

05

Пленка сплава Pd–Fe с большим градиентом магнитной примеси: структурные и магнитные свойства

© И.В. Янилкин,^{1,2} А.И. Гумаров,^{1,2} И.А. Головчанский,^{3,4,5} Г.Ф. Гиззатуллина,¹ А.Г. Киямов,¹ Б.Ф. Габбасов,¹ Р.В. Юсупов,¹ Л.Р. Тагиров^{1,2}

¹ Казанский федеральный университет,
420008 Казань, Россия

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ КазНЦ РАН,
420029 Казань, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“
119049 Москва, Россия

⁴ Московский физико-технический институт,
141701 Долгопрудный, Россия

⁵ Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова,
127055 Москва, Россия
e-mail: yaniilkin-igor@yandex.ru

Поступило в Редакцию 1 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 20 октября 2022 г.

Принято к публикации 20 октября 2022 г.

Синтезирована эпитаксиальная пленка сплава Pd–Fe толщиной 116 nm с концентрацией железа, изменяющейся по глубине от 2 до 50 at.%. Получен экспериментальный профиль распределения железа по глубине методом поэтапного травления поверхности пленки ионами Ag^+ . Профилирование показало, что в результате отжига в пленке произошло перераспределение примеси, и вблизи поверхности пленки сформировался слой $L1_0$ -фазы с постоянной концентрацией. После удаления $L1_0$ -фазы пленка проявляет анизотропию типа „легкая плоскость“. Исследование спектров спин-волнового резонанса показало наличие нескольких мод стоячих спиновых волн, количество которых зависит от остаточной толщины пленки.

Ключевые слова: градиентные магнитные материалы, молекулярно-лучевая эпитаксия, сплавы палладий–железо, рентгеновская дифракция, спин-волновой резонанс.

DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54495.213-22

Введение

В последние несколько лет в зарубежной литературе, посвященной исследованию магнитных материалов и сплавов, можно встретить термин „Graded Magnetic Materials“ или градиентные магнитные материалы (ГММ), это материалы, которые проявляют пространственно-зависящие магнитные свойства (см., например, обзор [1] и ссылки в нем, а также работу [2]). ГММ привлекают внимание исследователей как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, потому что путем подбора профилей распределения состава по глубине становится возможным контролировать обменное взаимодействие и соответствующие эффективные или локальные температуры Кюри на масштабах нескольких нанометров [1,3,4]. Одним из интересных направлений исследования магнитных материалов с пространственно-модулированными магнитными свойствами является изучение тонких ферромагнитных пленок, в которых наблюдаются возбуждение и распространение спиновых волн (магнонов), интересных сегодня для практических приложений в магнонной спинтронике [5–7]. В этом отношении сплавы палла-

дия с железом являются перспективными модельными материалами и обладают рядом уникальных свойств, среди которых — высокая стабильность и возможность тонко настраивать магнитные параметры через изменение концентрации примеси железа [8], а также полная взаимная растворимость железа и палладия с образованием непрерывного ряда твердых растворов аустенитного класса [9,10]. Вместе с тем, уже существует отработанная технология синтеза пленок сплава $Pd_{1-x}Fe_x$ ($x = 0.01–0.1$) с высокой кристаллическостью и низкой шероховатостью [11]. Такие сплавы могут стать мощным инструментом для создания пространственно-магнитной неоднородности любой геометрии, что, в свою очередь, дает возможность управлять законом дисперсии спиновых волн. Например, недавно была исследована эпитаксиальная пленка сплава Pd–Fe толщиной 116 nm с линейным изменением концентрации магнитной примеси от 3 до 10 at.% [7], на которой наблюдался аномальный спин-волновой резонанс [12]. Известно, что в сплаве Pd–Fe с увеличением концентрации железа до значений, превышающих 10 at.%, магнитные свойства изменяются нелинейным образом [13–15]. В этой связи, исследования пленки сплава Pd–Fe, у которой

