

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ  
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ  
НАУК БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ»

УДК 537.622:546.7/.8-165+538.9-405

**РИМСКИЙ**  
**Григорий Семёнович**

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**  
 **$Ni_{1-x}Me_xMnSb$  (Me = Ti, V, Cr, Fe, Co)**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Минск, 2022

Работа выполнена в Государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению».

**Научный руководитель:** **Янушкевич Казимир Иосифович,**  
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

**Официальные оппоненты:** **Гременок Валерий Феликсович,**  
доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией физики полупроводников Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

**Поддубная Наталья Никитична,**  
кандидат физико-математических наук, доцент, заведующая лабораторией нелинейных материалов Государственного научного учреждения «Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси»

**Оппонирующая организация:** Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Защита состоится «19» января 2023 г. в 14:00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.06.01 при Государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» по адресу: 220072, Беларусь, Минск ул. Петруся Бровки, д. 19. Тел. +375 (17) 378-11-68 (ученый секретарь совета), e-mail: ifttranb@physics.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Автореферат разослан «19» декабря 2022 года.

Ученый секретарь совета  
по защите диссертаций  
доктор физ.-мат. наук

Д.В. Карпинский

## ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие микро- и наноэлектроники и их многочисленных направлений требует поиска и комплексного исследования новых функциональных материалов, обладающих совокупностью физических свойств, позволяющих, с одной стороны, значительно улучшить параметры существующих устройств, а с другой – создать элементы принципиально нового типа. Такими материалами, в частности, являются полугейслеровские соединения со структурой типа  $C1_b$  и описываемые общей формулой XYZ (где X и Y = металлы с частично заполненными 3d- или 4d- электронными оболочками; Z = металлоиды). Подобные соединения характеризуются большим разнообразием свойств (гигантское магнитосопротивление и магнитокалорический эффект, эффект обменного смещения, эффект памяти формы и др.), а, следовательно, и областей применения.

Одним из перспективных для практического использования соединений с указанной структурой является NiMnSb, благодаря ожидаемой 100%-ной спиновой поляризации, что позиционирует его в качестве возможного материала для инжекции поляризованных электронов в устройствах спинтроники. Однако, несмотря на то, что структура и физические свойства соединения NiMnSb были интенсивно исследованы, к началу выполнения диссертационной работы было опубликовано относительно небольшое количество результатов посвященных исследованию физических свойств твердых растворов на его основе. В тоже время установлено, что при замещении катионов никеля в соединении NiMnSb наблюдаются ряд интересных для науки и практики структурных и магнитных фазовых переходов (от ферромагнитного обмена типа Рудермана–Киттеля–Касуя–Йосиды до антиферромагнитных сверхобменных взаимодействий).

В связи с этим, актуальной задачей физики конденсированного состояния является получение новых научных данных на основании результатов экспериментальных и теоретических исследований кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств твердых растворов  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) представляет научный и практический интерес. Решение данной задачи позволит разработать новые концепции, а также модели структурного упорядочения, с учетом которых будет возможен синтез принципиально новых функциональных материалов с заданными физическими свойствами.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Связь работы с научными программами (проектами) и темами**

Диссертационная работа выполнена в Государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр Национальной

академии наук Беларуси по материаловедению» (ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению») в рамках научно-исследовательских работ по следующим темам: ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов» Задание 1.04 «Синтез, кристаллическая структура, магнитное упорядочение и электрические свойства новых функциональных материалов, перспективных для применения в микроэлектронике» 2016-2020 гг. (№ гос.рег. 20160303 от 09.03.2016 г.); ГПНИ 8. «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021 – 2025 годы, подпрограмма 8.1. «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения», задание 1.2.1 «Синтез новых магнитных материалов, перспективных для разработки технических устройств нового поколения» (№ гос. рег. 20210587 от 08.04.2021 г.); проект Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Т20Р–204 «Фазовые превращения и обратный магнитокалорический эффект при криогенных температурах в новых функциональных материалах» (№ гос.рег. 20200945 от 17.06.2020 г.); проект Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Т21РМ–029 «Структурные аспекты формирования магнитных явлений в полугейслеровских интерметаллидах на основе MnNiSb» (№ гос.рег. 20213147 от 25.08.2021 г.).

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь: направлению – «Новые многофункциональные материалы, специальные материалы с заданными свойствами», перечня Приоритетных направлений научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016 – 2020 годы (Указ Президента Республики Беларусь от 22.04. 2015 г. № 166); направлению – 4. «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы», перечня Приоритетных направлений научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2021 – 2025 годы (Указ Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 г., №156).

### **Цель и задачи исследования**

Цель работы заключается в установлении закономерностей изменения кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств твердых растворов систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) в зависимости от типа и концентрации катионов замещения.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- проведение синтеза твердых растворов на основе соединения NiMnSb при замещении катионов никеля катионами  $3d$ -металлов: Ti, V, Cr, Fe, Co;
- изучение кристаллической структуры методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, определение плотности полученных твердых растворов;

– измерение фундаментальных магнитных характеристик вещества (удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости) методом фиксирования пондеромоторной силы в широком интервале температур, определение величин средних магнитных моментов и температур Кюри;

– исследование петель магнитного гистерезиса в широком интервале магнитных полей, определение величины коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и остаточной намагниченности;

– нейтронодифракционное изучение магнитной структуры в широком интервале температур;

– исследование зависимостей удельного электросопротивления, магнитосопротивления и величин коэффициента Зеебека в широких интервалах температур;

– анализ результатов комплексного исследования полученных твердых растворов с использованием современных теоретических представлений.

### **Объект и предмет исследования**

Объектами исследования являлись твердые растворы систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ).

Предметом исследования являлись кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства и их взаимосвязь с типом и концентрацией замещающего катиона.

### **Научная новизна и значимость научных результатов**

Научная новизна результатов диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые синтезированы твердые растворы систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) и проведено комплексное исследование их физических свойств.

2. Установлено, что твердые растворы  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr$ ) имеют ограниченную растворимость, указанные твердые растворы характеризуются кубической симметрией (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ). В твердых растворах систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Fe, Co$ ) обнаружен фазовый переход из пространственной группы  $F\bar{4}3m$  в  $Fm\bar{3}m$ . Определены основные параметры их кристаллической структуры, установлены закономерности изменения этих параметров от концентрации замещающих катионов.

3. Определены основные магнитные характеристики твердых растворов систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) и установлена их связь с особенностями кристаллической структуры, концентрацией и типом замещающего катиона в широком интервале температур и магнитных полей.

4. Уточнена кристаллическая и определена магнитная структура твердых растворов систем  $Ni_{0,90}Me_{0,10}MnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) методом нейтронной дифракции в широком интервале температур. Установлено, что

исследованные твердые растворы обладают ферромагнитным упорядочением. В низкотемпературном диапазоне обнаружено возникновение антиферромагнитной компоненты магнитной структуры. Выполнен расчет электронной плотности состояний систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ). Обнаружено, что магнитные моменты замещающих катионов ориентированы антипараллельно магнитным моментам катионов марганца.

5. Исследованы температурные зависимости и установлены закономерности изменения электросопротивления, магниторезистивного эффекта и коэффициента Зеебека твердых растворов систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ). Установлено, что замещение катионов никеля катионами титана, ванадия и хрома приводит к увеличению величины удельного электросопротивления.

### Положения, выносимые на защиту

1. Установлено влияние замещения катионов Ni катионами Ti, V, Cr в твердых растворах  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$ , заключающееся в формировании твердых растворов с предельной концентрацией замещения катионами Ti –  $x = 0,25$ , V –  $x = 0,2$  и Cr –  $x = 0,15$ ; при этом сохраняется кубическая симметрия (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) твердых растворов, а также увеличивается параметр элементарной ячейки, что обусловлено различием ионных радиусов катионов Ni, Ti, V и Cr.

2. Определено влияние замещения катионов Ni катионами Fe и Co в твердых растворах  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$ , заключающееся в сохранении кубической симметрии (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) до  $x \leq 0,35$  и  $x \leq 0,45$  при замещении катионами Fe и Co, соответственно; при концентрациях  $x > 0,35$  для  $Ni_{1-x}Fe_xMnSb$  и  $x > 0,45$  для  $Ni_{1-x}Co_xMnSb$  формируется сверхструктура (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), что обусловлено различием ионных радиусов и особенностями электронной конфигурации замещающих катионов.

3. Установлено влияние замещения катионов Ni катионами Ti, V, Cr на магнитные свойства твердых растворов  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$ , заключающееся в снижении температуры Кюри ( $T_C$ ) и намагниченности насыщения ( $M_s$ ) при 5 К для  $Ni_{0,90}Ti_{0,10}MnSb$  ( $M_s = 3,68 \mu_B/\text{форм.ед.}$ ;  $T_C = 664$  К),  $Ni_{0,90}V_{0,10}MnSb$  ( $M_s = 3,79 \mu_B/\text{форм.ед.}$ ;  $T_C = 649$  К) и  $Ni_{0,90}Cr_{0,10}MnSb$  ( $M_s = 3,92 \mu_B/\text{форм.ед.}$ ;  $T_C = 631$  К) по сравнению с исходным соединением  $NiMnSb$  ( $M_s = 3,94 \mu_B/\text{форм.ед.}$ ;  $T_C = 725$  К), что обусловлено снижением величины обменных взаимодействий.

4. По результатам дифракции нейтронов установлены особенности магнитной структуры твердых растворов  $Ni_{0,90}Me_{0,10}MnSb$  ( $Me = V, Cr, Co$ ), заключающиеся в обнаружении дополнительной антиферромагнитной компоненты в ферромагнитной матрице в диапазоне температур  $T = 3 - 50$  К для  $Ni_{0,90}V_{0,10}MnSb$ ,  $T = 8 - 300$  К для  $Ni_{0,90}Cr_{0,10}MnSb$  и  $T = 3 - 75$  К для  $Ni_{0,90}Co_{0,10}MnSb$ , что обусловлено антипараллельной ориентацией магнитных

моментов катионов V, Cr, Co относительно катионов марганца, что подтверждается результатами расчета функционала плотности.

