}Co_{0,063}Ni_{0,600})_4Si$	4,0·10 ⁻³	-52	169·10 ⁻⁶	0,18	-9,8 ·10 ⁻⁶	179·10 ⁻⁶
$(Cr_{0,389}Cu_{0,069}Ni_{0,681})_4Si$	1,4·10 ⁻³	-6	162.10-6	0,34	-1,0·10 ⁻⁵	185·10 ⁻⁶
$(Cr_{0,389}Fe_{0,069}Ni_{0,681})_4Si$	5,2·10 ⁻³	-7	175·10 ⁻⁶	0,64	-1,1·10 ⁻⁵	169·10 ⁻⁶
$(Cr_{0,389}Pd_{0,069}Ni_{0,681})_4Si$	2,8.10-3	-6	158.10-6	0,47	-1,0.10-5	$172 \cdot 10^{-6}$

Cr₂₇Fe₅Ni₄₈Si₁₈ Ta Cr₂₇Pd₅Ni₄₈Si₁₈ [26, 28, 32, 33]

Перші спроби синтезу скирміонного матеріалу не увінчалися успіхом, адже навіть попри те, що на перших етапах вдалося синтезувати 6 однофазних зразків із хіральною структурою типу Au₄Al (виконалася структурна умова існування магнітних скирміонів у кристалічному тілі), вони виявилися парамагнетиками із досить від'ємними значеннями парамагнітної температури Кюрі θ_p . Проте на цьому етапі дослідження був зроблений надзвичайно важливий висновок про те, що магнітні властивості сплавів систем Cr–{Mn, Fe, Co, Cu, Ru, Pd}–Ni–Si є функцією ізоморфного заміщення атомів [27]. Отже, зміна якісного складу сплаву та зміна кількісного співвідношення атомів *d*-елементів у положеннях 4*a* і 12*b* структури Au₄Al є потужним інструментом модифікації магнітних параметрів сплавів.

Проаналізувавши влив заміщення атомів статистичної суміші Cr/Ni атомами Fe, Co, Cu та Pd на магнітні характеристики сплавів було зроблено певні висновки щодо того, як введення кожного із металів змінює значення парамагнітної температури Кюрі та ефективного магнітного моменту сплавів. Перша спроба заміщення атомів Cr та Ni на атоми Co, призвела до збереження структури типу Au₄Al та одночасного послаблення міждоменних взаємодій та пониження парамагнітної температури Кюрі, що створило менш сприятливе середовище для нуклеації магнітних скирміонів ніж незаміщені сплави Cr, Ni та Si. Проте цей досвід було використано при підборі наступних елементів та їх кількостей, із метою отримання кращих результатів. Заміщення атомів Cr та Ni на атоми Fe, Cu та Pd мало позитивний вплив на їхні магнітні властивості. Збільшення значень парамагнітних температур Кюрі θ_P порівняно із нашими попередніми результатами для сплавів системи Cr–Ni–Si свідчить про те, що заміщення частини атомів Cr та Ni атомами *T* призводить до послаблення антиферомагнітного характеру взаємодій, а отже, наближення до феромагнітного впорядкування, яке є необхідним для нуклеації магнітних скирміонів. Крім того, у сплавах з Fe, Cu та Pd спостерігалося збільшення величини ефективного магнітного моменту $\mu_{e\phi}$.

Оскільки найкращі результати було отримано для сплавів із Pd, в подальшому було синтезовано зразок із більшою концентрацією цього елемента, а також аналогічний зразок із іншим платиноїдом – Ru: $Cr_{26}Ru_9Ni_{47}Si_{18}$ та $Cr_{26}Pd_9Ni_{47}Si_{18}$. Це знову ж таки призвело до підвищення парамагнітної температури Кюрі вже до значення -3,4 K [29], що є найкращим результатом на сьогоднішній день. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для зразка $Cr_{26}Pd_9Ni_{47}Si_{18}$ у зовнішньому полі 10,0 Тл проілюстрована на рис. 8 [29]. Параметри, отримані із апроксимації емпіричної температурної залежності магнітної сприйнятливості для зразків $Cr_{26}Pd_9Ni_{47}Si_{18}$ та $Cr_{26}Ru_9Ni_{47}Si_{18}$ підсумовані у табл. 9 [29].