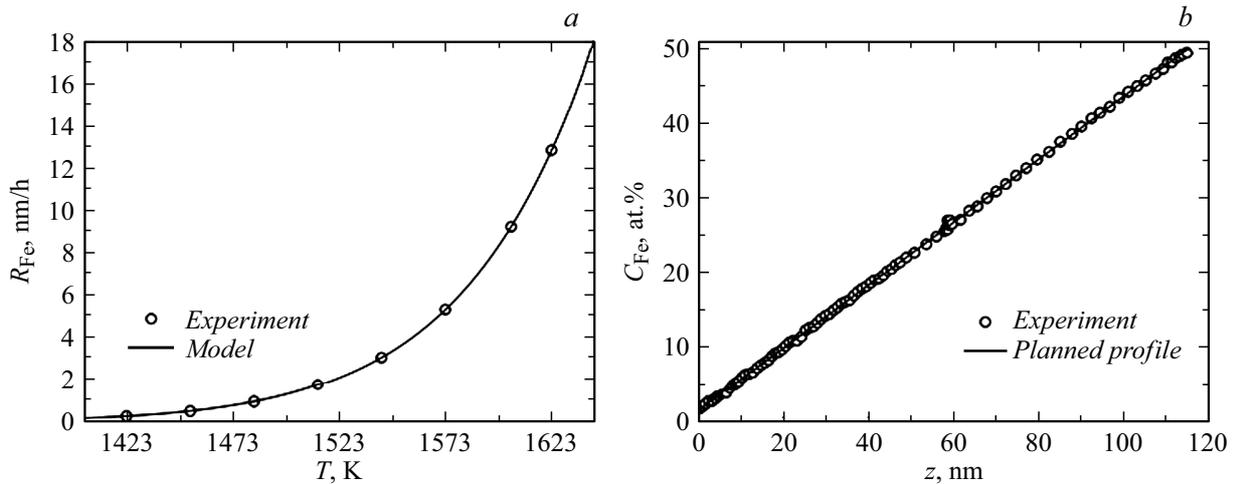


Рис. 1. Зависимость скорости напыления железа из эффузионной ячейки от ее температуры (а) и экспериментальный профиль концентрации железа, полученный из калибровки скорости осаждения при напылении на кварцевый датчик толщины (б).

магнитные характеристики существенно изменяются по глубине, представляется интересной и интригующей задачей, решение которой позволит установить рабочий диапазон концентраций железа, при которых спин-волновой резонанс будет проявляться классическим образом, т.е. число мод будет увеличиваться с повышением толщины пленки и градиента магнитных свойств. В настоящей работе мы синтезировали эпитаксиальную пленку сплава Pd–Fe толщиной 116 nm, в которой содержание железа линейно изменяется от 2 до 50 at.% по толщине, и исследовали ее структурные и магнитные свойства.

1. Экспериментальная часть

Для получения пленки сплава Pd–Fe металлы Pd и Fe высокой чистоты (99.95%) испарялись из эффузионных ячеек Кнудсена в виде молекулярных пучков и осаждались на вращающуюся подложку. Зависимость скорости осаждения материала от температуры ячейки была установлена экспериментально с помощью кварцевого датчика толщины с точностью измерения 0.01 nm. Полученная зависимость скорости осаждения от температуры может быть хорошо описана в приближении кинетической теории идеального газа и использовании уравнения Клайперона–Клаузиуса для процесса сублимации, что дает $\nu \sim \exp(-\frac{B}{kT})(\sqrt{T})^{-1}$ (рис. 1, а). Таким образом, зная температуру ячейки, можно с хорошей точностью предсказать скорость поступления материала на подложку. Варьируя температуру ячейки и, тем самым, изменяя скорость осаждения, можно получать пленки сплавов с любым желаемым профилем распределения состава по толщине. Ниже приведен пример для калибровочного образца сплава Pd–Fe с профилем распределения концентрации железа $C_{Fe}(z)$, близким к линейному, осажденного на кварцевый датчик толщины

(рис. 1, б). Здесь и далее величина z — это расстояние от поверхности подложки. Для получения неоднородного распределения примеси железа в матрице палладия мы разбили процесс осаждения на 10 шагов, на каждом из которых задавали скорость изменения температуры ячейки, при этом вся последовательность изменения температуры ячейки была внесена в программу температурного контроллера Eurotherm 3504. Впоследствии, аналогичным образом была выращена эпитаксиальная пленка сплава Pd–Fe на подложке MgO (подробное описание эксперимента см. далее).

Чтобы обеспечить требуемое распределение концентрации элементов по толщине пленки, температура ячейки палладия фиксировалась на 1594 K, а ячейки железа — изменялась в диапазоне 1323–1619 K. Поскольку целью было получение гладкой эпитаксиальной пленки, осаждение проходило в несколько этапов. Вначале на подогретую до $T = 673$ K (001)-ориентированную подложку монокристаллического MgO был осажден слой Pd–Fe толщиной 5 nm. Затем нагрев подложки прекращался, и дальнейшее осаждение пленки проводилось на остывающую подложку. Общее время напыления составило 358 min и было подобрано так, чтобы в итоге получить пленку толщиной $d = 116$ nm. Завершающим этапом синтеза был отжиг пленки при температуре 873 K в течение 2 h. Весь процесс синтеза осуществлялся в условиях сверхвысокого вакуума ($5 \cdot 10^{-10}$ mbar) в камере молекулярно-лучевой эпитаксии производства компании SPECS (Германия). Структурное совершенство пленки контролировалось *in situ* после ее синтеза с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ) и *ex situ* — с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в геометрии Брэгга–Брентано. Элементный анализ проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС от SPECS) с применением техники