5. Совокупность результатов исследования электрических и термоэлектрических характеристик твердых растворов  $\text{Ni}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{MnSb}$  (Me = Ti, V, Cr), заключающаяся в установлении увеличения удельного электросопротивления ( $\rho_0$ ) от  $7,05 \cdot 10^{-6}$  Ом·см для исходного соединения NiMnSb до  $128,39 \cdot 10^{-6}$  Ом·см для  $\text{Ni}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{MnSb}$ ,  $86,68 \cdot 10^{-6}$  Ом·см для  $\text{Ni}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{MnSb}$  и  $41,42 \cdot 10^{-6}$  Ом·см для  $\text{Ni}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{MnSb}$ , что обусловлено увеличением рассеяния носителей заряда на структурных неоднородностях кристаллической решетки. Увеличение температуры смены знака коэффициента Зеебека ( $T_z$ ) из положительной области значений в отрицательные значения от  $T_z = 220$  К для исходного соединения NiMnSb до  $T_z = 340$  К для  $\text{Ni}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{MnSb}$ ,  $T_z = 370$  К для  $\text{Ni}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{MnSb}$  и  $T_z = 400$  К для  $\text{Ni}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{MnSb}$ , обусловлено увеличением концентрации дырок и их подвижности в твердых растворах  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ .

#### **Личный вклад соискателя**

Все основные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены соискателем самостоятельно. Соискателем лично выполнен синтез всех твердых растворов, и осуществлена подготовка их к проведению экспериментальных исследований: выполнен рентгеноструктурный анализ, измерена плотность, определены величины удельной намагниченности, удельного электро- и магнитосопротивления, величины коэффициента Зеебека. Соискатель принимал участие в съемке нейтронографических спектров в широком интервале температур, проводил анализ и математическую обработку данных, а также осуществлял их интерпретацию. Работа выполнена под руководством доктора физико-математических наук К.И. Янушкевича, который сформулировал задачи экспериментальных исследований и консультировал по физическому обоснованию полученных результатов. Соавторы публикаций участвовали в проведении экспериментов по дифракции нейтронов и обсуждении результатов.

#### **Апробация результатов диссертации и информация об использовании ее результатов**

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на Международных и Республиканских научных конференциях, форумах и тематических семинарах: XXVIII Международная научно-практическая конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния», (г. Гродно, Беларусь, 2020); Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности», (г. Минск, Беларусь, 2020); IX Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики – 2020», (г. Минск, Беларусь, 2020); Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых, (г. Брест, Беларусь, 2020, 2022); Международная конференция «Новые

материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», (г. Минск, Беларусь, 2020); Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке», (г. Минск, Беларусь, 2020, 2021, 2022); VI Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», (г. Гомель, Беларусь, 2020); VI Международная научно-практическая конференция «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния», (г. Минск, Беларусь, 2021); IX Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», (г. Минск, Беларусь, 2021); Физическая конференция ТИМ 20–21, (г. Тимишоара, Румыния, 2021); XXV Международная научная конференция молодых ученых и специалистов (AYSS–2021), (г. Алма-Ата, Казахстан, 2021); IV Международный научный форум «Ядерная наука и технологии», (г. Алматы, Казахстан, 2022); Международная конференция «Исследования конденсированных сред на ИБР-2», (г. Дубна, Россия, 2022).

### **Опубликованность результатов диссертации**

Результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, отражены в 23 публикациях, в том числе 7 статьях в рецензируемых научных журналах (2,9 авторских листа) в соответствии с пунктом 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоения ученых званий в Республике Беларусь. В сборниках трудов и материалов конференций опубликовано 7 статей (0,69 авторских листа) и 9 тезисов докладов (0,71 авторских листа).

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из перечня условных обозначений и сокращений, введения, общей характеристики работы, шести глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и двух приложений. Общий объём диссертационной работы составляет 122 страницы, включая 46 рисунков на 20 страницах текста, 16 таблиц на 8 страницах, библиографический список на 10 страницах, содержащий 102 наименования использованных источников и 23 наименования публикаций соискателя, 2 приложения на 5 страницах.

## **ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**

В главе 1 приведен обзор литературных источников по теме диссертационной работы. В ней кратко проанализированы работы, посвященные исследованию свойств полугейслеровских соединений со структурой  $C1_b$ . Показано, что данные материалы обладают широким спектром физических свойств, представляющих научный и практический интерес. Одним из таких соединений является  $NiMnSb$ , которое



перспективно с научной и практической точки зрения благодаря предсказываемой 100-% спиновой поляризации, что позиционирует его в качестве возможного материала для инъекции поляризованных электронов в устройствах спинтроники. Особое внимание уделено твердым растворам на основе NiMnSb, так как в них проявляется ряд перспективных с фундаментальной и практической точки зрения явлений, выражающихся в различных фазовых переходах (структурных, магнитных и электрических) в зависимости от типа и концентрации замещающего катиона. На основании анализа результатов сделан вывод, об актуальности задачи исследования твердых растворов  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) и определения областей существования образующихся в них соединений, а также исследования физических свойств в зависимости от типа и концентрации замещающего катиона.

В главе 2 изложены методы получения и исследования физических свойств твердых растворов на основе NiMnSb с замещением катионов никеля катионами 3d-элементов (Ti, V, Cr, Fe, Co). Синтез твердых растворов осуществлен в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи методом твердофазных реакций. Исследование химического состава и морфологии выполнено с использованием сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Рентгеноструктурный анализ выполнен на аппарате ДРОН-3М в  $CuK_{\alpha}$ -излучении при комнатной температуре. Рентгеновская плотность определена из результатов рентгеноструктурного анализа. Экспериментальная плотность измерена пикнометрическим методом. Исследования температурных зависимостей удельной намагниченности и магнитной восприимчивости проведены методом пондеромоторного взвешивания в интервале температур 77 – 900 К и магнитном поле 0,86 Тл. Нейтронографические исследования кристаллической и магнитной структуры в широком интервале температур полученных твердых растворов проведены на дифрактометре ДН-12 Объединённого института ядерных исследований (Дубна, Россия) и дифрактометре ДИКС в Курчатовском институте (Москва, Россия). Уточнение кристаллической и магнитной структуры выполнены по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf Suite. Исследования полевых зависимостей намагниченности в широком интервале температур выполнены на вибрационном магнетометре универсальной измерительной системы «Liquid Helium Free High Field Measurement System» фирмы «Cryogenic Ltd» в полях до 10 Тл. Измерения температурных зависимостей электропроводности в отсутствии внешнего магнитного поля и в магнитных полях до 6 Тл проведены на магниторезистивной приставке универсальной измерительной системы «Liquid Helium Free High Field Measurement System» фирмы «Cryogenic Ltd» четырехзондовым методом в температурном интервале 4 – 300 К на образцах в форме параллелепипеда. Измерения температурных зависимостей коэффициента Зеебека проведены двухзондовым методом на

цилиндрических образцах диаметром 6 мм и высотой 10 мм в интервале температур 77 – 900 К.

В главе 3 приведены результаты исследования химического состава, морфологии, кристаллической структуры и плотности твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  (Me = Ti, V, Cr, Fe, Co).

Результаты химического анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердили, что химический состав твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  (Me = Ti, V, Cr, Fe, Co) соответствует элементарному составу рассчитанных навесок. Отклонение химического состава от формульного не превышает  $\pm 1,5\%$ . На картах распределения химических элементов не наблюдается четких границ разделения элементарного состава, что свидетельствует о равномерном распределении химических элементов по всей поверхности твердых растворов (рисунок 1). Структура полученных твердых растворов плотная с небольшими вкраплениями пор.

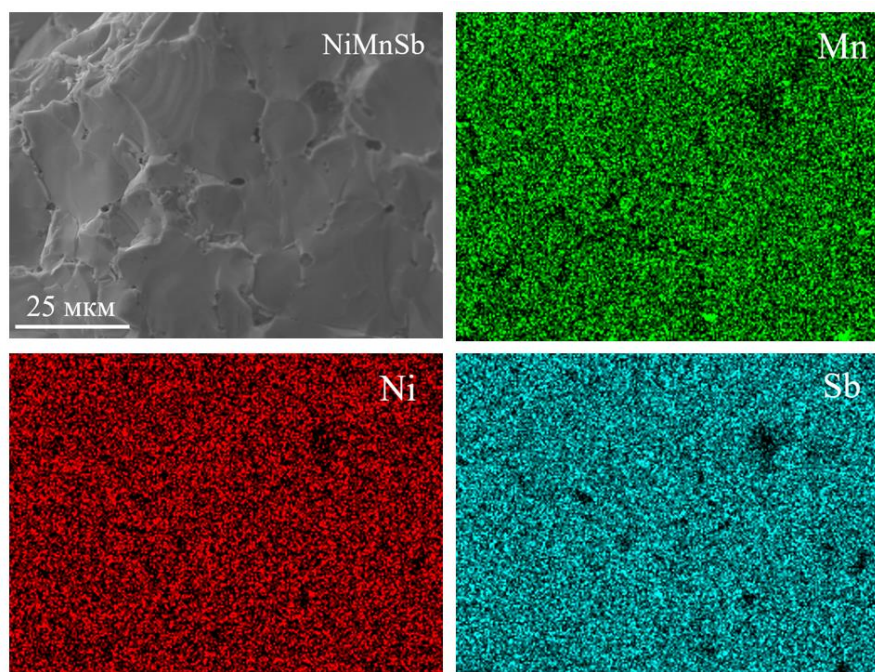


Рисунок 1. – Карты распределения химических элементов в соединении NiMnSb

Установлено, что твердые растворы систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  (Me = Ti, V, Cr) являются однофазными с кубической симметрией (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ) при замещении катионами титана до  $x = 0,25$ , ванадия до  $x = 0,25$  и хрома до  $x = 0,15$  (рисунок 2). На дифрактограммах исходного соединения NiMnSb присутствует рефлекс малой интенсивности, относящийся, вероятно, к NiSb. Концентрация примесной фазы NiSb не превышала 5%. При замещении катионов никеля катионами титана больше  $x > 0,25$ , ванадием  $x > 0,20$  и хромом больше  $x > 0,15$  на рентгенограммах наблюдается появление рефлексов, соответствующих вероятно, антимионидам марганца и замещающих катионов.