Таблиця 9

Зразок	<i>µ₀Н,</i> Тл	<i>С</i> , е.м.о. г-ат. ⁻¹ К ⁻¹	$ heta_{ m P}, \ { m K}$	χ́0, е.м.о. г-ат. ⁻¹
Cr ₂₆ Ru ₉ Ni ₄₇ Si ₁₈	10,0	1,44.10-3	-6,46	146.10-6
Cr26Pd9Ni47Si18	10,0	3,98·10 ⁻³	-3,4	187·10 ⁻⁶

Параметри отримані із модифікованого закону Кюрі-Вайса для зразків Cr₂₆Ru₉Ni₄₇Si₁₈ та Cr₂₆Pd₉Ni₄₇Si₁₈ [29]



Рис. 8. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для відпаленого сплаву Cr₂₆Pd₉Ni₄₇Si₁₈, виміряна в магнітному полі індукцією μ₀H = 10 Тл. Апроксимацію до модифікованого закону Кюрі-Вайса показано суцільною червоною лінією [29].

сприйнятливості Вимірювання температурної залежності магнітної Сr₂₆Сu₉Ni₄₇Si₁₈ у двох магнітних полях (3,5 та 7,0 Т) вказали на парамагнітну природу основної фази [30]. Магнітні властивості додаткової фази Ni₃Si є відомими [38], та беручи до уваги її мізерний вміст (4,37 мас.%) ймовірність її суттєвого впливу на магнітні характеристики сплаву в цілому є малою. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для цього зразка проілюстрована на рис. 9. Сприйнятливість є дещо залежною від поля, що можна віднести до крихітної феромагнітної домішки, еквівалентної 5 ррт металічного заліза. Дані, отримані при 3,5 Тл, були апроксимовані до модифікованого закону Кюрі-Вайса вище 20 К, де $C = 2,7 \cdot 10^{-3}$ е.м.о. г-ат⁻¹ К⁻¹ – константа Кюрі, $\theta_P = -41$ К – парамагнітна температура Кюрі, а $\chi_0 = + 1,42 \cdot 10^{-4}$ е.м.о. г-ат⁻¹ – незалежний від температури внесок у сприйнятливість.

Температурно-залежна частина магнітної сприйнятливості, швидше за все, є впливом домішкової фази Ni₃Si, еквівалентної концентрації 0,75% антиферомагнітно зв'язаних атомів зі спіном ¹/₂ та температурою Нееля близько

41 К. χ_0 – це сума додатного парамагнітного внеску Паулі електронів провідності $\chi_{\text{пара}}$ та від'ємного діамагнітного внеску електронів внутрішніх підрівнів $\chi_{\text{діа}} = -6,99 \cdot 10^{-6}$ е.м.о. г-ат⁻¹, який розраховувався для Cr⁶⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ і Si⁴⁺ іонів [39]. Таким чином, внесок електронів провідності дорівнює $\chi_{\text{пара}} = +1,49 \cdot 10^{-4}$ е.м.о. г-ат⁻¹, що має вплив на щільність станів на рівні Фермі $N(E_F) = 4,61$ станів/(атом eB). Цей результат є вищим ніж щільність станів на рівні Фермі металічного Ni (4,06 станів/(атом eB)) і вказує на електронні кореляції, а отже, на покращення магнітної сприйнятливості [30].



Рис. 9. Температурна залежність магнітної сприйнятливості відпаленого сплаву Сr₂₆Cu₉Ni₄₇Si₁₈, виміряних у магнітних полях індукцією 3,5 та 7,0 Тл. Апроксимацію кривої до модифікованого закону Кюрі-Вайса показано червоною лінією [30].

Вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості вказали на парамагнітну поведінку фази ($Cr_{0,317}Cu_{0,110}Ni_{0,573}$)4Si, але, порівнявши ці результати з раніше отриманими [26, 28, 29] для подібних систем, ми робимо висновок, що заміна Cr і Ni на атоми Cu призводить до пониження значення парамагнітної температури Кюрі θ_P . Таким чином, бажані магнітні властивості кристалічних фаз із структурою типу Au₄Al можуть бути досягнуті за допомогою заміщення статистичної суміші Cr/Ni на елементи, відмінні від Cu.