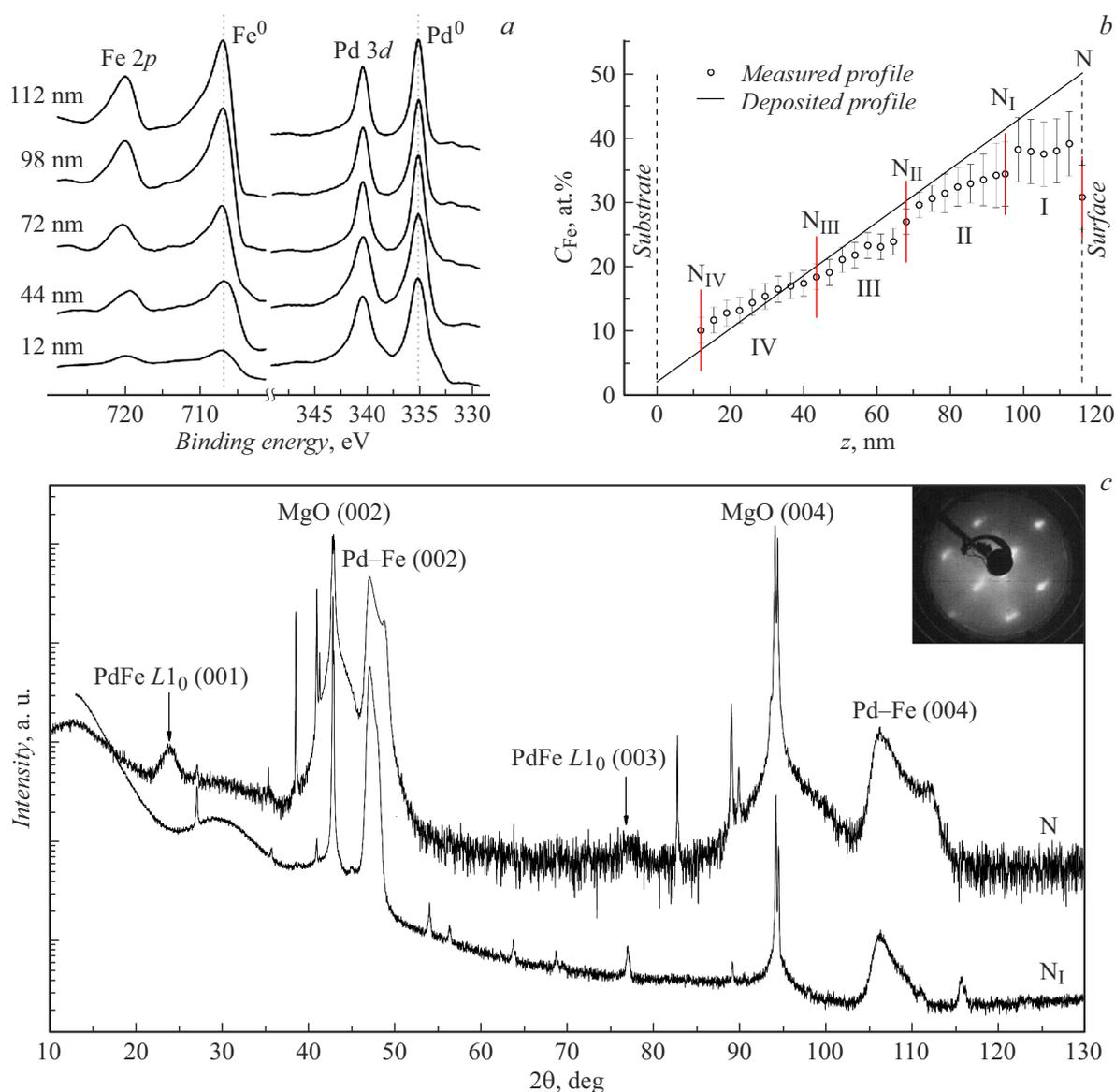


Рис. 2. *a* — спектры РФЭС Fe2*p*- и Pd3*d*-электронов для различных остаточных толщин пленки; *b* — заданный при напылении (линия) и измеренный методом РФЭС (кружки) профили распределения концентрации железа в пленке Pd–Fe, стадии травления указаны четырьмя сегментами; *c* — рентгеновские дифрактограммы исходной пленки и ее же после первого этапа травления. На вставке — картина ДМЭ (152 eV), полученная от поверхности пленки Pd–Fe непосредственно после синтеза.

глубинного профилирования травлением пленки ионами Ag⁺. Энергия ионов составляла 2 keV, а плотность тока — 10 μA/cm². Процесс профилирования был разделен на 4 этапа. На каждом этапе проводились несколько циклов травления и РФЭС-анализ, после чего образец извлекался из аналитической вакуумной камеры, и проводилось исследование его структурных и магнитных свойств. Магнитные характеристики пленки изучались методом вибрационной магнитометрии на системе Quantum Design PPMS-9 и методом спин-волнового резонанса (СВР) на спектрометре Bruker ESP300 непрерывного действия X-диапазона СВЧ в широком диапазоне полей 0–1.4 Т и температурном интервале 20–300 К.