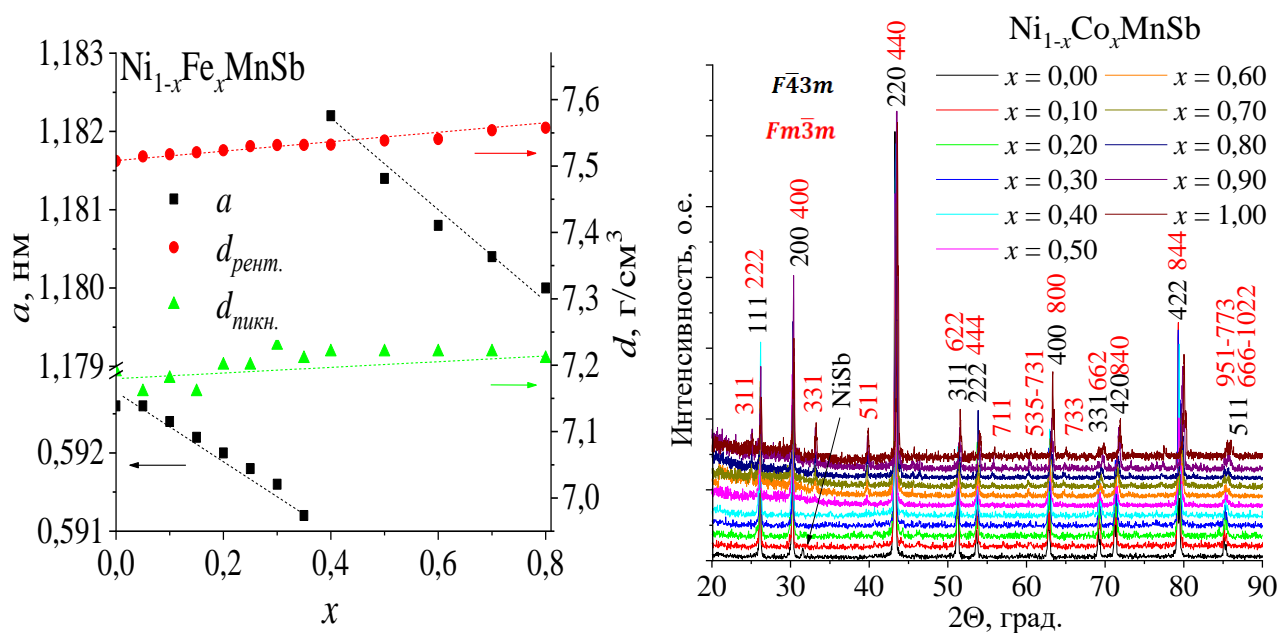


Рисунок 2. – Рентгенограммы твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{MnSb}$  и  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{MnSb}$

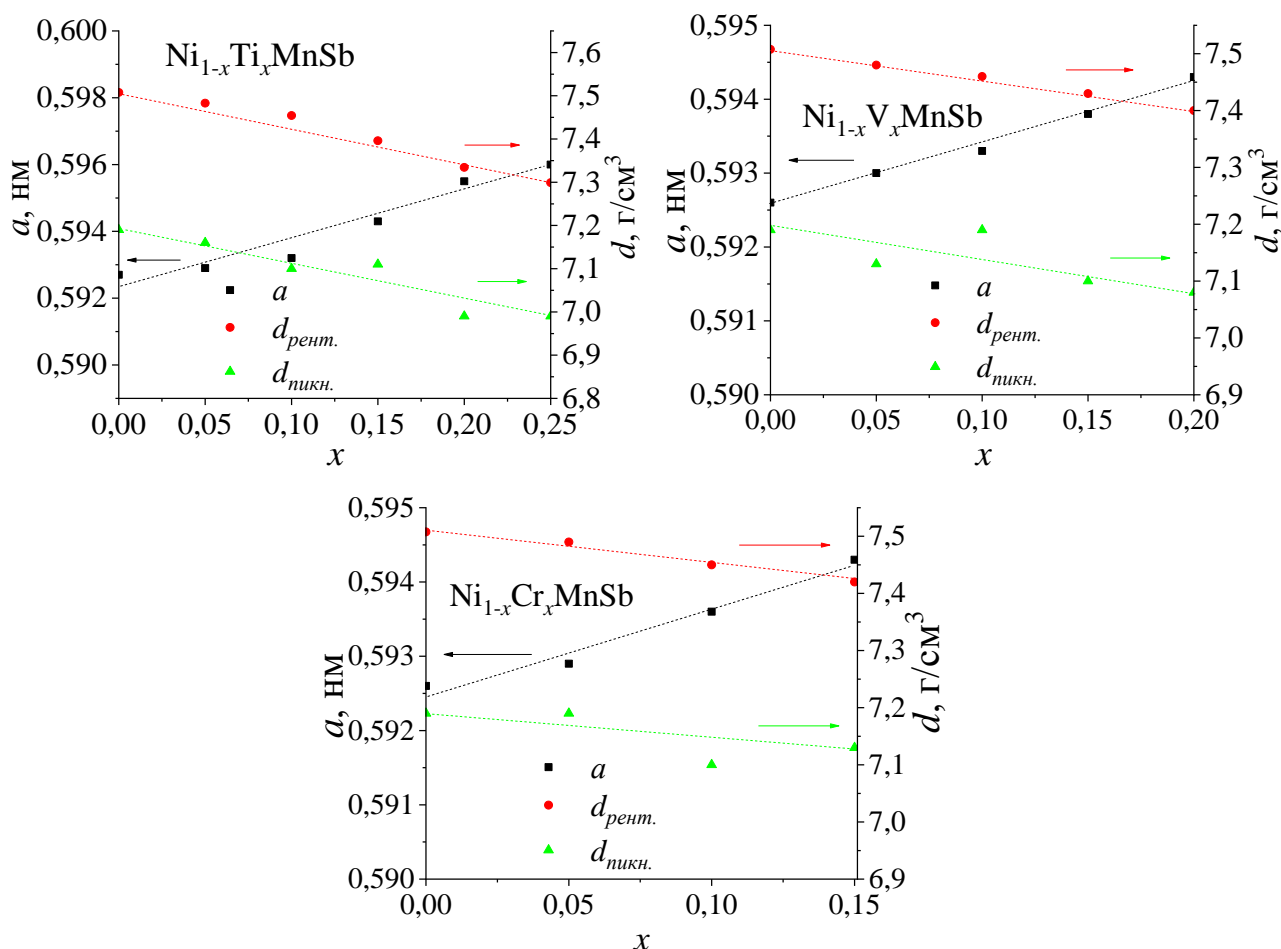


Рисунок 3. – Концентрационные зависимости параметра  $a$ , рентгеновской  $d_{\text{рент.}}$  и пикнометрической  $d_{\text{пикн.}}$  плотности твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ )

В твердых растворах систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) установлено, что при концентрации замещения катионов никеля катионами железа  $x > 0,35$  и кобальта  $x > 0,45$  наблюдается фазовый переход из кубической симметрии (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ) в сверхструктуру (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Данная сверхструктура описывается кубической решеткой, включающей восемь элементарных ячеек кубической симметрии  $C1_b$ , которые можно представить как чередующиеся структурные единицы  $\text{Me}_2\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) и  $\text{MnSb}$  ( $\text{NaCl}$ -подобное расположение атомов) в полной гейслеровой структуре. В исходном соединении  $\text{NiMnSb}$  каждый слой сдвигается относительно предыдущего на полпериода в обе стороны в координационной плоскости, тогда как в сверхструктуре сдвигаются аналогичным образом каждые два слоя, что можно объяснить смещением атомов  $\text{Fe/Co}$  и  $\text{Sb}$  с их позиций в структуре  $C1_b$ . Такая структурная организация приводит к удвоению периода элементарной ячейки сверхструктуры. При увеличении степени замещения катионов никеля катионами железа  $x > 0,80$  на рентгенограммах появляются рефлексы относящихся, к антимониду железа.

На рисунке 4 представлены концентрационные зависимости величины параметра кристаллической решетки  $a$ , рентгеновской и пикнометрической плотности твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ). Наблюдается практически линейное уменьшение величины параметра элементарной ячейки  $a(x)$  с увеличением концентрации замещающего катиона. Экспериментально измеренные величины плотности составляют, как и для твердых растворов с замещением катионов никеля катионами титана, ванадия и хрома примерно 94 – 97% от величин рентгеновской плотности твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ). Значения рентгеновской и экспериментально измеренной плотности практически концентрационно независимы.

