

05,11

# Магнитоструктурные особенности фазовых переходов в системе $Mn_{1-x}Co_xNiGe$

## Часть 1. Экспериментальные результаты

© В.И. Митюк<sup>1</sup>, Г.С. Римский<sup>1</sup>, К.И. Янушкевич<sup>1</sup>, В.В. Коледов<sup>2</sup>, А.В. Маширов<sup>2</sup>, В.И. Вальков<sup>3</sup>, А.В. Головчан<sup>3</sup>, О.Е. Ковалев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

E-mail: valkov09@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 июня 2021 г.

В окончательной редакции 2 августа 2021 г.

Принята к публикации 11 августа 2021 г.

Экспериментальные исследования магнитных и структурных свойств твердых растворов системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  в широком диапазоне концентраций  $Co$  ( $0.05 \leq x \leq 0.8$ ), температур ( $5 K \leq T \leq 600 K$ ) и магнитных полей ( $0.016 T \leq H \leq 13.5 T$ ) позволили обнаружить ряд нетривиальных магнитных и магнитокалорических особенностей данной системы. К последним можно отнести: 1) изменение характера магнитных фазовых переходов от магнитоструктурных переходов 1-го рода парамагнетизм-антиферромагнетизм ( $0.05 \leq x \leq 0.15$ ) до изоструктурных переходов 2-го рода парамагнетизм-ферромагнетизм ( $0.15 \leq x \leq 0.8$ ) при изменении концентрации  $Co$ ; 2) аномальное поведение низкотемпературных участков намагниченности в слабых магнитных полях; 3) изменение намагниченности насыщения и возникновение необратимых индуцированных магнитным полем переходов при гелиевых температурах в сильных магнитных полях.

**Ключевые слова:** необратимый магнитоструктурный переход 1-го рода, гелимагнетизм, прямой и обратный магнитокалорические эффекты.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51668.153-1

## 1. Введение

Практический интерес к прямому (ПМКЭ) и обратному (ОМКЭ) магнитокалорическим эффектам [1–4], как правило, сопутствующим магнитным фазовым переходам порядок–беспорядок и порядок–порядок, соответственно, определяет актуальность исследования четырехкомпонентных сплавов типа  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  [5],  $MnNiGe_{1-x}Al_x$  [6],  $MnNi_{1-x}Fe_xGe$  [7–9],  $Mn_{1.9-x}Ni_xGe$  [10],  $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$  [11–12],  $MnNi_{1-x}Co_xGe$  [13,14],  $MnCo_{1-x}Cu_xGe$  [15]. В данных системах наблюдается структурный фазовый переход типа смещения  $P6_3/mmc$  (hex)  $\leftrightarrow$   $Pnma$  (orth) [16,17] и ряд магнитных фазовых переходов. „Высокотемпературная“ гексагональная фаза обладает кристаллической структурой типа  $Ni_2In$  (группа симметрии  $P6_3/mmc$ ). „Низкотемпературная“ ромбическая фаза обладает кристаллической структурой типа  $TiNiSi$  (группа симметрии  $Pnma$ ). В исходном соединении  $MnNiGe$  в ромбической фазе возникает антиферромагнитное состояние, соответствующее „мягкой“ гелимагнитной моде с волновым вектором  $\mathbf{q} = (0, 0, q_a)$  [18]. При легировании зачастую возникает ферромагнитная фаза и формируются магнитные фазовые переходы беспорядок–порядок (ПМ–ФМ)

и порядок–порядок (ФМ–АФ), обладающие разным магнитокалорическим эффектом.

Структурный фазовый переход  $P6_3/mmc \leftrightarrow Pnma$  в вышеуказанных германидах является переходом 1-го рода и может, при совмещении с магнитным фазовым переходом, вносить дополнительный вклад в магнитокалорический эффект [9].

Настоящая работа посвящена экспериментальным исследованиям магнитных и кристаллических свойств поликристаллических порошков твердых растворов системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  при использовании статического магнитного поля с индукцией до 14 Т в широком диапазоне температур ( $T = 5–600 K$ ).

## 2. Методы синтеза и исследования образцов

Поликристаллические порошки твердых растворов системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  синтезированы методом порошковой металлургии из исходных компонентов. Порошки, взятые в соответствующих пропорциях, спекались в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления. Шихта с соответственным соотношением исходных компонентов медленно разогревалась

**Таблица 1.** Параметры  $a$  и  $c$ , объем элементарной ячейки  $V$ , рентгеновская плотность при 293 К —  $\rho_{x\text{-ray}}$ , удельная намагниченность  $\sigma_{80\text{K}}$  и магнитный момент  $\mu_{80\text{K}}$  на формульную единицу при 80 К твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  при 80 К, температура Кюри  $T_C$