2. Результаты и их обсуждение

РФЭС-исследование пленки с применением послыного травления (рис. 2, *a*) показало существенное изменение соотношения Pd/Fe по толщине. На рис. 2, *b* показаны заданный при напылении и измеренный профили распределения концентрации железа по глубине пленки, разделенные на четыре сегмента, соответствующие этапам травления поверхности пленки ионами Ag⁺, которые обозначены римскими цифрами I, II, III, IV. Здесь и далее исходный образец обозначен буквой N. Этот же образец после первого этапа травления обозначен, как N_I, после второго этапа травления, как N_{II} и т.д. (см. рис. 2, *b* и сводную таблицу). Общий характер

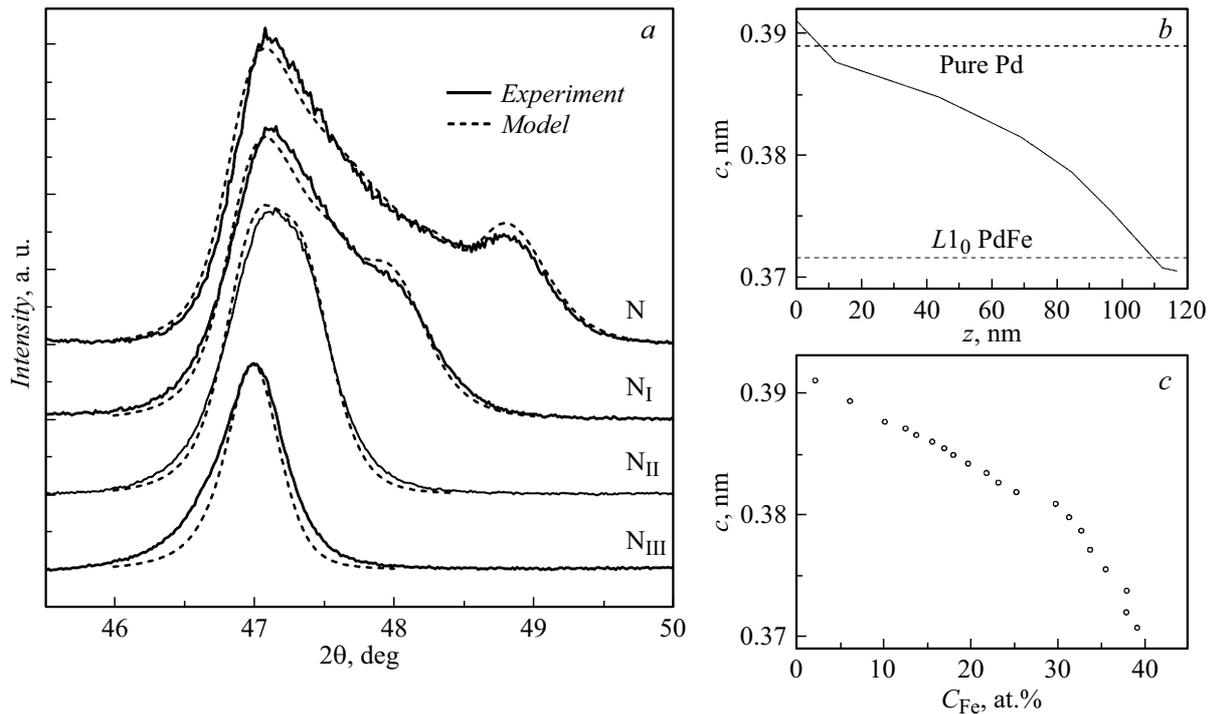


Рис. 3. *a* — форма дифракционного (002)-максимума для исходного образца и после I, II и III этапов травления; сплошной линией показаны измеренные рентгеновские дифрактограммы, а штриховые линией — расчетные; *b* — рассчитанная зависимость параметра решетки c от расстояния до поверхности пленки z ; *c* — экспериментальная зависимость параметра решетки c от концентрации железа C_{Fe} .

Номенклатура образцов и параметры градиентной пленки PdFe — исходной и после каждого этапа травления ионами Ag^+ : толщина (d), магнитный момент насыщения (M_s), коэрцитивное поле (H_c), а также число резонансных мод (измеренное и расчетное)

Этап травления	Образец	d , nm	M_s , * нА·м ²	$\mu_0 H_c$, мГ	Число мод	
					Эксперимент	Расчет
—	N	116	344	9.5	2	9
I	NI	98	267	9.3	3	7
II	NII	68	167	0.9	3	4
III	NIII	44	98	2	2	2
IV	NIIV	12	45	2	1	1

Примечание. * — Температура $T = 20$ К.