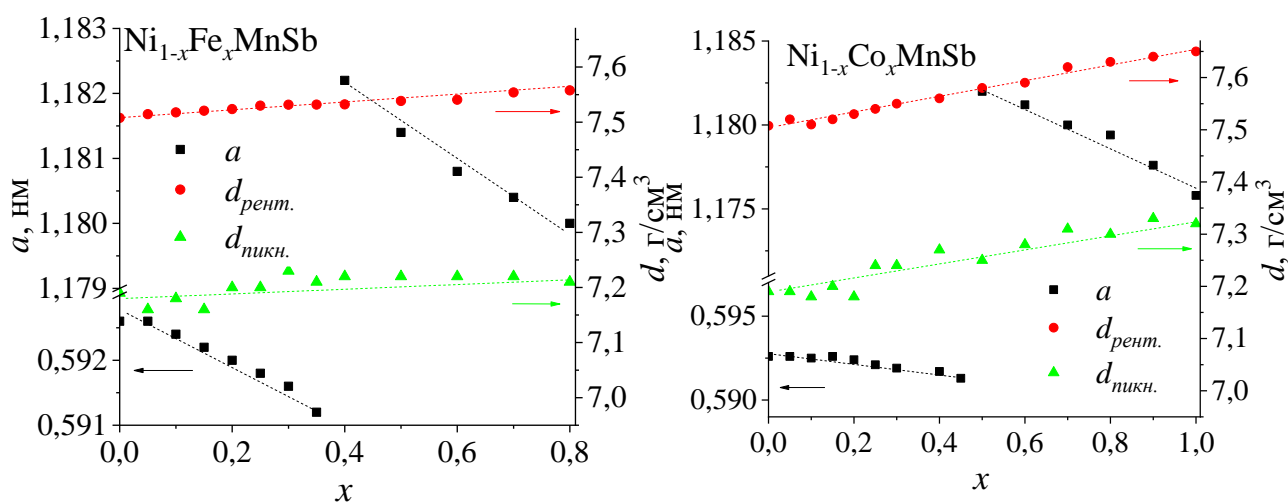


Рисунок 4. – Концентрационные зависимости параметра  $a$ , рентгеновской  $d_{\text{рент.}}$  и пикнометрической  $d_{\text{пикн.}}$  плотности твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ )

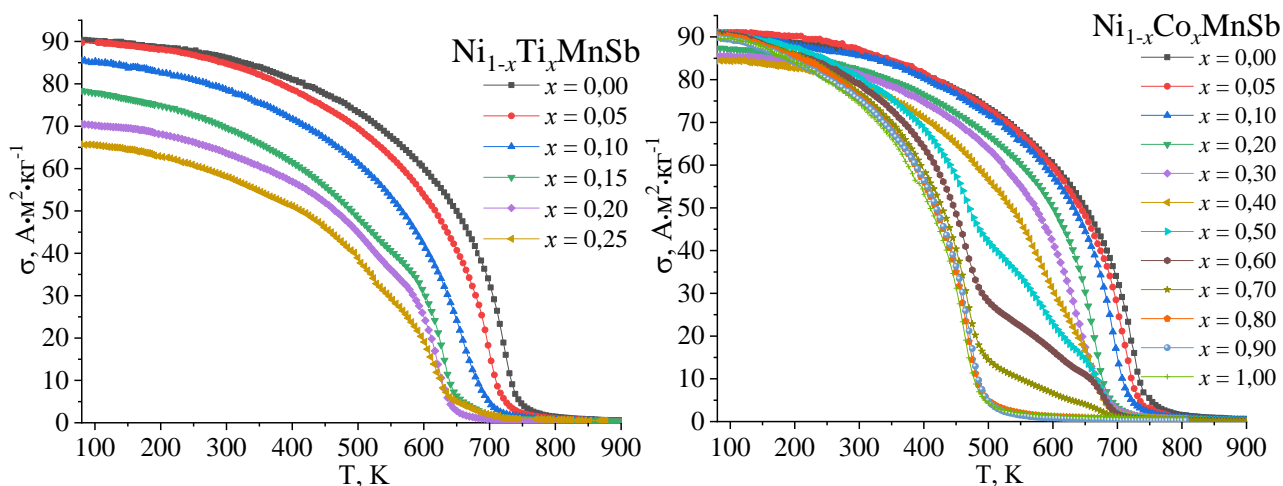
Практически линейное изменение величины плотности в исследованных системах  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) в зависимости от концентрации замещающих катионов железа и кобальта обусловлено структурной близостью конфигурации пространственных групп  $F\bar{4}3m$  и  $Fm\bar{3}m$ .

На основании анализа результатов исследования кристаллической структуры твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) можно сделать вывод об увеличении растворимости по двум направлениям от центра ряда переходных  $3d$ -металлов. В случае  $3d$ -металлов, имеющих недостроенную  $3d$ -оболочку менее чем наполовину ( $\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ), растворимость увеличивается с уменьшением количества электронов на  $3d$ -оболочке. В случае замещения никеля катионами  $3d$ -металлов, имеющих заполнение оболочки более чем наполовину ( $\text{Fe}, \text{Co}$ ) наблюдается фазовый переход из кубической симметрия (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ) в сверхструктуру (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ).

В главе 4 представлены результаты исследования магнитных свойств твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ). На рисунке 5 изображены типичные температурные зависимости величины удельной намагниченности твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Co}$ ). Установлено, что все твердые растворы обладают нескомпенсированным магнитным моментом с относительно высокими значениями температур перехода в парамагнитное состояние. Значение среднего магнитного момента исходного соединения  $\text{NiMnSb}$  при 80 К составляет  $\sim 3,81 \mu_B$ . При дальнейшем увеличении концентрации замещения никеля в твердых растворах происходит уменьшение удельной намагниченности. Обнаружено, что твердые растворы  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) с концентрацией замещения близкой к границе растворимости при температуре  $T > \sim 525 \text{ K}$  наблюдается излом, что обусловлено термической неустойчивостью твердых раствор. Это можно интерпретировать как образование нескольких фаз с различными магнитными характеристиками. Этот вывод подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа.

С увеличением степени замещения катионов никеля катионами титана, ванадия и хрома в твердых растворах температура перехода в парамагнитное состояние постепенно понижается от 725 К для исходного соединения  $\text{NiMnSb}$  до 631 К для  $\text{Ni}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{MnSb}$ , 559 К для  $\text{Ni}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{MnSb}$  и 659 К для  $\text{Ni}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{MnSb}$ . Снижение температуры фазового магнитного перехода можно объяснить ослаблением обменных взаимодействий. В системах не наблюдается проявление температурного гистерезиса удельной намагниченности.

В системах с замещением катионов никеля катионами железа и кобальта максимальным значением удельной намагниченности при 80 К обладают твердые растворы при  $x = 0,05$ :  $\sim 3,9 \mu_B$  и  $\sim 3,8 \mu_B$ , соответственно. При дальнейшем увеличении замещения никеля происходит уменьшение



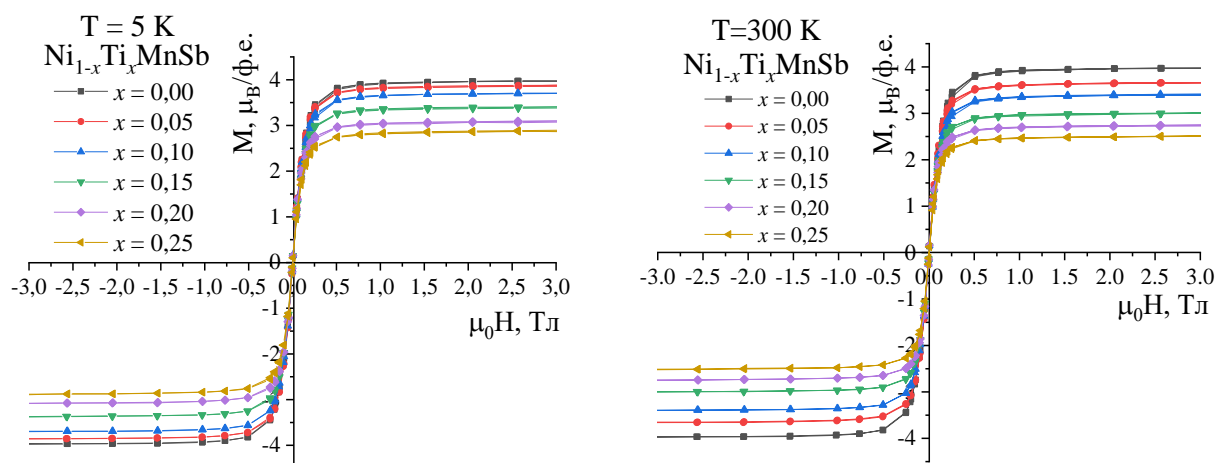
**Рисунок 5. – Температурные зависимости удельной намагниченности твердых растворов систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, Co$ )**

величины удельной намагниченности. На температурных зависимостях удельной намагниченности при концентрации замещения катионов никеля катионами железа  $x \geq 0,30$  при  $\sim 410$  К и кобальта  $x \geq 0,40$  при  $\sim 490$  К, наблюдается излом, характерный для составов с двумя фазами, различными по магнитным характеристикам. Причиной этого является наличие планарных сверхструктурных дефектов. С увеличением степени замещения никеля железом и кобальтом в составах систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  температура перехода в парамагнитное состояние понижается от 725 К для  $NiMnSb$  до 396 К для  $Ni_{0,20}Fe_{0,80}MnSb$  и до 465 К для  $CoMnSb$ . В этих системах также не наблюдается наличие температурного гистерезиса.

Установлено, что проекция на ось температур парамагнитной составляющей зависимостей обратной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) находится в положительной области значений температур, что косвенным путем указывает на ферромагнитную или ферримагнитную природу обменного взаимодействия в исследованных твердых растворах.

На основании анализа магнитопольевых зависимостей твердых растворов  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) установлено, что при  $\mu H_0 > 1$  Тл намагниченность всех твердых растворов плавно выходит на насыщение. Сопоставление полевых зависимостей, полученных при 77 К и 300 К, хорошо согласуется с результатами магнитных измерений методом Фарадея. Результаты измерений полевых зависимостей удельного магнитного момента твердых растворов систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, Fe$ ) при 5 и 300 К представлены на рисунке 6. Твердые растворы обладают относительно большими значениями величин намагниченности, и с повышением температуры от  $\sim 5$  К до 77 К величина удельной намагниченности изменяется незначительно. По результатам анализа петель магнитного гистерезиса были определены величины спонтанного магнитного

момента твердых растворов. Полученные экспериментальные значения при 5 К составляют 3,94  $\mu_B/\text{форм.ед.}$  для исходного соединения NiMnSb.