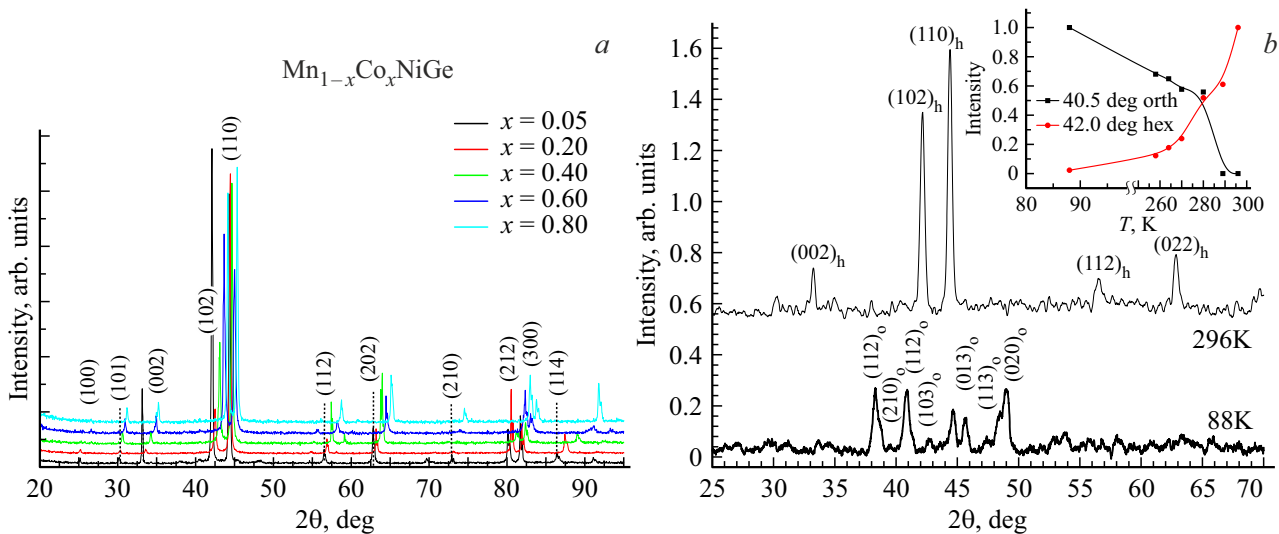
$x$	$a$ , nm	$c$ , nm	$c/a$	$V$ , $10^{-2}\text{m}^3$	$\rho_{x\text{-ray}}$ , ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\sigma_{80\text{K}}$ , $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	$\mu_{80\text{K}}$ , $\mu\text{B}$	$T_C$ , К
0.05	0.408 <sub>2</sub>	0.539 <sub>8</sub>	1.32	7.791	7.946	10.47	0.35	290*
0.10	0.408 <sub>1</sub>	0.537 <sub>4</sub>	1.32	7.749	7.998	29.16	0.97	237
0.15	0.406 <sub>9</sub>	0.534 <sub>3</sub>	1.31	7.664	8.096	38.68	1.29	193
0.20	0.407 <sub>3</sub>	0.532 <sub>7</sub>	1.31	7.652	8.117	30.60	1.02	170
0.30	0.406 <sub>7</sub>	0.528 <sub>9</sub>	1.30	7.577	8.216	12.60	0.42	134
0.40	0.405 <sub>4</sub>	0.522 <sub>3</sub>	1.29	7.448	8.375	3.46	0.12	—
0.50	0.404 <sub>4</sub>	0.519 <sub>1</sub>	1.28	7.352	8.503	1.72	0.06	—
0.60	0.402 <sub>7</sub>	0.514 <sub>9</sub>	1.28	7.233	8.661	1.45	0.05	—
0.70	0.401 <sub>3</sub>	0.511 <sub>4</sub>	1.27	7.134	8.800	1.41	0.05	—
0.80	0.399 <sub>8</sub>	0.508 <sub>9</sub>	1.27	7.045	8.930	1.35	0.05	—

до температуры 1273 К, гомогенизировалась в течение 3 дней и закалялась в воду со льдом. Фазовый состав и параметры элементарной кристаллической ячейки синтезированных составов определены при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Температурные зависимости удельной намагниченности изучены в диапазоне температур 80–600 К пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией  $B = 0.8\text{ Т}$ . Удельная намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса удельной намагниченности порошковых образцов измерялись по индукционной методике на вибрационном магнитометре в магнитном поле до 14 Т при температурах 5 К, 77 К. Температурные зависимости удельной намагниченности получены при охлаждении и нагреве со скоростью 1.5 К/min в диапазоне температур 5–300 К при помощи магнитометра фирмы Cryogenics Lmtd. в

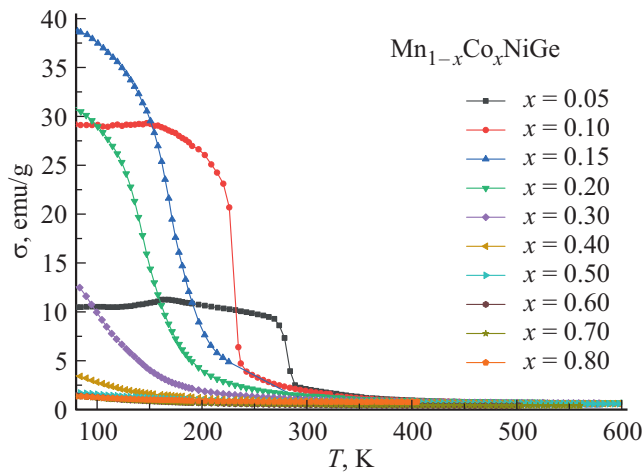
магнитных полях с индукцией  $B = 0.016; 0.1; 1; 5; 10; 13.5\text{ Т}$ . Для определения изотермического изменения энтропии в области фазового перехода были проведены измерения намагниченности в статических полях до 14 Т. Магнитокалорические характеристики рассчитывались косвенным методом на основе термодинамических соотношений Максвелла.

### 3. Результаты рентгеновских и магнитометрических измерений

Рентгенографические исследования твердых растворов системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  при комнатных температурах показали гексагональную кристаллографическую структуру типа  $\text{Ni}_2\text{In}$  (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ) для всего исследуемого диапазона концентраций Co ( $x = 0, 0.5\text{--}0.80$ ), рис. 1, а. Однако при охла-