измеренного профиля в целом соответствует заданному, однако имеются две особенности. Во-первых, определена область толщиной $\sim 15\text{--}20$ nm вблизи поверхности пленки, характеризующаяся постоянной концентрацией железа. Методом PCA было установлено, что эта „полка“ соответствует фазе Pd–Fe с атомно-упорядоченной структурой типа $L1_0$. Поскольку изначально был задан профиль с постоянным градиентом концентрации железа, область „полки“, вероятно, образовалась в результате

термического отжига на последнем этапе синтеза пленки, при котором произошло перераспределение примеси железа и образование стабильной $L1_0$ -фазы. Величина концентрации железа в слое $L1_0$ -фазы 38–40 at.% была определена с существенной ошибкой, связанной с особенностями определения концентрации в методе РФЭС, который систематически занижает концентрацию железа в соединении $Pd_{1-x}Fe_x$ с $x \sim 50$ at.%. Во-вторых, в области интерфейса с подложкой концентрация железа превышает заданную. Мы связываем это с неоднородным травлением, в результате которого на поздних стадиях травления остаются области с более толстой пленкой.

На картине ДМЭ исходной пленки проявляются точечные рефлексы (рис. 2, *c*, вставка), свидетельствующие о монокристаллическом характере полученной после отжига пленки. Также, в рентгеновской дифрактограмме исходной пленки (рис. 2, *c*), при сканировании по углу θ были обнаружены пики (001), (002), (003) и (004). Вместе с тем, было сделано сканирование по ϕ для (202)-рефлекса (не приводится здесь), для которого было установлено совпадение его направления по ϕ в пленке и подложке. Все это указывает на эпитаксиальность синтезированной пленки по всей ее толщине.

Наличие пиков (001) и (003) свидетельствует о присутствии в пленке тетрагональной $L1_0$ -фазы. Низкая интенсивность и большая ширина (001)-рефлекса указывает на малую толщину слоя, содержащего данную