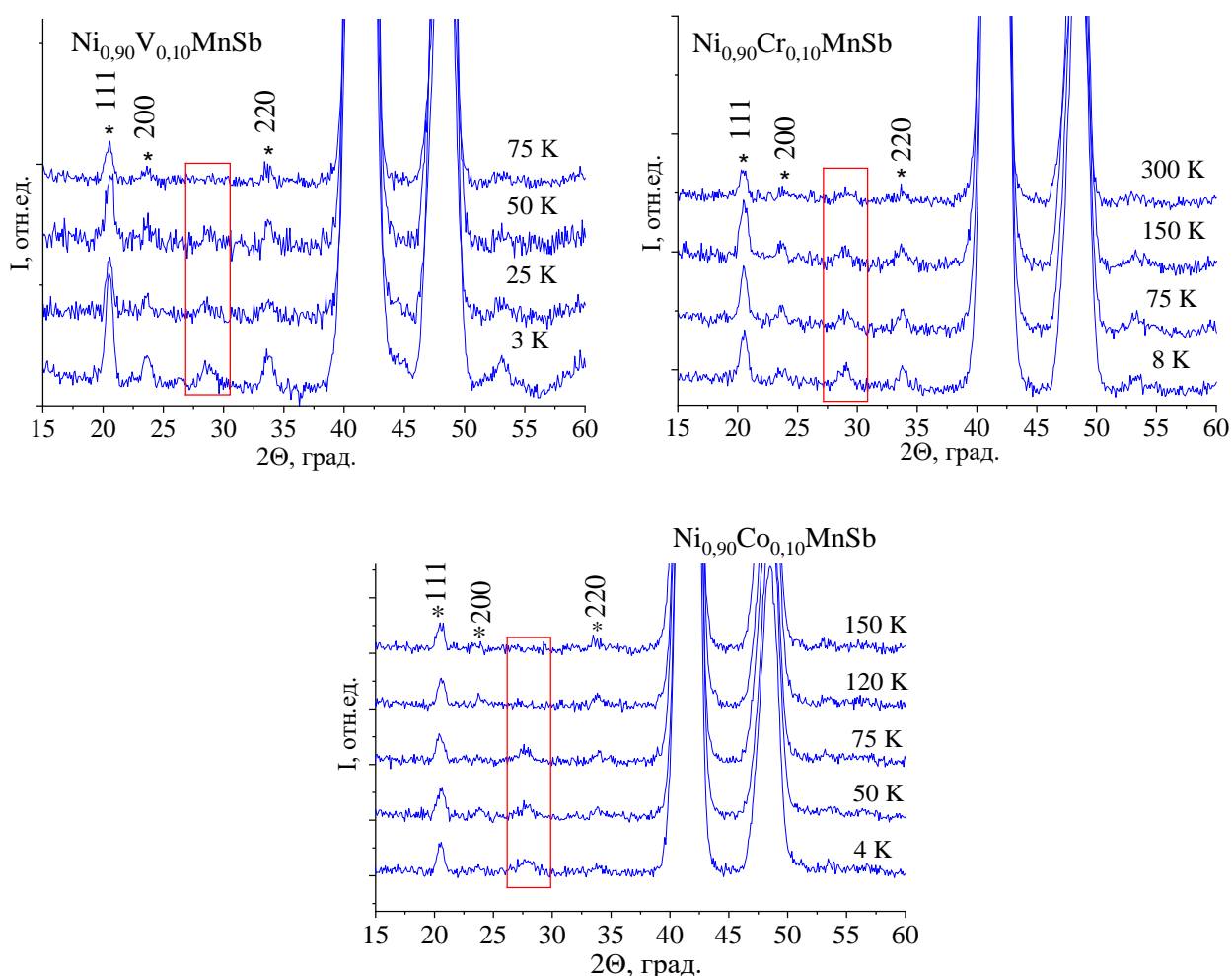
**Рисунок 6. – Полевые зависимости намагниченности твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{MnSb}$  при 5 и 300 К**

Значения намагниченности твердых растворов замещения катионов никеля катионами титана, ванадия и хрома меньше, чем у исходного соединения, в тоже время замещение катионов никеля катионами железа и кобальта при  $x = 0,05$  приводит к увеличению намагниченности до 3,91  $\mu_B/\text{форм.ед.}$  и 3,83  $\mu_B/\text{форм.ед.}$ , соответственно. При дальнейшем увеличении степени замещения катионов никеля наблюдается уменьшение намагниченности с увеличением количества замещающего элемента. В твердых растворах систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) значения коэрцитивной силы не превышают 1,5 мТл и близки к порогу точности измерительного прибора, что свидетельствует о слабой магнитной анизотропии. Значения остаточной намагниченности не превышают 0,2  $\mu_B/\text{форм.ед.}$  и слабо зависят от концентрации замещения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что твердые растворы систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) можно отнести к магнитомягким материалам с малыми полями насыщения.

В главе 5 представлены результаты исследования кристаллической и магнитной структуры твердых растворов  $\text{Ni}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) методом нейтронографии в широком интервале температур, а также расчеты плотности состояний из первых принципов. Уточнение нейтронограмм проведено по методу Ритвельда. Установлено, что при понижении температуры от 300 до 3 К на спектрах нейтронов всех исследованных твердых растворах не обнаружено структурных переходов. Анализ полученных данных показал, что параметры элементарной ячейки плавно уменьшаются с уменьшением температуры. Определено, что твердые растворы имеют ферромагнитное упорядочение вдоль оси  $c$ . Магнитный момент локализован на катионах марганца. Определены величины параметров кристаллических решеток и значения магнитного момента ионов

марганца при различных температурах для всех исследованных твердых растворов.

При понижении температуры на всех спектрах нейтронной дифракции исследованных твердых растворов наблюдается небольшой рост интегральной интенсивности структурных пиков, что указывает на увеличение магнитных моментов катионов Mn. В твердом растворе  $\text{Ni}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{MnSb}$  в диапазоне температур 3 – 50 К, а в твердом растворе  $\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{MnSb}$  в диапазоне температур 3 – 75 К при  $2\Theta = 28,6^\circ$  наблюдается появление дополнительного рефлекса. В тоже время, в твердых растворах  $\text{Ni}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{MnSb}$  данный рефлекс сохраняется в диапазоне температур 8 – 300 К, что свидетельствует о формировании дополнительной магнитной фазы, являющейся по косвенным признакам антиферромагнитной.



\* – сателлиты от кристалла-монокроматора пирографита ( $\lambda/2 = 1,25 \text{ \AA}$ )

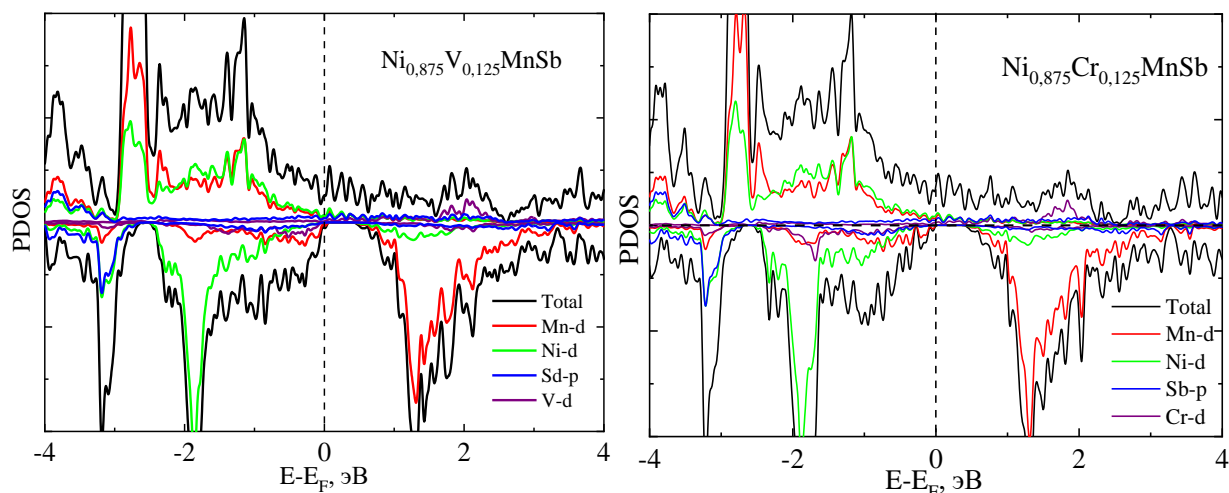
**Рисунок 7. – Фрагменты спектров нейтронной дифракции твердых растворов  $\text{Ni}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{MnSb}$  (Me = V, Cr, Co)**

Из спектров нейтронной дифракции твёрдого раствора  $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnSb}$  в интервале температур 13 – 674 К установлен линейный рост величины параметра кристаллической ячейки. На спектрах в диапазоне температур 300 – 624 К наблюдаются пики, проиндексированные как V,  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



Отсутствие дополнительного рефлекса, обнаруженного на спектрах  $\text{Ni}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$ ), связано с недостаточной разрешающей способностью дифрактометра ДН-12 по сравнению с данной характеристикой дифрактометра ДИСК.

С целью выяснения возможных причин возникновения антиферромагнитной фазы, с использованием метода функционала плотности произведен расчет парциальных плотностей электронных состояний (PDOS) для соединений  $\text{NiMnSb}$  и  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) в пределах ( $x \leq 0,25$ ) в рамках кубической симметрии (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ). Результаты расчётов PDOS (рисунок 8) указывают на существование нескомпенсированных магнитных моментов у катионов титана, ванадия, хрома, железа и кобальта. Обнаружено, что спины замещающих катионов ( $\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) должны быть антиферромагнитно связаны со спинами катионов  $\text{Mn}$  и  $\text{Ni}$ , что объясняет возникновение магнитного рефлекса на спектрах нейтронов. Определено, что в твердых растворах косвенное обменное взаимодействие между магнитными катионами осуществляется через коллективизированные электроны проводимости (тип взаимодействия Рудермана – Киттеля – Касуя – Иосиды).