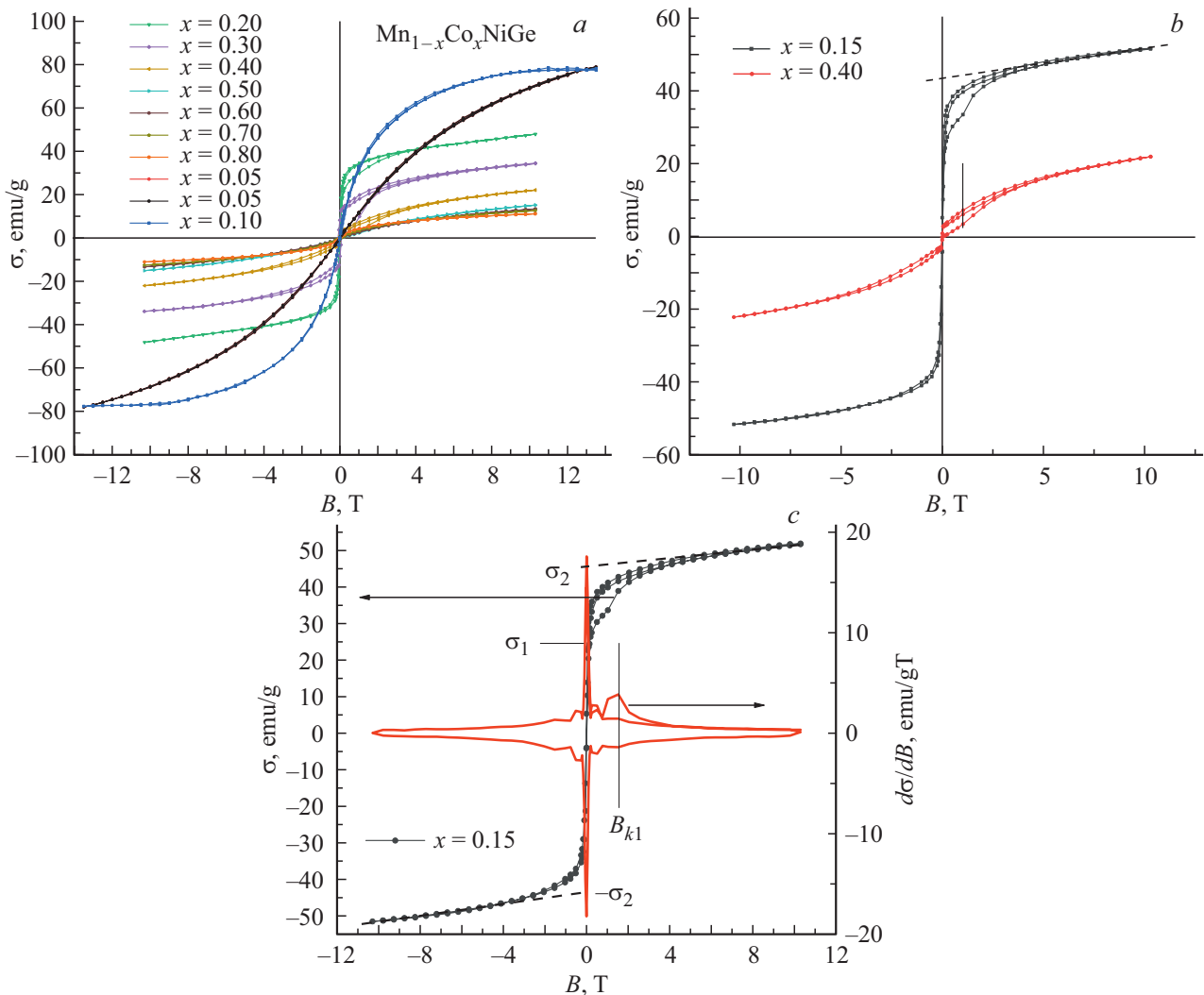


**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ . а — комнатная температура ( $T = 296\text{ К}$ ) ; б —  $\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{NiGe}$  при  $T = 296\text{ К}$  и при  $T = 88\text{ К}$ ; на вставке показана температурная зависимость интенсивности долей орторомбической и гексагональной фаз при нагревании.



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  в магнитном поле напряженностью 0.86 Тл при нагреве.

ждении до азотных температур гексагональная структура сохраняет устойчивость только для образцов с  $x = 0.15-0.80$ . В образцах с  $x = 0.05-0.1$  понижение температуры приводит к стабилизации новой кристаллической структуры типа  $TiNiSi$  (пространственная группа  $P_{nma}$ ), рис. 1, *b*. Процесс температурного изменения интенсивностей характерных рефлексов в этом случае позволяет констатировать наличие структурного фазового перехода 1-го рода типа смешения  $hex(P6_3/mmc) \leftrightarrow orth(P_{nma})$  [5,19] результатом которого и является возникновение ромбической фазы с кристаллической структурой типа  $TiNiSi$ , рис. 1, *b*. Этот переход сопровождается относительно большими анизотропными изменениями параметров решетки и удельного объема и соответствует размытому фазовому переходу 1-го рода  $hex(P6_3/mmc) \leftrightarrow orth(P_{nma})$  характерному для ряда твердых растворов на основе соединения  $MnNiGe$ .



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности сплавов системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  при  $T = 5 K$ . *a* — ( $0 \leq B \leq 10 T$ ), *b* — необратимые индуцированные магнитным полем магнитные фазовые переходы порядок–порядок в образцах с пониженной намагниченностью насыщения; *c* — совмещение зависимостей  $\sigma(B)$  и  $d\sigma(B)/dB$ ;  $B_{k1}$  — индукция 1-го критического поля необратимого индуцированного перехода порядок–порядок; *d* — полевые зависимости намагниченности при  $T = 77 K$  ( $0 \leq B \leq 10 T$ ); *e* — полевые зависимости намагниченности при  $T = 77 K$  ( $0 \leq B \leq 0.5 T$ ).