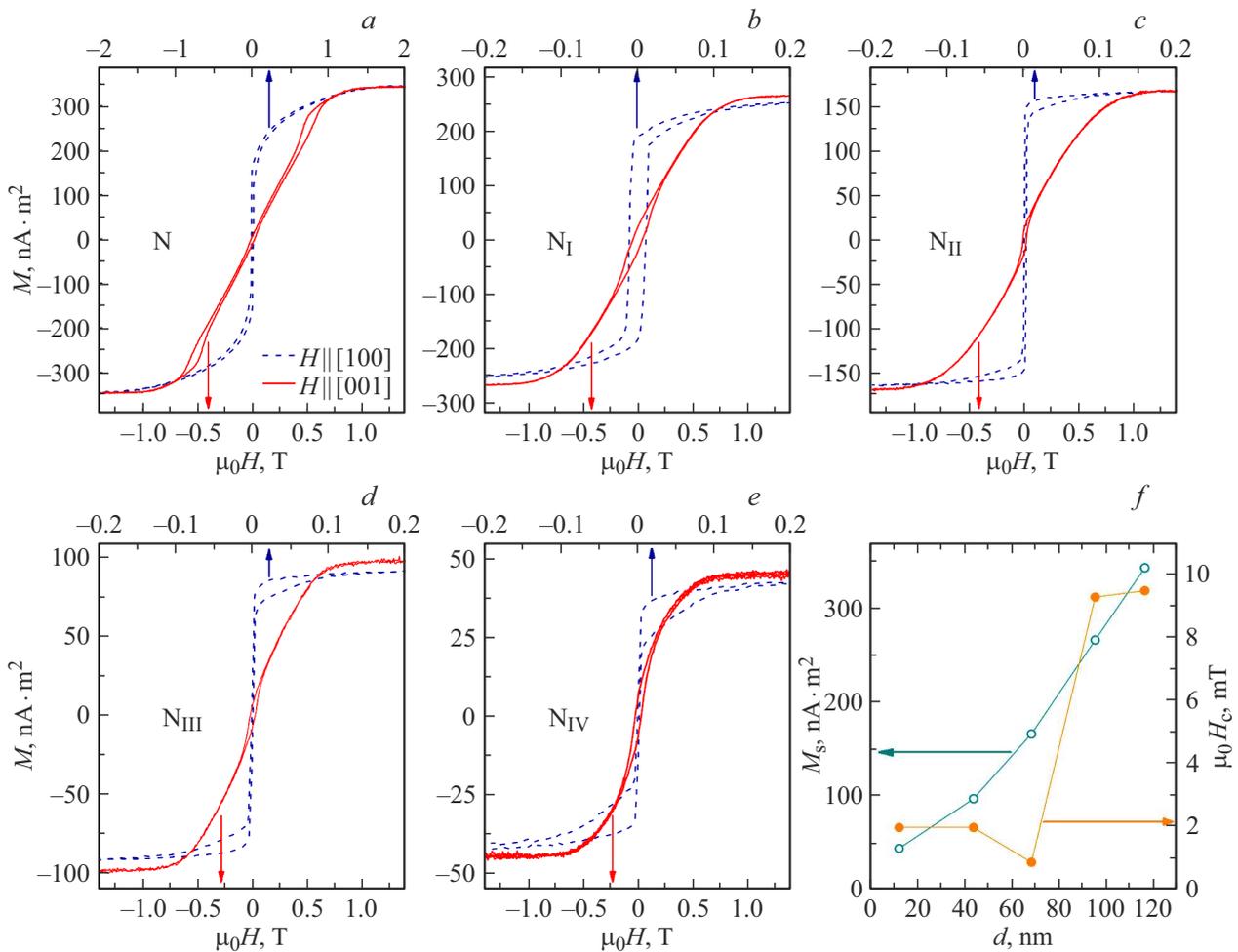


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса для исходной пленки (*a*) и после I–IV этапов травления (*b–e* соответственно), измеренные при температуре 20 K для различных направлений внешнего магнитного поля; *f* — значения величин магнитного момента образца и коэрцитивного поля для $\mathbf{H} \parallel [100]$ после каждого этапа травления.

фазу, для которой расчет дифракции дает оценку толщины в $\sim 5\text{--}10\text{ nm}$. После первого травления (рис. 2, *c*) рефлексы (001) и (003) полностью исчезают, что также указывает на малую толщину слоя $L1_0$ -фазы и ее локализацию вблизи поверхности.

Пики (002) и (004) проявляются после всех стадий травления, однако их форма существенно изменяется (рис. 3, *a*). Из характера изменения профиля рефлекса было определено распределение параметра решетки $c(z)$ по толщине пленки (рис. 3, *b*). Для этого была рассчитана дифракция на одномерной структуре с распределенным параметром по глубине (рис. 3, *a*, штриховая линия). В результате сопоставления полученных зависимостей параметра решетки $c(z)$ и концентрации железа $C_{\text{Fe}}(z)$ от расположения в пленке Pd–Fe, было установлено, как в синтезированной пленке соотносятся данные величины между собой (рис. 3, *c*). Стоит отметить, что диапазон величин c (показан штриховыми линиями на рис. 3, *b*) хорошо соответствует параметрам решетки для чистого палладия и $L1_0$ -фазы $\text{Pd}_{50}\text{Fe}_{50}$.

Незначительное превышение этого диапазона (выход за штриховые линии на рис. 3, *b*) также можно объяснить. Например, для $L1_0$ -фазы $\text{Pd}_{50}\text{Fe}_{50}$ параметр решетки c менее 0.37 nm наблюдался в работе [16] для тонких эпитаксиальных пленок толщиной до 10 nm .

На рис. 4, *a–e* показаны петли магнитного гистерезиса для двух различных направлений магнитного поля, полученные после каждой стадии травления. Во всех случаях наблюдается практически полное совпадение формы петель при направлении поля $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$ в плоскости пленки, что необычно для ферромагнитной кубической системы Pd–Fe с малым (менее 10 at.%) содержанием железа [8]. В исходной пленке присутствие $L1_0$ -фазы проявляется в наблюдении гистерезиса в области полей $\pm 0.5\text{ T}$ при $\mathbf{H} \parallel [001]$ (поле вдоль нормали к пленке), а также в больших полях насыщения ($\sim 2\text{ T}$) при $\mathbf{H} \parallel [100]$ (рис. 4, *a*). Из формы кривой перемагничивания при $\mathbf{H} \parallel [001]$ видно, что формирование доменной структуры начинается в достаточно больших полях, что характерно для толстых сплошных пленок Pd–Fe $L1_0$ -

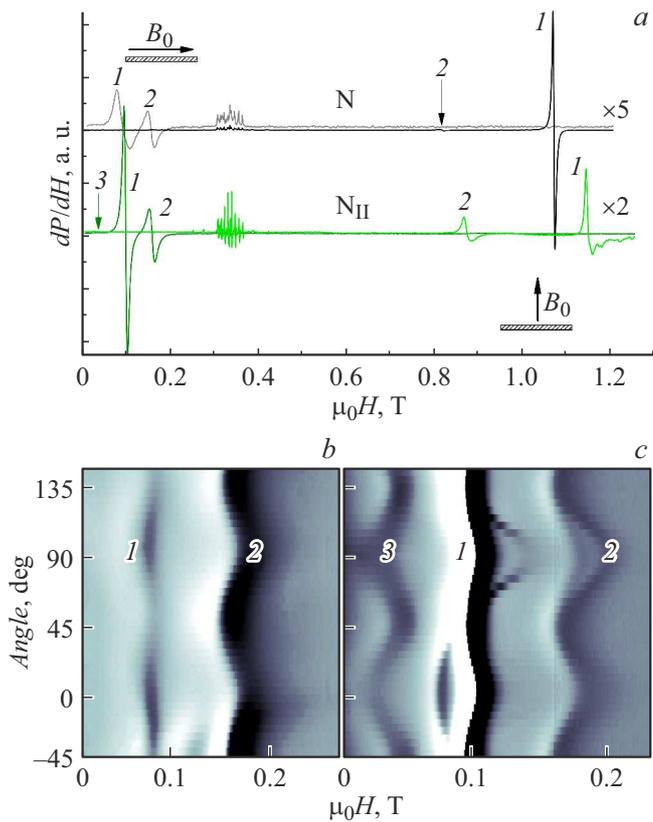


Рис. 5. Спектры магнитного резонанса для параллельной и перпендикулярной ориентации поля B_0 по отношению к плоскости пленки (а). Верхняя пара спектров — для исходной пленки, нижняя — после второго этапа травления. Ориентационные зависимости резонансных полей (поле B_0 в плоскости), измеренные для исходного образца (b) и после второго этапа травления (c). На рисунках порядковый номер мод обозначен цифрами.