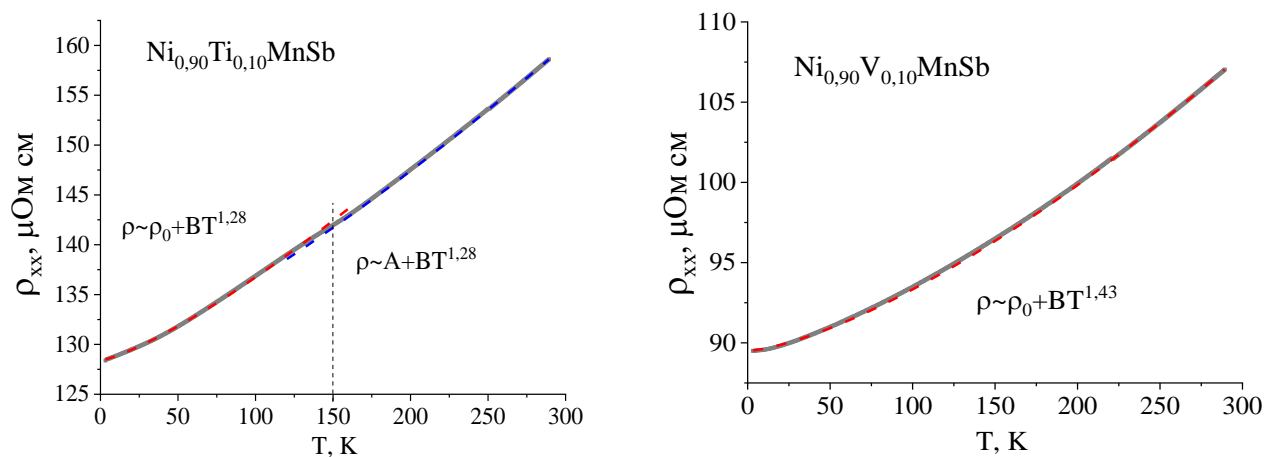


**Рисунок 8.** – Локальные парциальные плотности состояний (PDOS) в двух направлениях спина в системе  $\text{Ni}_{0,875}\text{Me}_{0,125}\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Cr}$ )

В главе 6 представлены результаты исследования электросопротивления, магниторезистивного эффекта и эффекта Зеебека твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ). Температурные зависимости электросопротивления и магниторезистивного эффекта исходного соединения  $\text{NiMnSb}$  хорошо согласуются с полученными ранее экспериментальными данными.

Температурные зависимости удельного электросопротивления твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$ ) демонстрируют переход от полуметаллического типа проводимости, наблюдаемому в  $\text{NiMnSb}$  к металлическому типу проводимости (рисунок 9), что обусловлено: рассеянием

на дефектах решетки (примесях или атомном беспорядке). Увеличение концентрации замещения катионами титана до  $x = 0,20$  приводит к изменению температурной зависимости удельного электросопротивления, где зависимость  $\rho(T)$  в интервале температур  $3 \text{ K} \leq T < 160 \text{ K}$  имеет полупроводниковой характер, а выше  $160 \text{ K}$  становится металлической, что характерно для веществ с кубической симметрией  $C1_b$  и содержащих катионы титана.



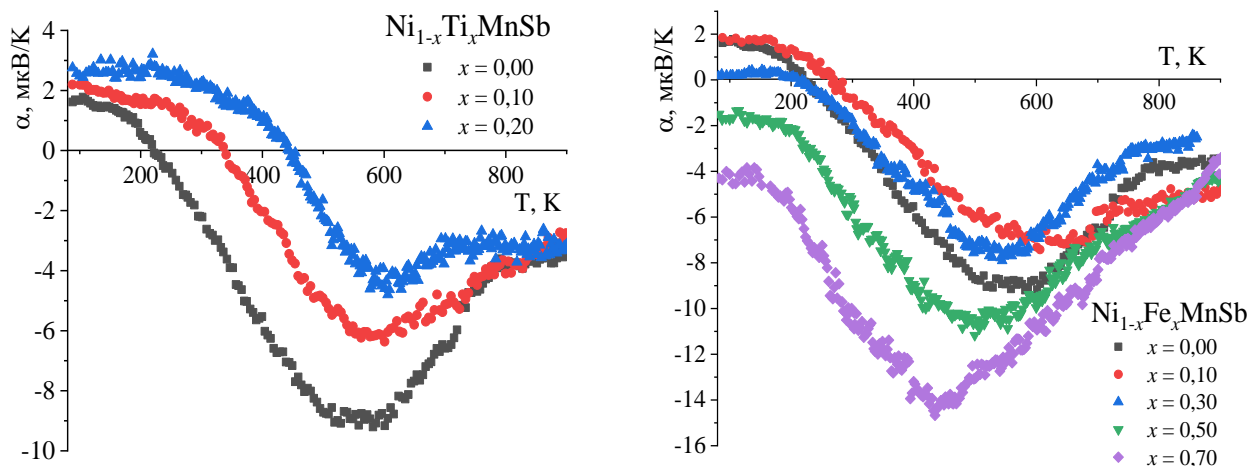
**Рисунок 9. – Температурные зависимости величины удельного электросопротивления твердых растворов систем  $\text{Ni}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}$ )**

Обнаружено, что в твердых растворах систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) величина магниторезистивного эффекта изменяется в относительно малых диапазонах, что характерно для материалов с металлическим типом проводимости, а все изменения эффекта обусловлены упорядочивающим влиянием магнитного поля на магнитные моменты катионов марганца. В системах  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) при концентрациях замещения до  $x = 0,40$  магниторезистивный эффект находится в отрицательной области значений, имеет малую величину и слабо зависит от температуры, но при замещении  $x = 0,60$  и выше в системах с замещением катионами железа наблюдается усиление отрицательного магниторезистивного эффекта, а в случае замещения катионами кобальта – усиление положительного магниторезистивного эффекта.

Температурные зависимости величины удельного электросопротивления при замещении катионов никеля катионами железа в интервале концентраций  $x = 0,20 - 0,60$ , как и исходное соединение  $\text{NiMnSb}$  описываются двумя функциями. При концентрации  $x = 0,80$  температурная зависимость величины удельного электросопротивления имеет сложный вид. Рост степени замещения катионов никеля катионами железа и кобальта приводит к увеличению удельного электросопротивления.

В исходном соединении  $\text{NiMnSb}$  абсолютная величина коэффициента Зеебека ( $\alpha$ ) изменяется незначительно, что свидетельствует о скомпенсированности двух типов носителей заряда. Положительное значение коэффициента  $\alpha$  в интервале температур  $77 \text{ K} \leq T \leq 220 \text{ K}$  указывает на то,

что доминирующим носителем заряда являются дырки, тогда как выше 220 К отрицательный знак коэффициента  $\alpha$  свидетельствует об электронном типе проводимости. На рисунке 10 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Fe}$ ).



**Рисунок 10.** – Температурные зависимости величин коэффициентов Зеебека твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Fe}$ )

Установлено, что замещение катионов никеля катионами титана, ванадия и хрома приводит к дырочному дозированию и влияет на транспортные свойства твердых растворов в интервале температур  $\sim 200 - 900$  К. Можно выделить две характерные особенности изменения величины коэффициента Зеебека в зависимости от типа замещающего элемента. При замещении катионов никеля катионами титана, ванадия и хрома коэффициент Зеебека при 77 К положителен, а с увеличением температуры становится отрицательным. По мере увеличения концентрации замещающего элемента увеличивается температура перехода из положительной области в отрицательную с небольшим уменьшением абсолютного значения коэффициента Зеебека. Обнаружено смещение температуры перехода от 220 К для  $x = 0,00$  до 444 К для  $x = 0,25$  для системы с замещением титаном; до 465 К для  $x = 0,20$  – ванадием и до 503 К для  $x = 0,15$  – хромом. Замещение катионов никеля катионами железа и кобальта приводит к изменению транспортных свойств твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ). Смена знака коэффициента  $\alpha$  в твердых растворах  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) с ростом температуры может быть связана с ростом термически возбужденных дырок (в случае замещения титаном, ванадием и хромом) или электронов (в случае замещения железом и кобальтом), а также с увеличением их подвижностей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. В системах  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr$ ) твердые растворы имеют ограниченную растворимость и характеризуются кубической симметрией (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ). При замещении катионов никеля катионами титана, ванадия и хрома растворимость достигает  $x = 0,25$ ,  $x = 0,20$  и  $x = 0,15$ , соответственно. Параметр кристаллической ячейки  $a$  увеличивается с увеличением концентрации замещающего катиона от 0,5926 нм для  $NiMnSb$  до 0,5960 нм для  $Ni_{0,75}Ti_{0,25}MnSb$ , 0,5943 нм для  $Ni_{0,80}V_{0,20}MnSb$  для  $Ni_{0,85}Cr_{0,15}MnSb$  [1–4, 8, 9, 12, 13, 15–17, 20].

2. В системах  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Fe, Co$ ) при замещении катионов никеля катионами железа  $x \leq 0,35$  и кобальта  $x \leq 0,45$  образуются ряды твердых растворов с кубической симметрией (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ). Параметр элементарной ячейки уменьшается от 0,5926 нм для  $NiMnSb$  до 0,5912 нм для  $Ni_{0,65}Fe_{0,35}MnSb$  и 0,5913 нм для  $Ni_{0,55}Co_{0,45}MnSb$ . При замещении катионов никеля катионами железа  $x > 0,35$  и кобальта  $x > 0,45$  обнаружен фазовый переход в сверхструктуру (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Растворимость катионов железа и кобальта достигает  $x = 0,80$  и  $x = 1,00$ , соответственно. Параметр элементарной ячейки  $a$  уменьшается от 1,1822 нм для  $Ni_{0,60}Fe_{0,40}MnSb$  и 1,1820 нм для  $Ni_{0,50}Co_{0,50}MnSb$  до 1,1800 нм для  $Ni_{0,20}Fe_{0,80}MnSb$  и 1,1748 нм для  $CoMnSb$  [6, 10, 11, 14].