ВИСНОВКИ

 ✓ Методом електродугового плавлення синтезовано 19 зразків: Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀, Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀, Cr₂₇Co₅Ni₄₈Si₂₀, Cr₂₈{Mn, Fe, Cu, Pd}₅Ni₄₉Si₁₈, Cr₂₈{Mn, Fe, Cu, Pd}₅Ni₄₉Si₂₀, Cr₂₈{Mn, Fe, Cu, Pd}₅Ni₄₉Si₂₂, Cr₂₆{Cu, Ru, Pd}₉Ni₄₇Si₁₈. Для усіх зразків проведено гомогенізаційне відпалювання за 900 °C.

✓ В результаті проведених досліджень вдалося отримати вісім однофазних зразків. Методом рентгеноструктурного аналізу підтверджено існування тернарної сполуки $Cr_{1.5}Ni_{2.5}Si$ (просторова група $P2_13$, a = 0.611959(6) нм для складу ($Cr_{0.312}Ni_{0.688})_4Si$; a = 0.612094(6) нм для (Cr_{0.375}Ni_{0.625})₄Si) та встановлено існування п'яти нових тетрарних сполук в системах Cr-{Co, Cu, Fe, Pd, Ru}-Ni-Si: (Cr_{0.337}Co_{0.063}Ni_{0.600})₄Si $(a = 0.612316(6) \text{ HM}); (Cr_{0.389}Cu_{0.069}Ni_{0.681})_4\text{Si} (a = 0.612718(9) \text{ HM}); (Cr_{0.389}Fe_{0.069}Ni_{0.681})_4\text{Si}$ $(Cr_{0.389}Pd_{0.069}Ni_{0.681})_4Si$ 0,612890(5) нм); *(a* 0,616219(5) HM) *(a* == 1 $(Cr_{0.324}Pd_{0.113}Ni_{0.563})_4(Si_{0.837}Ni_{0.163})$ (*a* = 0,618384(6) HM); $(Cr_{0.324}Ru_{0.113}Ni_{0.563})_4(Si_{0.837}Ni_{0.163})$ (a = 0.614549(3) нм) зі структурою типу Au₄Al (просторова група P2₁3), що є впорядкованою похідною заміщення структурного типу βMn (просторова група $P4_{1}32$) і є перспективною для пошуку магнітних скирміонів.

✓ На основі високотемпературної диференціальної скануючої калориметрії встановлено, що фази (Cr,Ni)_{4-x}T_xSi є стабільними в широкому інтервалі температур, для них не спостерігаються поліморфні перетворення.

Встановлено, що магнітні властивості одержаних сполук є функцією ізоморфного заміщення атомів: заміщення атомів Cr та Ni на атоми Fe, Cu, Ru та Pd приводить до збільшення значень парамагнітних температур Кюрі θ_P та до послаблення антиферомагнітного характеру взаємодій, а отже, відбувається наближення до феромагнітного впорядкування, яке є необхідним для нуклеації магнітних скирміонів. Найкращі результати ми отримали для сплаву з Pd, де парамагнітна температура Кюрі досягла значення -3,4 K (для зразка Cr₂₆Pd₉Ni₄₇Si₁₈).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Fert A., Reyren N., Cros V. Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications // Nat. Rev. Mater. 2017. Vol. 2, P. 17031. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.31
- Kang, W., Huang Y., Zheng Ch., Lv W., Lei N., Zhang Y., Zhang X., Zhou Y., Zhao W. Voltage controlled magnetic skyrmion motion for racetrack memory // Sci. Rep. 2016. Vol. 6, P. 23164. https://doi.org/10.1038/srep23164
- Dzyaloshinskii I. A thermodynamic theory of 'weak' ferromagnetism of antiferromagnetics // J. Phys. Chem. Solids. 1958. Vol. 4, P. 241–255. https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3
- 4. *Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R.* Handbook of Inorganic Substances 2017.
 Berlin: De Gruyter. 2017. P. 1877.
- Villars P., Cenzual K. (Eds.), Pearson's Crystal Data Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2018/19, ASM International, Materials Park (OH), 2019.
- Tokunaga Y., Yu X. Z., White J. S., Rønnow H. M., Morikawa D., Taguchi Y., Tokura Y. A new class of chiral materials hosting magnetic skyrmions beyond room temperature // Nat. Commun. 2015. Vol. 6, P. 7638. https://doi.org/10.1038/ncomms8638
- Mühlbauer S., Binz B., Jonietz F., Pfleiderer C., Rosch A., Neubauer A., Georgii R., Böni P. Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet // Science. 2009. Vol. 323. P. 915– 919.

https://doi.org/10.1126/science.1166767

 Parthé E., Gelato L., Chabot B., Penzo M., Cenzual K., Gladyshevskii R. TYPIX Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. Vol. 1–4. Heidelberg: Springer–Verlag. 1993. P. 1596.