фазы [17]. Мы полагаем, что для нашей пленки эффективная толщина слоя L_{10} -фазы увеличена за счет лежащих ниже слоев. Аналогичный эффект наблюдали в работе [18], где были совмещены эпитаксиальные слои PtFe со структурами A1 и L_{10} .

Неоднородная намагниченность пленки приводит к нелинейному изменению ее магнитного момента в зависимости от остаточной толщины пленки (рис. 4, f). При приложении магнитного поля в плоскости пленки обнаружен скачок величины коэрцитивного поля H_c от ~ 9.5 до ~ 1 мТ при толщине пленки около 85 нм (рис. 4, f), что соответствует концентрации железа ~ 30 ат.%. Эти значения качественно соотносятся с величинами H_c более 30 мТ при $x > 30$ ат.% и менее 2.5 мТ при $x < 10$ ат.% для однородных эпитаксиальных пленок $\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x$ [8, 19].

Исследование спектров магнитного резонанса пленки Pd–Fe показало наличие нескольких мод стоячих спиновых волн (ССВ) (рис. 5, а), количество которых зависело от остаточной толщины пленки после каждого этапа травления (рис. 5, b). При этом проявляется аномалия:

количество мод не растет с увеличением толщины пленки, а, наоборот, падает. Для оценки масштаба аномалии мы рассчитали количество мод по теории стоячих спиновых волн [12] в приближении линейно изменяющейся по толщине намагниченности, используя параметры, полученные для неоднородной пленки Pd–Fe в работе [7] (см. таблицу). Как видно, при толщине ~ 50 нм, соответствующей концентрации железа ~ 20 ат.%, появляется отличие результатов расчета и эксперимента, которое растет с увеличением толщины. Причиной такого расхождения, на наш взгляд, является нелинейный характер изменения магнитокристаллической анизотропии в кристаллах $\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x$, вплоть до изменения знака константы анизотропии K_1 при $x \sim 18$ ат.% и перехода от кубической к одноосной симметрии при $x \sim 37$ ат.% [13–15]. Изменение знака кубической анизотропии в нашем случае проявилось в угловых зависимостях резонансного поля. Как видно из рис. 5, c, моды 1 и 2 находятся в противофазе с модой 3. Можно сказать, что основное поглощение микроволнового излучения происходит в различных областях пленки. Моды 1 и 2 отражают поглощение в области меньших концентраций железа $x < 18$ ат.% ($K_1 < 0$), а мода 3 — для $x > 18$ ат.% ($K_1 > 0$). Присутствие областей пленки с различающимися по знаку константами анизотропии, скорее всего, является причиной того, что форма петель гистерезиса не зависит от направления поля в плоскости (рис. 4), о чем было сказано выше.

На основании полученных данных СВР можно сказать, что наличие радикально изменяющейся анизотропии по толщине пленки подавляет возбуждение стоячих спиновых волн в ней. Кроме того, анализировать и моделировать такие системы гораздо труднее. Мы считаем, что для инженерии свойств ССВ в неоднородных пленках Pd–Fe наиболее подходит диапазон концентраций $x < 18$ ат.%, в котором наблюдается кубическая анизотропия с константой $K_1 < 0$. Отметим, что при $x > 12$ ат.% сплавы Pd–Fe ферромагнитны уже при комнатной температуре.

Заключение

Анализ совокупности полученных экспериментальных данных показал, что пленка ферромагнитного сплава Pd–Fe толщиной 116 нм и изменением концентрации железа в широком диапазоне от 2 до 50 ат.% проявляет существенно нелинейное изменение магнитных свойств по толщине. Установлено, что, в первую очередь, это связано с образованием в области высоких концентраций железа тетрагональной L_{10} -фазы, магнитные свойства которой сильно отличаются от оставшейся части, имеющей кубическую симметрию. Однако, и в области средних концентраций (2–30 ат.%) также проявляется нелинейность магнитных свойств, что связано с изменением знака константы анизотропии K_1 в окрестности концентрации 18 ат.%. Существенная нели-

нейность анизотропии приводит к подавлению спин-волнового резонанса. Установлено, что для инженерии стоячих спиновых волн в градиентных пленках Pd–Fe наиболее подходит диапазон концентраций $x < 18$ at.%.