3. Все твердые растворы  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) обладают нескомпенсированным магнитным моментом с относительно высокими значениями температур перехода в парамагнитное состояние. Для исходного  $NiMnSb$  температура Кюри составляет 725 К, а для соединений  $Ni_{0,85}Ti_{0,15}MnSb$ ,  $Ni_{0,85}V_{0,15}MnSb$ ,  $Ni_{0,90}Cr_{0,10}MnSb$ ,  $Ni_{0,2}Fe_{0,8}MnSb$  и  $CoMnSb$  она равна 631 К, 549 К, 659 К, 396 К и 465 К, соответственно, что можно объяснить ослаблением обменных взаимодействий вследствие замещения катионов никеля катионами 3d-металлов. В твердых растворах  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Fe, Co$ ) при концентрации замещения никеля железом  $x \geq 0,35$  при  $\sim 410$  К и кобальта  $x \geq 0,45$  при  $\sim 490$  К, наблюдается излом, свидетельствующий о присутствии в твердых растворах фаз, различных по магнитным характеристикам, что обусловлено планарными сверхструктурными дефектами [1–4, 6, 8–13, 14–17, 20].

4. Твердые растворы  $Ni_{0,90}Me_{0,10}MnSb$  ( $Me = V, Cr, Fe, Co$ ) характеризуются ферромагнитным упорядочением. На спектрах нейтронов твердых растворов  $Ni_{0,90}V_{0,10}MnSb$  в диапазоне температур 3 – 50 К, а в твердом растворе  $Ni_{0,90}Co_{0,10}MnSb$  в диапазоне температур 3 – 75 К при  $2\Theta = 28,6^\circ$  наблюдается появление дополнительного рефлекса. В твердых растворах  $Ni_{0,90}Cr_{0,10}MnSb$  данный рефлекс сохраняется в диапазоне

температур 8 – 300 К, что указывает на существование дополнительной антиферромагнитной фазы. На основании анализа результатов расчетов PDOS установлено, что формирование антиферромагнитного упорядочения спиновых магнитных моментов в твердых растворах систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) обусловлено существованием на замещающих катионах магнитных моментов, упорядоченных антипараллельно спиновым магнитным моментам катионов марганца [5, 6, 18, 19, 21–23].

5. В твердых растворах  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) увеличение замещения катионов никеля приводит к увеличению удельного электросопротивления. Переход от полуметаллического характера проводимости в  $\text{NiMnSb}$  к металлическому в твердых растворах систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) обусловлен увеличением дефектности в кристаллической структуре, что подтверждается величинами остаточного электросопротивления. Обнаружено увеличение температуры смены знака коэффициента Зеебека из отрицательной области в положительную область в твердых растворах  $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ), что может быть связано с ростом термически возбужденных дырок или увеличением их подвижности [7].

#### **Рекомендации по практическому использованию результатов диссертации**

Результаты изучения структуры и физических свойств твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ), полученные в результате выполнения диссертационной работы, указывают на возможность использования их при поиске и разработке новых магнитных материалов с необходимыми функциональными свойствами. Исследованные твердые растворы представляют научной интерес как модельные объекты, а полученные данные являются справочной информацией для технологов и разработчиков элементной базы электроники. Полученные новые магнитные материалы обладают магнитными и электрическими свойствами, перспективными для практического использования, и могут быть применены при изготовлении устройств микро- и нанoeлектроники.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс на кафедре защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

### Статьи в рецензируемых научных изданиях

1. Римский Г. С., Янушкевич К. И., Руткаускас А. В. Кристаллическая структура и магнитные характеристики твердых растворов  $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$  // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, № 3. – С. 263–269.
2. Римский Г. С., Янушкевич К. И. Влияние катионного замещения на кристаллическую структуру и магнитные характеристики твердых растворов  $MnNi_{1-x}V_xSb$  // Весн. Брэсц. ун-та. Сер. 4, Фізіка. Матэматыка. – 2021. – № 1. – С. 34–40.
3. Римский Г. С., Янушкевич К. И. Особенности кристаллической структуры и магнитных характеристик твердых растворов  $Ni_{1-x}Ti_xMnSb$  ( $0,00 \leq x \leq 0,50$ ) // Вестн. Фонда фундам. исслед. – 2021. – Т. 95, № 1. – С. 34–41.
4. Римский Г. С., Янушкевич К. И., Руткаускас А. В. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов замещения  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ) // Неорган. материалы. – 2022. – Т. 58, № 6. – С. 583–588.
5. Магнитные характеристики твердых растворов  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Ti, V, Cr$ ) / Г. С. Римский, А. В. Руткаускас, Е. В. Дюжева-Мальцева, К. И. Янушкевич, Д. П. Козленко, В. П. Глазков, Туан Ань Чан, Нгок Тоан Данг, Тронг Фук Хоанг // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2022. – Т. 68, № 4. – С. 351–359.
6. Особенности кристаллической структуры и магнитных характеристик составов систем  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Fe, Co$ ) / Г. С. Римский, В. М. Федосюк, А. В. Руткаускас, Е. В. Дюжева-Мальцева, Туан Ань Чан, Нгок Тоан Данг // Докл. БГУИР. – 2022. – Т. 20, № 8. – С. 5–13.
7. Римский Г. С., Руткаускас А. В., Буневич М. А. Электрические свойства твердых растворов систем  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Ti, V, Cr$ ) // Изв. Гомел. гос. ун-та им. Ф. Скорины. – 2022. – № 6. – С. 130–135.

### Статьи в сборниках трудов и материалов научных конференций

8. Римский Г. С. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов  $Mn_{1-x}Ti_xNiSb$  ( $0.00 < x < 0.50$ ) [Электронный ресурс] // Физика конденсированного состояния : Материалы XXVIII междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов (Гродно, 17 апр. 2020 г.) / Гродн. гос. ун-т, Физ.-техн. фак. ; редкол.: А. Е. Герман (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2020. – 1 электрон. опт. диск. (CD-ROM). – С. 88–91.
9. Римский Г. С., Брусов А. Г. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов  $MnNi_{1-x}Cr_xSb$  ( $0.00 < x < 0.30$ ) // XXII Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых, Брест, 15 мая 2020 г. : сб. материалов : в 2 ч. / Брест. гос. ун-т ; под общ. ред. А. Е. Будько. – Брест, 2020. – Ч. 1. – С. 74–76.
10. Римский Г. С., Брусов А. Г., Янушкевич К. И. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов  $MnNi_{1-x}Co_xSb$

( $0.00 < x < 0.50$ )» // Актуальные проблемы прочности : Материалы междунар. науч. конф. (Витебск, 25–29 мая 2020 г.) : посвящ. акад. УССР Давиденкову Н. Н. / НАН Беларуси, Межгос. координац. совет по физике прочности и пластичности материалов, Ин-т техн. акустики НАН Беларуси ; под ред. В. В. Рубаника. – Молодечно, 2020. – С. 275–277.

11. Римский Г. С., Янушкевич К. И. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов  $MnNi_{1-x}Fe_xSb$  ( $0.00 \leq x \leq 0.70$ ) // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композитные материалы, защитные покрытия, сварка : Материалы 14-й Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 60-летию порошковой металлургии Беларуси (Минск, 9–11 сент. 2020 г.) / НАН Беларуси [и др.] ; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – С. 271–274.

12. Римский Г. С., Янушкевич К. И. Кристаллическая структура и удельная намагниченность твердых растворов  $Ni_{1-x}Ti_xMnSb$  // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния : Материалы Шестой Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 20–21 мая 2021 г. / Белорус. гос. ун-т, Ин-т прикл. физ. пробл. ; редкол.: В. И. Попечиц [и др.]. – Минск, 2021. – С. 239–241.

13. Римский Г. С. Кристаллическая структура и магнитные характеристики твердых растворов  $Ni_{1-x}Mg_xMnSb$  // Инновационные материалы и технологии : Материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 23–24 марта 2022 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.), И. М. Жарский, А. А. Черник. – Минск, 2022. – С. 71–74.

14. Римский Г. С. Особенности кристаллической и магнитной структуры твердых растворов  $Ni_{1-x}Fe_xMnSb$  ( $0,00 \leq x \leq 0,10$ ) // XXIV Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых, Брест, 12 мая 2022 г. : сб. материалов / Брест. гос. ун-т ; под общ. ред. А. Е. Будько. – Брест, 2022. – С. 38–40.

#### **Тезисы докладов на научных конференциях**

15. Римский Г. С., Брусов А. Г. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов  $MnNi_{1-x}V_xSb$  ( $0,00 < x < 0,20$ ) // Современные проблемы физики : Междунар. шк.-конф. молодых ученых и специалистов, Минск, 4–6 нояб. 2020 г. : сб. тез. / НАН Беларуси, Ин-т физики НАН Беларуси ; под ред. И. С. Никончук, М. С. Усачёнка. – Минск, 2020. – С. 91–93.

16. Римский Г. С. Особенности кристаллической структуры и магнитных свойств твердых растворов  $MnNiSb$  // Молодежь в науке – 2020 : тез. докл. XVII Междунар. науч. конф. (Минск, 22–25 сент. 2020 г.) : аграр., биол., гуманитар., мед., физ.-мат., физ.-техн., химия и науки о Земле / НАН Беларуси, Совет молодых ученых ; редкол.: В. Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – С. 401–403.