- Гладишевський Е. И., Крипякевич П. И., Кузьма Ю. Б. Кристаллическая структура тройних соединений в системах Cr–Ni–Si и Cr–Co–Si // Тезисы докл. Федоровская сессия по кристаллографии. 1959 (21-27 мая). Ленинград. С. 33–35.
- Dalitz R. H. An Outline of the Life and Work of Tony Hilton Royle Skyrme (1922– 1987) // Int. J. Mod. Phys. A: Part. Fields, Gravitation, Cosmol., Nucl. Phys. 1988. Vol. 3, No. 12, P. 2719–44. https://doi.org/10.1142/S0217751X88001144
- Legrand W., Maccariello D., Reyren N., Garcia K., Moutafis Ch., Moreau-Luchaire C., Collin S., Bouzehouane K., Cros V., Fert A. Room temperature current induced generation and motion of sub-100 nm skyrmions // Nano Lett. 2017. Vol. 17, P. 2703–2712.

https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00649

 Jonietz F., Mühlbauer S., Pfleiderer C., Neubauer A., Münzer W., Bauer A., Adams T., Georgii R., Böni P., Duine R. A., Everschor K., Garst M., Rosch A. Spin transfer torques in MnSi at ultralow current densities // Science. 2010. Vol. 330, P. 1648– 1651.

https://doi.org/10.1126/science.1195709

- Yu X. Z., Kanazawa N., Zhang W. Z., Nagai T., Hara T., Kimoto K., Matsui Y., Onose Y., Tokura Y. Skyrmion flow near room temperature in an ultralow current density // Nat. Commun. 2012. Vol. 3, P. 988. https://doi.org/10.1038/ncomms1990
- Pedrazzini P., Wilhelm H., Jaccard D., Jarlborg T., Schmidt M., Hanfland M., Akselrud L., Yuan H. Q., Schwarz U., Grin Yu., Steglich F. Metallic State in Cubic FeGe Beyond Its Quantum Phase Transition // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98, P. 047204–1–4.

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.047204

- Schulz T., Ritz R., Bauer A., Halder M., Wagner M., Franz C., Pfleiderer M., Everschor K., Garst M., Rosch A. Emergent electrodynamics of skyrmions in a chiral magnet // Nat. Phys. 2012. Vol. 8, P. 301–304. https://doi.org/10.1038/nphys2231
- Sampaio J., Cros V., Rohart S., Thiaville A., Fert A. Nucleation, stability and current induced motion of isolated magnetic skyrmions in nanostructures // Nat. Nanotechnol. 2013. P. 839–844. https://doi.org/10.1038/nnano.2013.210
- 17. *Iwasaki J., Mochizuki M., Nagaosa N.* Current induced skyrmion dynamics in constricted geometries // Nat. Nanotechnol. 2013. Vol. 8, P. 742–747.
- Hsu P. J., Kubetzka A., Finco A., Romming N., von Bergmann K., Wiesendanger R. Electric field driven switching of individual magnetic skyrmions // Nat. Nanotechnol. 2017. Vol. 12, P. 123–126.
- Yu G., Upadhyaya P., Shao Q., Wu H., Yin G., Li X., He C., Jiang W., Han X., Amiri P. Kh., Wang K. L. Room temperature skyrmion shift device for memory application // Nano Lett. 2016. Vol. 17, P. 261–268.
- 20. Nagaosa N., Tokura Y. Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions
 // Nat. Nanotechnol. 2013. Vol. 8, P. 899–911.
- Wiles D. B., Young R. A., Sakthivel A. Program DBWS3.2 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns // Atlanta (GA): School of Physics. Georgia Institute of Technology. 1988. P. 11.
- Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47, P. 803–805.
- Rodríguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FullProf // Newsletter in Commission on Powder Diffraction (IUCr). 2001. Vol. 26, P. 12–19.
- 24. *Brandenburg K*. DIAMOND. Program for crystal and molecular structure visualization. // Crystal Impact, Bonn. 1999.