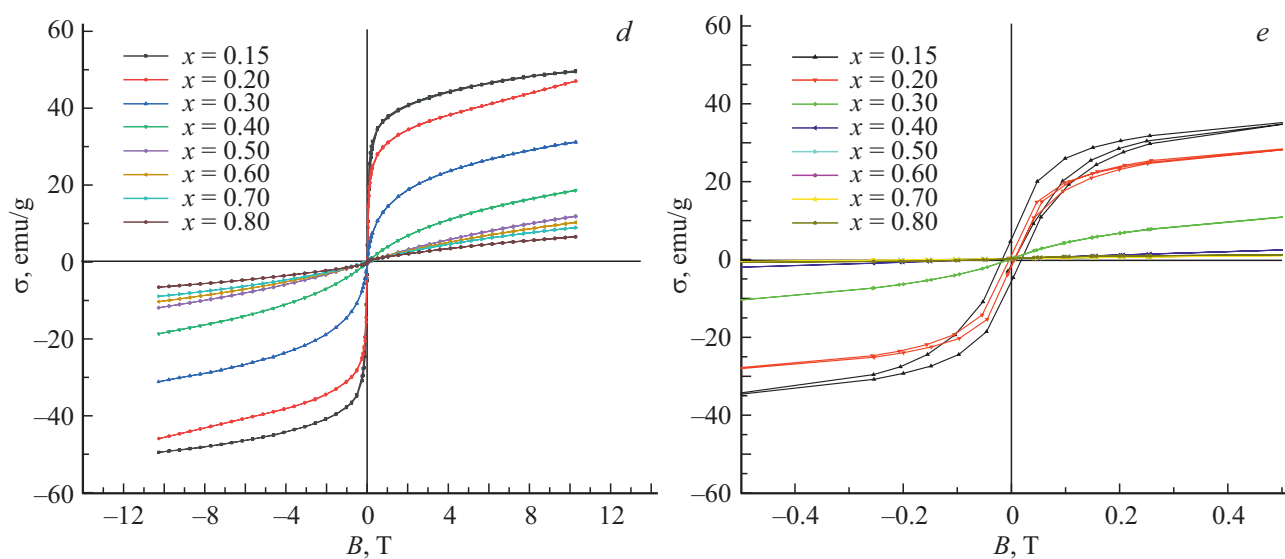
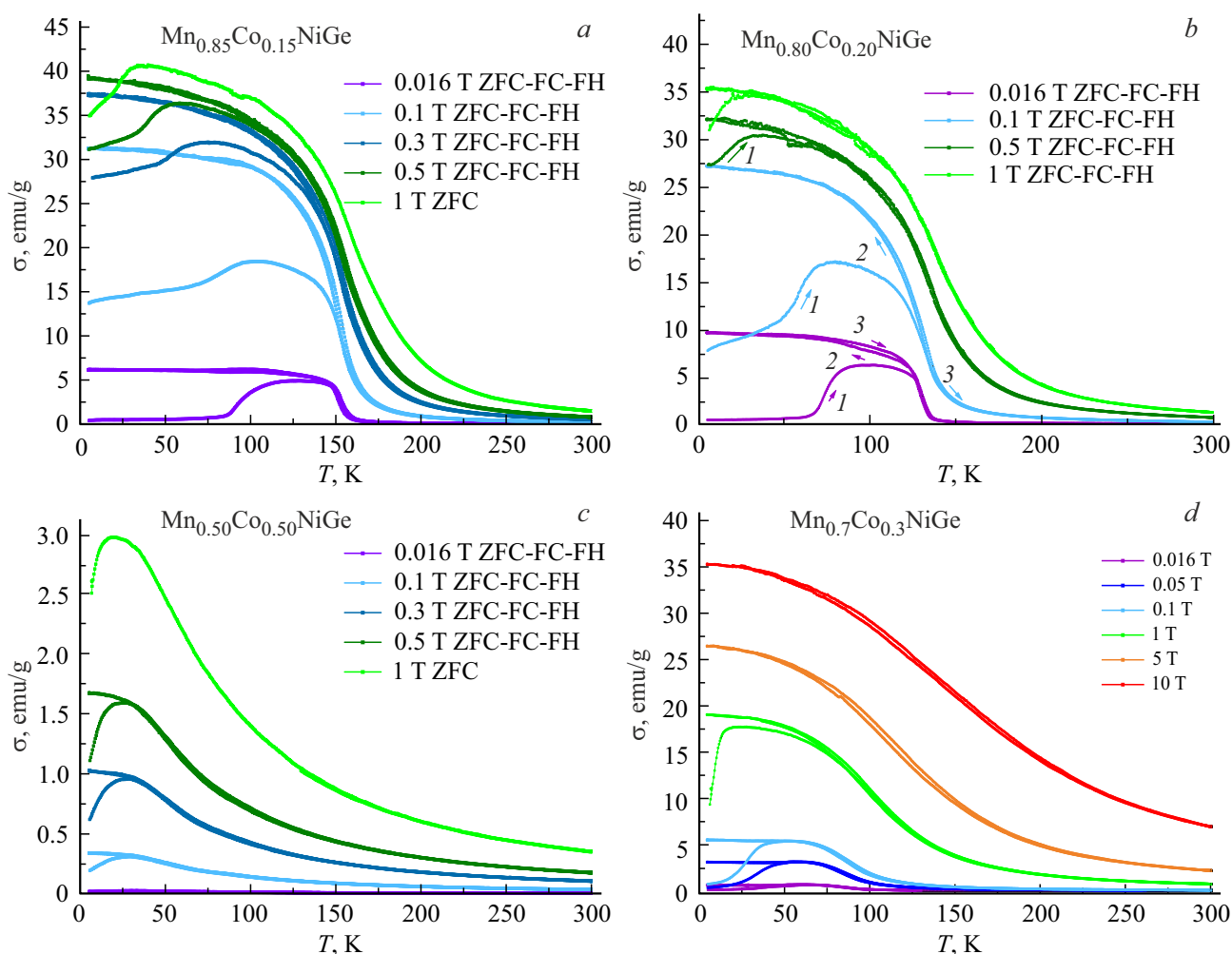
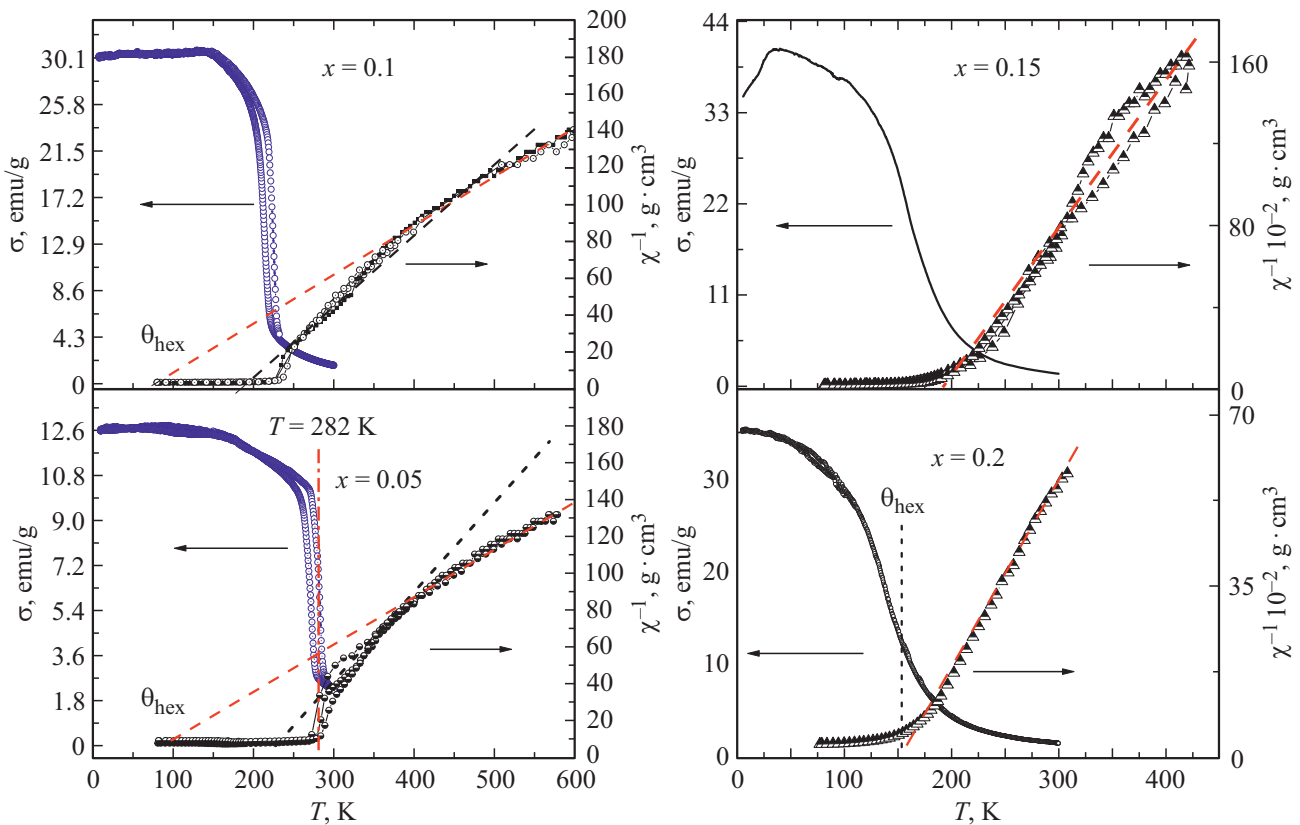