17. Римский Г. С. Особенности формирования кристаллической структуры твердых растворов  $MnNi_{1-x}V_xSb$  // Новые функциональные

материалы, современные технологии и методы исследования : VI Респ. науч.-техн. конф. молодых ученых, посвящ. памяти чл.-корр. НАН Беларуси С. С. Песецкого, 9–11 нояб. 2020 г. : тез. докл. / Ин-т механики металлополимер. систем НАН Беларуси. – Гомель, 2020. – С. 120–122.

18. Кристаллическая и магнитная структура полугейслеровских сплавов  $\text{MnNi}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{Sb}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) / А. В. Руткаускас, Г. С. Римский, И. Ю. Зель, Н. М. Белозерова, Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов // Конференция по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред (РНИКС-2021), Екатеринбург, 27 сент. – 1 окт. 2021 г. : тез. докл. / Урал. отд-ние Рос. акад. наук [и др.]. – Екатеринбург, 2021. – С. 80.

19. Crystal and magnetic structure of half-Heusler compounds  $\text{MnNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Sb}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) / A.V. Rutkauskas, G. S. Rimsky I. Yu. Zel, N. M. Belozeroval, D. P. Kozlenko, S. Kichanov // IX International scientific conference «Actual problems of solid state physics» : bk of abstr. / ed. board: V. M. Fedosyuk (chairman) [et al.]. – Minsk, 2021. – P. 125.

20. Римский Г. С. Кристаллическая структура и магнитные характеристики твердых растворов систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  ( $\text{Me} = \text{Gd}, \text{Tm}$ ) // Молодежь в науке – 2021 : тез. докл. XIX Междунар. науч. конф. (Минск, 27–30 сент. 2021 г.) : в 2 ч. / НАН Беларуси, Совет молодых ученых ; редкол.: В. Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2021. – Ч. 2: Медицинские, физико-математические, физико-технические науки, химия и науки о Земле. – С. 291–295.

21. Исследование кристаллической и магнитной структуры твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{MnSb}$  методом нейтронной дифракции / Г. С. Римский, А. В. Руткаускас, И. Ю. Зель, Е. В. Дюжева-Мальцева // Молодежь в науке – 2022 : тез. докл. XIX Междунар. науч. конф. (Минск, 25–28 окт. 2022 г.) / НАН Беларуси, Совет молодых ученых ; редкол.: В. Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2022. – С. 433–435.

22. Crystal and magnetic structure of half-Heusler compounds  $\text{MnNi}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{Sb}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) at low temperatures / A. V. Rutkauskas, G. S. Rimsky, I. Y. Zel, N. M. Belozeroval, D. P. Kozlenko, S. E. Kichanov // Condensed matter research at the IBR-2 : Intern. conf., Dubna, 25–29 Apr. 2022 : progr. a. abstr. / Joint Inst. for Nuclear Research ; ed. V. S. Smirnova. – Dubna, 2022. – P. 123.

23. Effect of doping with transition elements on the crystal and magnetic structure of half-Heusler compounds  $\text{MnNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Sb}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) / A. V. Rutkauskas, G. S. Rimsky, I. Y. Zel, N. M. Belozeroval, D. P. Kozlenko, S. E. Kichanov // IV International Scientific Forum «Nuclear Science and Technologies» : dedicated to the 65th anniversary of the Inst. of Nuclear Physics, Almaty, 26–30 Sept., 2022 : abstracts / Inst. of Nuclear Physics ; ed.-in-chief S. K. Sakhiev. – Almaty, 2022. – P. 81.



## РЭЗІЮМЭ

Рымскі Грыгорый Сямёнавіч

**Крышталічная структура, магнітныя і электрычныя ўласцівасці цвёрдых раствораў  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ )**

**Ключавыя словы:** цвёрдыя растворы, сканавальная электронная мікраскапія, рэнтгенаструктурны аналіз, магнітныя ўласцівасці, дыфракцыя нейтронаў, разлік функцыяналу павелічэння, удзельны электрасупраціў і магнітарэзістыўны эфект, эфект Зеебека.

**Мэта працы:** устанаўленне заканамернасцей змянення крышталічнай структуры, магнітных і электрычных характарыстык цвёрдых раствораў сістэм  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) у залежнасці ад тыпу і канцэнтрацыі катыёнаў замяшчэння.

**Метады даследавання:** рэнтгенаструктурны аналіз, сканавальная электронная мікраскапія, энергадысперсійная рэнтгенаўская спектраскапія, метады Рывельда для поўнапрофільнага аналізу рэнтгенаструктурных і нейтранаграфічных дадзеных, пандэраматорны і вібрацыйны метады, чатырох- і двухзондавы метады для электрычных характарыстык.

**Асноўныя вынікі:** Атрыманы шэрагі цвёрдых раствораў  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ), устаноўлены межы растваральнасці даследуемых сістэм цвёрдых раствораў, асаблівасці змены крышталічнай структуры, магнітных і электрычных уласцівасцей пры замяшчэнні катыёнаў нікеля катыёнамі 3d-элементаў. Знойдзены структурны фазавы пераход у цвёрдых растворах  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Fe, Co$ ). Устаноўлена, што ўсе атрыманыя цвёрдыя растворы валодаюць некампенсаваным магнітным момантам. Тэмпература Кюры змяншаецца з павелічэннем замяшчэння катыёнаў нікеля, што абумоўлена паслабленнем абменных узаемадзеянняў. У цвёрдых растворах  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = V, Cr, Co$ ) у нізкатэмпературнай вобласці фармуецца дадатковая магнітная фаза. Тэарэтычна абгрунтавана, што ва ўсіх даследаваных цвёрдых растворах косвеннае абменнае ўзаемадзеянне паміж магнітнымі іёнамі ажыццяўляецца праз калектыўныя электроны праводнасці (тып ўзаемадзеяння Рудэрмана – Кітгэля – Касуя – Іасіды). Тэмпературныя залежнасці электрасупраціўлення цвёрдых раствораў  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr$ ) характарызуюцца металічным тыпам праводнасці.

**Рэкамендацыі па выкарыстанні:** атрыманыя вынікі могуць быць скарыстаны пры вырабе элементаў для мікра- і нанаэлектронікі.

**Вобласць прымянення:** фізіка магнітных матэрыялаў, прылады мікра і нанаэлектронікі.

## РЕЗЮМЕ

Римский Григорий Семёнович

### **Кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства твердых растворов $Ni_{1-x}Me_xMnSb$ ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ )**

**Ключевые слова:** твердые растворы, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, магнитные свойства, дифракция нейтронов, расчет функционала плотности, удельное электросопротивление и магниторезистивный эффект, эффект Зеебека.

**Цель работы:** установление закономерностей изменения кристаллической структуры, магнитных и электрических характеристик твердых растворов систем  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ) в зависимости от типа и концентрации катионов замещения.

**Методы исследования:** рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, метод Ритвельда для полнопрофильного анализа рентгеноструктурных и нейтронографических данных, пондеромоторный и вибрационный метод, четырех- и двухзондовый метод для электрических характеристик.

**Основные результаты:** Получены ряды твердых растворов  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr, Fe, Co$ ), установлены границы растворимости исследуемых систем твердых растворов, особенности изменения кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств при замещении катионов никеля катионами 3d-элементов. Обнаружен структурный фазовый переход в твердых растворах  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Fe, Co$ ). Установлено, что все полученные твердые растворы обладают нескомпенсированным магнитным моментом. Температура Кюри уменьшается с увеличением замещения катионов никеля, что обусловлено ослаблением обменных взаимодействий. В твердых растворах  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = V, Cr, Co$ ) в низкотемпературной области формируется дополнительная магнитная фаза. Теоретически обосновано, что во всех исследованных твердых растворах косвенное обменное взаимодействие между магнитными ионами осуществляется через коллективизированные электроны проводимости (тип взаимодействия Рудермана – Киттеля – Касуя – Иосиды). Температурные зависимости электросопротивления твердых растворов  $Ni_{1-x}Me_xMnSb$  ( $Me = Ti, V, Cr$ ) характеризуются металлическим типом проводимости.

**Рекомендации по использованию:** полученные результаты могут быть использованы при изготовлении элементов для микро- и наноэлектроники.

**Область применения:** физика магнитных материалов, электронная промышленность.

## SUMMARY

**Rymski Gregory Semyonovich**

**Crystal structure, magnetic and electrical properties of solid solutions  
 $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  (Me = Ti, V, Cr, Fe, Co)**

**Key words:** solid solutions, scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, magnetic properties, neutron diffraction, calculation of the magnification functional, electrical resistivity and magnetoresistive effect, Seebeck effect.

**Aim of the work:** establishing patterns of change in the crystal structure, magnetic and electrical characteristics of solid solutions of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  (Me = Ti, V, Cr, Fe, Co) systems depending on the type and concentration of substitution cations.

**Research methods:** X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, Rietveld method for full-profile analysis of X-ray and neutron diffraction data, ponderomotive and vibrational methods, four- and two-probe methods for electrical characteristics.

**Obtained results:** The systems of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  (Me = Ti, V, Cr, Fe, Co) solid solutions have been obtained, the solubility limits of the solid solution systems have been studied and the features of changes in the crystal structure, magnetic and electrical properties during the substitution of nickel cations with cations of 3d-elements have been established. The structural phase transition in  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  (Me = Fe, Co) solid solutions was detected. It was found that all obtained solid solutions have uncompensated magnetic moment. The Curie temperature decreases with increasing of nickel cations substitution due to weakening of exchange interactions. In  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  (Me = V, Cr, Co) solid solutions an additional magnetic phase is formed in the low-temperature region. It is theoretically proved that in all studied solid solutions the indirect exchange interaction between magnetic ions takes place through collectivized conduction electrons (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida type of interaction). Temperature dependences of electrical resistance of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$  (Me = Ti, V, Cr) solid solutions are characterized by the metallic type of conductivity.

**Recommendations for use:** The obtained results can be used in the production of elements for micro- and nanoelectronics.

**Applications:** physics of magnetic materials, micro and nanoelectronic devices.

A handwritten signature in black ink, reading "G. Rymskiy" with a stylized flourish at the end.