- 25. *Мартиняк Р.-І., Муць Н., Аксельруд Л., Гладишевський Р.* Синтез та структурні дослідження зразків системи Cr–Ni–Si // Вісн. Львів. універ. Сер. хім. 2018. Вип. 59. С. 76–82.
- 26. Martyniak R.-I., Muts N., Sichevych O., Borrmann H., Bobnar M., Akselrud L., Gladyshevskii R. Structure and magnetic properties of (Cr,Ni)_{4-x}Co_xSi // Solid State Phenom. 2019. Vol. 289. P. 108–113.
- Martyniak R.-I., Muts N., Sichevych O., Borrmann H., Bobnar M., Akselrud L. Grin Yu. Substitution effects on structure and magnetic properties of Cr₃(Ni_{1-x}Co_x)₅Si₂ // Prog. Abs. 21st Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elem. "SCTE'18". 2018 (March 25–29). Vienna. P. 22.
- 28. Martyniak R.-I., Muts N., Bobnar M., Akselrud L., Gladyshevskii R. Structure and Magnetic Properties of (Cr,T,Ni)₄Si Phases (T = Cu, Fe, Pd) // Abs. Int. Conf. Stud. Young Res. Theor. Exp. Phys. "HEUREKA 2019". 2019 (May 14-16). Lviv. P. A14.
- 29. Martyniak R.-I., Muts N., Bobnar M., Akselrud L., Gladyshevskii R. Crystal Structure and Magnetic Properties of Cr-{Ru,Pd}-Ni-Si Phases // Coll. Abs. XIV Int. Conf. Chem. Intermetal. Compd. 2019 (September 22-26). Lviv. P. 150.
- 30. Martyniak R.-I., Muts N., Horyn A., Tokaychuk Ya., Bobnar M., Akselrud L., Gladyshevskii R. Structure and Magnetic Properties of (Cr_{0.317}Cu_{0.110}Ni_{0.573})₄Si Phase // Visn. Lviv. Univ. Ser. Khim. 2020. Vol. 61. (in press).
- Nash P., Nash A. Ni–Si (Nickel–Silicon) Binary alloy phase diagrams // Ed. T.B. Massalski. – Materials Park (OH): American Society for Metals, 1990. Vol. 3, P. 2859–2861.
- 32. Мартиняк Р.-І., Муць Н., Аксельруд Л., Гладишевський Р. Синтез, структурні та магнітні дослідження сплавів системи Cr–Ni–Si // Тези доп. XX Укр. конф. неорг. хім. 2018 (17–20 вересня). Дніпро. С. 102.

- 33. Мартиняк Р.-І., Гладишевський Р., Муць Н., Аксельруд Л. Магнітні властивості фаз зі структурою типу Au4Al в системах Cr-{Cu, Fe, Pd}-Ni-Si // Тези доп. звіт. студ. наук. конф. 2019 (16 травня). Львів. С. 26
- 34. Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. Calculated electronic properties of metals.
 Oxford: Pergamon Press. 1978. P. 197.
- 35. Buschow K. H. J., de Boer F. R. Physics of magnetism and magnetic materials. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2003. P. 183.
- Namkung J., Kim M. C., Park C. G. Effect of Si addition on the magnetic properties of meltquenched Ni–Fe alloy strip // Mater. Sci. Eng., A. 2015. Vol. 449–451, P. 430–434.
- 37. Gallus S., Haddouch M. A., Chikovani M., Perßon J., Voigt J., Friese K., Senyshyn A., Grzechnik A. Crystal structure and magnetism of the $Fe_xNi_{8-x}Si_3$ materials, $(0 \le x \le 8)$ // Solid State Sci. 2018. Vol. 76, P. 57–64.
- Okuno K., Iwami M., Hiraki A., Matsumura M., Asayama K. Electronic States of Silicon in Ni-Silicides by Nuclear Magnetic Resonance // Solid State Commun. 1979. Vol. 33, P. 899–901.
- 39. Selwood P.W. Magnetochemistry, 2nd ed. // Interscience, New York, 1956.