Рис. 3 (продолжение).

Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности поликристаллических сплавов системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  в слабых магнитных полях.



**Рис. 5.** Совмещенные температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  в поле с индукцией  $B = 0.86$  Т и намагниченности в поле с индукцией  $B = 1$  Т в некоторых образцах системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$ .

**Таблица 2.** Удельная остаточная намагниченность ( $\sigma_r$ ) и коэрцитивная сила ( $H_c$ ) образцов  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  при температурах 5 и 77 К

$x$	$T = 5$ К		$T = 77$ К	
	$\sigma_r,$ $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	$H_c,$ Т	$\sigma_r,$ $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	$H_c,$ Т
0.05	0.051	0.005	0.04	0.00175
0.10	0.32	0.00575	0.19	0.0038
0.15	6	0.0165	5.5	0.0175
0.20	5	0.0188	1.45	0.005
0.30	8.6	0.085	—	—
0.40	0.65	0.008	—	—
0.50	0.5	0.0165	—	—
0.60	0.11	0.0086	—	—
0.70	0.174	0.174	—	—
0.80	—	—	—	—

Низкотемпературные дифрактограммы получены в  $CuK\alpha$ -излучении при использовании низкотемпературной рентгеновской камеры на аппарате ДРОН-1.5. Согласно полученным данным, в образце с  $x = 0.15$  в диапазоне температур  $T = 88-296$  К сохраняется гексагональная фаза, тогда как в образце с  $x = 0.05$  ниже

290 К наблюдается возникновение орторомбической фазы (вставка на рис. 1, b).

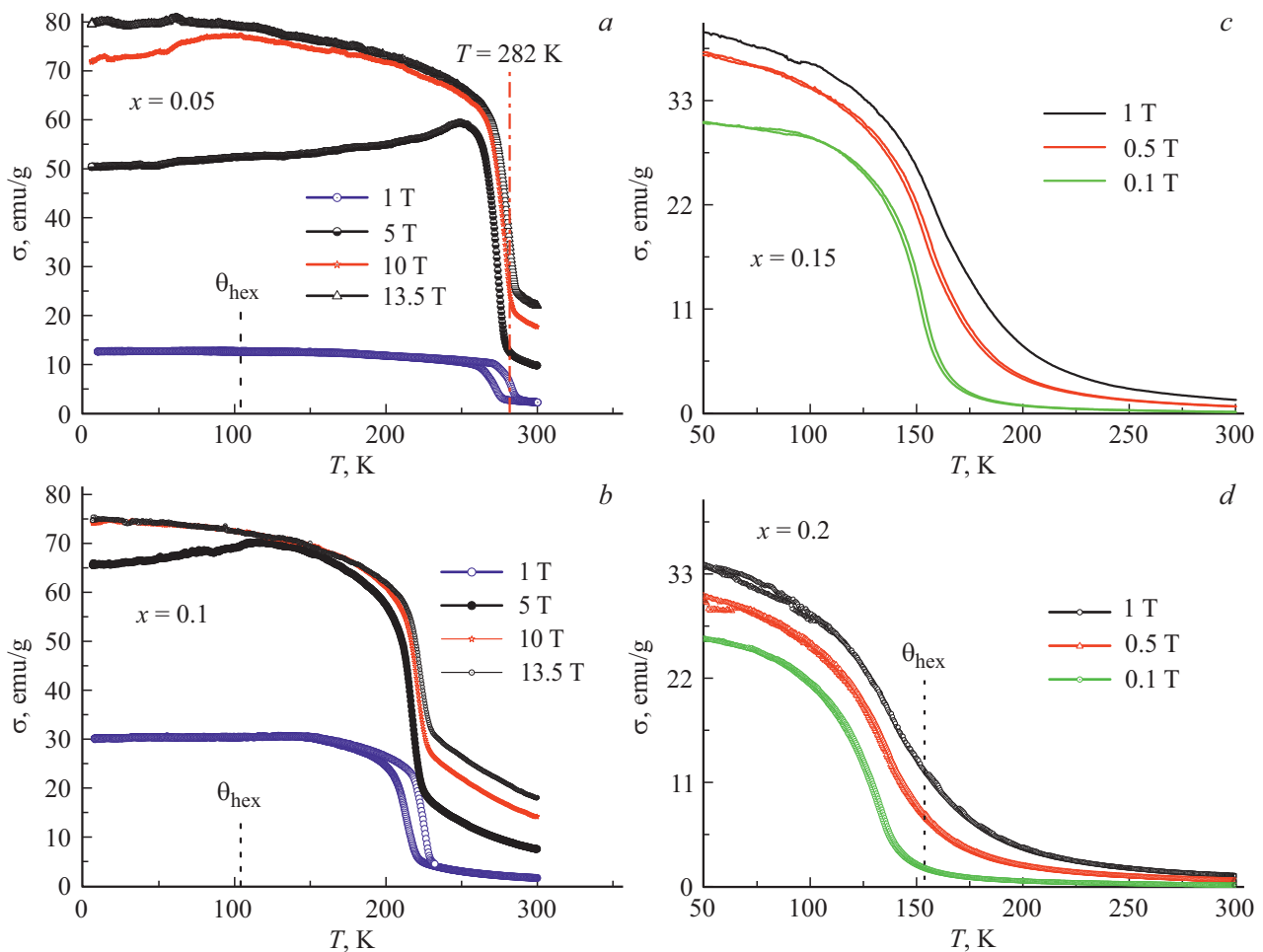
Концентрационные зависимости параметров  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки  $V$  твердых растворов  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  в которых катионное замещение марганца на кобальт достигает до 80 ат.% представлены в табл. 1.