Благодарности

Авторы благодарны В.С. Столярову (МФТИ) за полезные комментарии и плодотворное обсуждение полученных в работе результатов.

Финансирование работы

Экспериментальная часть работы выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (Приоритет-2030). Теоретические исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект госзадания № 0718-2020-0025).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Fallarino, B.J. Kirby, E.E. Fullerton. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54** (30), 303002 (2021). DOI: 10.1088/1361-6463/abfad3
- [2] V.A. Ignatchenko, D.S. Tsikalov. *J. Appl. Phys.*, **127** (12), 123903 (2020). DOI: 10.1063/1.5143499
- [3] B.J. Kirby, H.F. Belliveau, D.D. Belyea, P.A. Kienzle, A.J. Grutter, P. Riego, A. Berger, C.W. Miller. *Phys. Rev. Lett.*, **116** (4), 047203 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.047203
- [4] L. Fallarino, E.L. Rojo, M. Quintana, J.S.S. Gallo, B.J. Kirby, A. Berger. *Phys. Rev. Lett.*, **127**, 147201 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevLett.127.147201
- [5] R.A. Gallardo, P. Alvarado-Seguel, T. Schneider, C. Gonzalez-Fuentes, A. Roldán-Molina, K. Lenz, J. Lindner, P. Landeros. *New J. Phys.*, **21** (3), 033026 (2019). DOI: 10.1088/1367-2630/ab0449
- [6] P. Landeros, R.A. Gallardo, G. Carlotti. *J. Phys.: Condensed Matter*, **33** (41), Ch. 16, 413001 (2021). DOI: 10.1088/1361-648X/abec1a
- [7] I.A. Golovchanskiy, I.V. Yanilkin, A.I. Gumarov, B.F. Gabbasov, N.N. Abramov, R.V. Yusupov, R.I. Khaibullin, L.R. Tagirov. *Phys. Rev. Mater.*, **6**, 064406 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.6.064406
- [8] A. Esmaceli, I.V. Yanilkin, A.I. Gumarov, I.R. Vakhitov, B.F. Gabbasov, R.V. Yusupov, D.A. Tatarsky, L.R. Tagirov. *Sci. Chin. Mater.*, **64** (5), 1246 (2021). DOI: 10.1007/s40843-020-1479-0
- [9] T.B. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzak, W.W. Scott. *Binary Alloy Phase Diagrams* (Metals Park, OH: American Society for Metals, 1986)
- [10] Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, М.А. Тылкина. *Сплавы палладия* (Наука, М., 1967)
- [11] A. Esmaceli, I.V. Yanilkin, A.I. Gumarov, I.R. Vakhitov, B.F. Gabbasov, A.G. Kiiamov, A.M. Rogov, Yu.N. Osin, A.E. Denisov, R.V. Yusupov, L.R. Tagirov. *Thin Solid Films*, **669**, 338 (2019). DOI: 10.1016/j.tsf.2018.11.015
- [12] T.G. Rappoport, P. Redliński, X. Liu, G. Zaránd, J.K. Furdyna, B. Jankó. *Phys. Rev. B*, **69** (12), 125213 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.69.125213
- [13] N. Miyata, K. Tomotsune, H. Nakada, M. Hagiwara, H. Kadomatsu, H. Fujiwara. *J. Phys. Society Jpn.*, **55** (3), 946 (1986). DOI: 10.1143/JPSJ.55.946
- [14] N. Miyata, M. Hagiwara, H. Kunitomo, S. Ohishi, Y. Ichiyanagi, K. Kuwahara, K. Tsuru, H. Kadomatsu, H. Fujiwara. *J. Phys. Society Jpn.*, **55** (3), 953 (1986). DOI: 10.1143/JPSJ.55.953
- [15] N. Miyata, H. Asami, T. Mizushima, K. Sato. *J. Phys. Society Jpn.*, **59** (5), 1817 (1990). DOI: 10.1143/JPSJ.59.1817
- [16] M. Futamoto, M. Nakamura, M. Ohtake, N. Inaba, T. Shimotsu. *AIP Advances*, **6** (8), 085302 (2016). DOI: 10.1063/1.4960554
- [17] V. Gehanno, Y. Samson, A. Marty, B. Gilles, A. Chamberod. *J. Magn. Magn. Mater.*, **172** (1–2), 26 (1997). DOI: 10.1016/S0304-8853(97)00089-9
- [18] J. Lee, B. Dymerska, J. Fidler, V. Alexandrakis, T. Speliotis, D. Niarchos, P. Pongratz, D. Suess. *Phys. Status Solidi A*, **210** (7), 1305 (2013). DOI: 10.1002/pssa.201228731
- [19] C.F. Wang, K.M. Kuo, C.Y. Lin, G. Chern. *Solid State Commun.*, **149**, 1523 (2009). DOI: 10.1016/j.ssc.2009.06.005