Результаты измерений удельной намагниченности исследуемых составов представлены на рис. 2. Катионное замещение в системе  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  уже при 10% замещения марганца на кобальт приводит к нарушению антиферромагнитного упорядочения. При  $x \geq 0.10$  твердые растворы проявляют ферромагнитные свойства.

На рис. 3 приведены полевые зависимости намагниченности  $\sigma(H)$  при температурах 5 и 77 К соответственно. Из этих измерений определены удельная остаточная намагниченность ( $\sigma_r$ ) и коэрцитивная сила ( $H_c$ ). Намагниченность насыщения ( $m_s$ ), выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу может быть рассчитана по формуле

$$m_s = \frac{\sigma_s \cdot M}{5585},$$

где  $M$  — молярная масса; 5585 — величина, равная произведению магнетона Бора ( $\mu_B$ ) на число Авогадро. Полученные значения для системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  при 5 и 77 К приведены в табл. 2.



**Рис. 6.** Температурные зависимости намагниченности  $\sigma(B)$  с различной величиной индукции магнитного поля в некоторых сплавах системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ .

Отдельно рассмотрим результаты низкотемпературных (рис. 4) и высокотемпературных (рис. 5) измерений в магнитных полях с индукцией порядка 0.1–1 Т.

Результаты высокотемпературных измерений намагниченности в поле с индукцией  $B = 0.86$  Т дают представления об особенностях температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$ . На рис. 5 зависимости  $\chi^{-1}(T)$  совмещены с температурными зависимостями намагниченности  $\sigma(T)$ , измеренными в полях с индукцией до 14 Т.

Измерения температурных зависимостей намагниченности в сильных магнитных полях (рис. 6) дают представления о смещении магнитных фазовых переходов полем.

#### 4. Магнитокалорические свойства

Магнитокалорические характеристики исследуемых сплавов определялись косвенно путем расчета на основе термодинамических соотношений Максвелла из кривых намагничивания (рис. 7, 8).

#### 5. Основные выводы из экспериментальных результатов

Исходя из рентгеновских и магнитных измерений, литературных данных [20] можно заключить, что при  $x = 0.05–0.15$  в системе  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  при понижении температуры наблюдаются магнитоструктурные фазовые переходы 1-го рода парамагнетизм–антиферромагнетизм (PM–AF). Высокотемпературной парамагнитной (PM) фазе соответствует гексагональная кристаллическая структура (hex) с группой симметрии  $P6_3/mmc$ . Низкотемпературная антиферромагнитная (AF) фаза с ромбической решеткой (orth, группа симметрии  $P_{nma}$ ) предположительно соответствует мягкой моде геликоидальной структуры НМ (orth). Поэтому достаточно легко деформируется в магнитном поле и приобретает вдоль его направления значительную намагниченность. Температуры магнитного упорядочения —  $T_1$  (разупорядочения —  $T_2$ ) совпадают с температурами магнитоструктурных переходов  $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{NM}(\text{orth})$ .

Магнитоструктурные переходы первого рода  $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{NM}(\text{orth})$  сопровождаются температурным



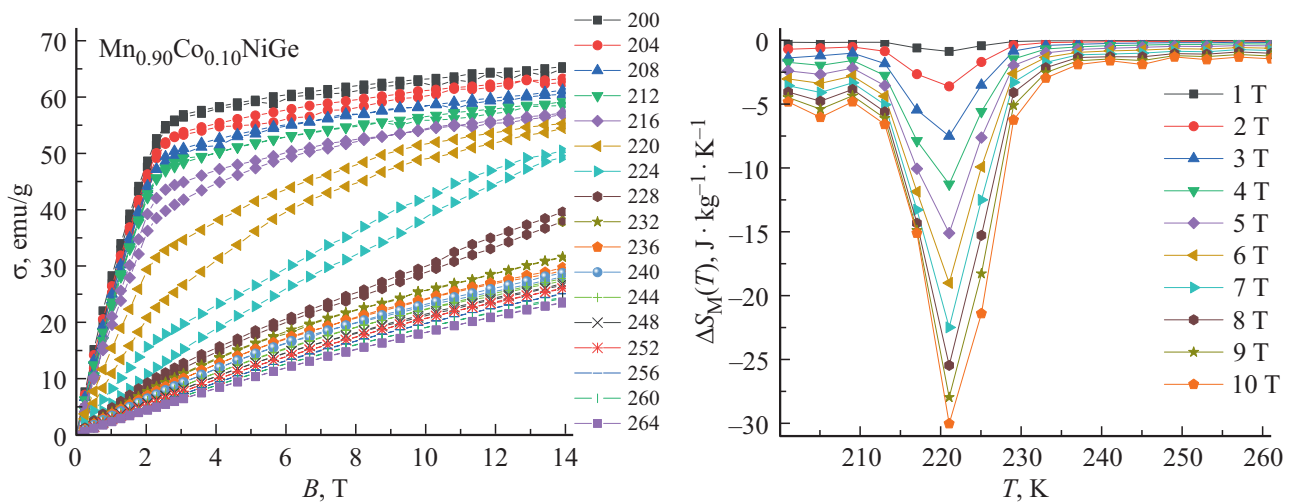


Рис. 7. Изотермические изменения намагниченности и магнитной энтропии в твердом растворе  $Mn_{0.90}Co_{0.10}NiGe$  при изменении индукции магнитного поля.

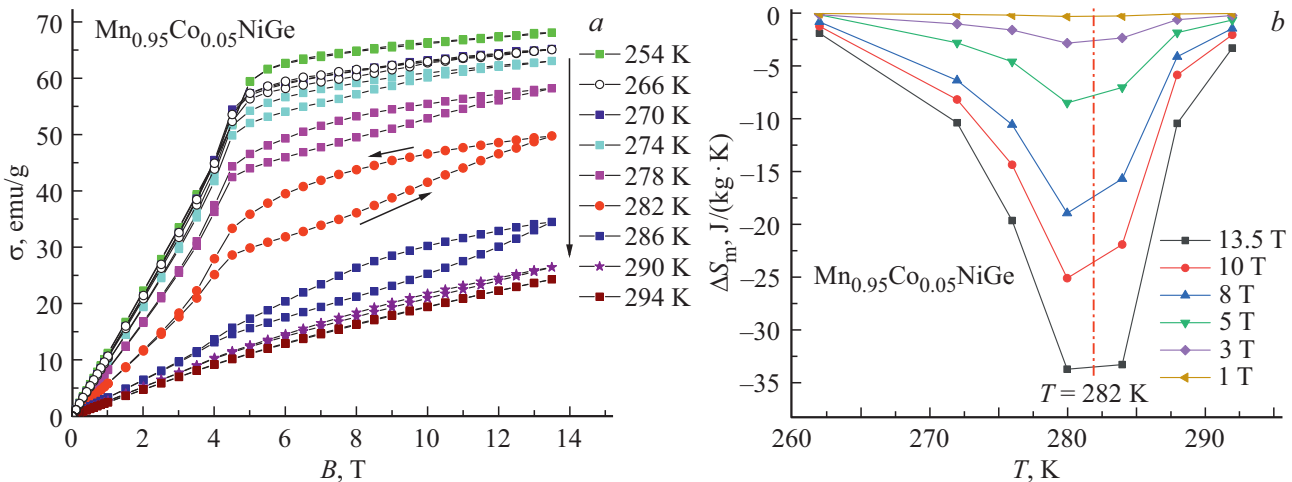


Рис. 8. Изотермические изменения намагниченности и магнитной энтропии в твердом растворе  $Mn_{0.95}Co_{0.05}NiGe$ .

гистерезисом, аномальным поведением обратной  $PM$  восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$ , характерным для магнитоструктурных переходов (рис. 5, *a, b*) [5] и смещаются в магнитном поле в область более высоких температур, рис. 6, *a, b*.

Полевые зависимости  $\sigma(B)$ , измеренные в окрестности температуры  $T_m = 282 K \leq T_C$  на рис. 8 (штрихпунктирная линия на ряде зависимостей  $\sigma(T)$  для  $x = 0.05$ ) показывают аномальное поведение, которое представляет собой последовательность двух процессов. Безгистерезисное намагничивание при возрастании индукции поля  $B$  происходит вплоть до  $B_i \approx 4 T$ . При дальнейшем возрастании и последующем снижении индукции зависимость  $\sigma(B)$  проявляет гистерезисные свойства, характерные для обратимых индуцированных магнитным полем переходов первого рода  $PM \leftrightarrow FM$ , которые наблюдаются в закаленном образце родственной системы  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  при  $x = 0.11$  [19]. По мере понижения

температуры зависимость  $\sigma(B)$  в полях ниже  $B_i$  становится более крутой, гистерезисные свойства в полях выше  $B_i$  ослабевают и вовсе исчезают ниже 266 K.

При гелиевых температурах (рис. 3) зависимости  $\sigma(B)$  для образцов с  $x \leq 0.1$  демонстрируют плавное безгистерезисное нарастание намагниченности до 80 emu/g с тенденцией выхода к насыщению в полях с индукцией свыше 10 T. Подобное поведение зависимостей  $\sigma(B)$  совершенно не типично для образцов с  $x = 0.15-0.8$ .

Для образцов с концентрацией Co в диапазоне  $x = 0.15-0.8$  низкотемпературные зависимости  $\sigma(B)$  на рис. 3 и в полях с индукцией более 4 T с одной стороны демонстрируют явную тенденцию к насыщению, характерную для ферромагнетизма. С другой стороны, при гелиевых температурах зависимости  $\sigma(B)$  в полях до 4 T можно интерпретировать как необратимые индуцированные магнитным полем магнитные фазовые переходы 1-го

рода порядок–порядок. Это отчетливо видно на примере совмещенных зависимостей  $\sigma(B)$  и  $d\sigma(B)/dB = \sigma'_B(B)$  для образца с  $x = 0.15$ , рис. 3, с. Существование первого критического поля  $B_{k1} = 2T$ , в области относительно резкого возрастания намагниченности и соответствующего максимуму зависимости  $\sigma'_B(B)$  при  $B_{k1} \approx 2T$  при возрастании индукции и сохранение индуцированного состояния после обратного понижения индукции (отсутствие  $B_{k2}$ ) поясняет сказанное. При этом, намагниченности насыщения индуцированных FM состояний для образцов с  $x = 0.15–0.8$  более чем в 1.5 раза меньше намагниченности деформированного гелимагнитного состояния в образцах с  $x = 0.05–0.10$ . Другой отличительной особенностью образцов с  $x = 0.15–0.8$  является отсутствие гистерезисных явлений и скачкообразных изменений на температурных зависимостях  $\sigma(B)$ , рис. 6. Это может быть связано с изоструктурным характером магнитного упорядочения, которое реализуется в образцах с  $x = 0.15–0.8$  как изоструктурные переходы второго рода  $PM(hex) \leftrightarrow FM(hex)$ . Кроме прямых рентгеновских измерений об этом свидетельствуют отсутствие характерных аномалий на температурных зависимостях обратной восприимчивости, рис. 5 и литературные данные [20].

## 6. Заключение

Комплексный подход, включающий рентгеновские, магнитометрические измерения в обширной области напряженностей магнитного поля и температур, позволил установить ряд магнитоструктурных и магнитокалорических особенностей поликристаллических образцов системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$ . К основным особенностям можно отнести два сценария возникновения магнитного порядка при высоких температурах с различными намагниченностями насыщения в низкотемпературном состоянии и присутствие индуцированных магнитным полем необратимых переходов, сопровождающихся относительно резким увеличением намагниченности насыщения.

Первый реализуется в образцах с  $x < 0.15$ , в которых структурный переход 1-го рода  $PB_3/mmc(hex) \leftrightarrow P_{nma}(orth)$  совмещается в слабых магнитных полях с возникновением (исчезновением) гелимагнетизма  $NM(orth) \leftrightarrow PM(hex)$ . В сильных магнитных полях магнитоструктурное упорядочение  $NM(orth) \leftrightarrow PM(hex)$  трансформируется в магнитоструктурный переход  $FM(orth) \leftrightarrow PM(hex)$ , сопровождающийся скачкообразным изменением намагниченности. В температурной области реализации этого перехода достигается максимальный МКЭ.

Второй сценарий реализуется в образцах с  $x \geq 0.15$ , в которых магнитное разупорядочение в пределах гексагональной структуры соответствует изоструктурному переходу второго рода ферромагнетизм–парамагнетизм  $FM(hex) \leftrightarrow PM(hex)$ . При этом в области азотных температур аномальная чувствительность намаг-

ниченности к режимам ZFC, FC в слабых полях может свидетельствовать о присутствии магнитоструктурных переходов порядок–порядок предположительно  $FM(hex) \leftrightarrow NM(orth)$ . В сильном магнитном поле этот переход подавляется, но возможность его существования может являться причиной необратимых индуцированных магнитным полем скачкообразных увеличений намагниченности соответствующих предположительно необратимому магнитоструктурному переходу  $NM(orth) \leftrightarrow FM(hex)$ , возникающему в процессе намагничивания образца при низких температурах. Этот индуцированный полем низкотемпературный переход может являться основным стимулятором относительно сильного обратного магнитокалорического эффекта при гелиевых температурах.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ и РФФИ в рамках научного проекта № Т20Р-204 и № 20-58-00059 соответственно.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S. Taskaev, V. Khovaylo, M. Ulyanov, D. Bataev, E. Danilova, D. Plakhotskiy. Key. Eng. Mater. **833**, 176 (2020).
- [2] T. Numazawa, K. Kamiya, T. Utaki, K. Matsumoto. Supercond. Cryogenics **15**, 1 (2013).
- [3] H. Zhang, R. Gimaev, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, A. Tishin. Physica B **558**, 65 (2019).
- [4] Э.З. Валиев. Физика металлов и металловедение **104**, 1, 12 (2007).
- [5] В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, Б.М. Тодрис, В.И. Митюк. ФТТ **62**, 5, 710 (2020).
- [6] T. Samanta, I. Dubenko, A. Quetz, S. Temple, S. Stadler, N. Ali. Appl. Phys. Lett. **100**, 5, 052404 (2012).
- [7] К.А. Королев, А.П. Сиваченко, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, В.И. Каменев, Т.С. Сиваченко, А.В. Маширов, В.И. Митюк, Е.П. Андрейченко, С.В. Таскаев. Челябинский физ.-мат. журн. **5**, 5, 569 (2020).
- [8] Z. Cheng-Liang, W. Dun-Hui, C. Jian, W. Ting-Zhi, X. Guang-Xi, Z. Chun. Chin. Phys. B **20**, 097501 (2011).
- [9] E. Liu, W. Wang, L. Feng, W. Zhu, G. Li, J. Chen, H. Zhang, G. Wu, C. Jiang, H. Xu, F. Boer. Nature Commun. **3**, 873 (2012).
- [10] C.L. Zhang, D.H. Wang, Q.Q. Cao, Z.D. Han, H.C. Xuan, Y.W. Du. Appl. Phys. Lett. **93**, 122505 (2008).
- [11] Г.С. Римский, К.И. Янушкевич, Н.М. Белозерова, Д.П. Козленко, А.В. Руткаускас. ФТТ **63**, 3, 393 (2021).
- [12] K. Xu, Z. Li, E. Liu, H. Zhou, Y. Zhang, C. Jing. Sci. Rep. **7**, 41675 (2017).
- [13] C. Zhang, D. Wang, Q. Cao, S. Ma, H. Xuan, Y. Du. J. Phys. D **43**, 205003 (2010).
- [14] C.L. Zhang, J. Chen, T.Z. Wang, G.X. Xie, C. Zhu, D.H. Wang. Solid State Commun. **151**, 1359 (2011).



- [15] H. Zhang, Y. Li, E. Liu, K. Tao, M. Wu, Y. Wang, H. Zhou, Y. Xue, C. Cheng, T. Yan, K. Long, Y. Long. *Mater. Design* **114**, 531 (2017).
- [16] J.-T. Wang, D.-S. Wang, C. Chen, O. Nashima, T. Kanomata, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262504 (2006).
- [17] V. Johnson. *Inorg. Chem.* **14**, 1117 (1975).
- [18] B. Penc, A. Hoser, S. Baran, A. Szytuła. *Phase Transit.* **91**, 118 (2018).
- [19] В.И. Вальков, В.И. Каменев, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.И. Митюк, П. Дуда. *ФТТ* **63**, 5, 628 (2021).
- [20] E.K. Liu, H.G. Zhang, G.Z. Xu, X.M. Zhang, R.S. Ma, W.H. Wang, J.L. Chen, H.W. Zhang, G.H. Wu, L. Feng, X.X. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 12, 122405 (2013).

*Редактор Т.Н. Василевская*