

12,05

Синтез и исследования магнитных гибридных микросфер тризамещенный бифталонитрил/ Fe_3O_4

© А.С. Камзин¹, Х.В. Liu²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Research Branch of Functional Materials, Institute of Microelectronic & Solid State Electronic, High-Temperature Resistant Polymers and Composites Key Laboratory of Sichuan Province, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, P. R. China

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2016 г.)

Новые магнитные гибридные микросферы тризамещенный бифталонитрил/магнетит ($\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) были синтезированы из ТЗБ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с использованием метода одноэтапной термической кристаллизации растворителей. Морфология и структура магнитных гибридных микросфер контролировались с помощью сканирующего электронного микроскопа, ИК Фурье-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Установлено, что полученные магнитные гибридные микросферы $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ представляют собой частицы сферической формы со средним размером ≈ 137 nm и малым разбросом по размерам. Размер и распределение по размерам магнитные гибридные микросферы можно регулировать путем небольшого изменения соотношения содержания ТЗБ и ионов Fe^{3+} в микросфере. Гибридные микросферы $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ обладают достаточно высокой намагниченностью насыщения ($58.16 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$) и новыми микроволновыми электромагнитными свойствами, а именно: меньшими (по сравнению с известными в литературе) диэлектрическими потерями при низких частотах; магнитные потери повысились, очевидно, из-за увеличения количества ТЗБ. Кроме того, обнаружено, что магнитные гибридные микросферы поглощают микроволновое излучение, и установлены сильные потери на отражение в широком диапазоне частот. Эффективное значение потерь на отражение -31 dB было получено в СВЧ-диапазоне от 2 до 16 GHz за счет варьирования содержания ТЗБ. Широкие поглощающие свойства СВЧ-излучения вместе с правильной сферической формой и отличными магнитными свойствами открывают широкие возможности различных применений магнитных гибридных микросфер $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ в качестве функциональных материалов.

1. Введение

Магнитные гибридные микросферы (МГМ) представляют собой новый класс функциональных материалов, созданных из макромолекул органического вещества и магнетита (Fe_3O_4). Такие материалы обладают как магнитными свойствами, так и свойствами органического вещества и комбинация органических и неорганических веществ формирует новые функции МГМ, привлекающие все большее внимание к таким материалам. В связи с этим проводятся широкие исследования свойств и возможностей применений МГМ в различных областях, а именно, биотехнологии, химии, в качестве материалов невидимых для радаров и т. д. [1–4].

В последние годы, для синтеза микросфер Fe_3O_4 были использованы различные методы, а именно, эмульсионная, миниэмульсионная и дисперсионная суспензионные полимеризации, создание структур типа ядро–оболочка, и т. д. [5,6]. Тем не менее, структура и эффективность микросфер, полученных этими методами, обладают своими плюсами и минусами [7–11]. Утомительные и трудоемкие процессы синтеза микросфер, широкое распределение по размерам и неоднородность распределения магнетита требуют разработки новых методов синтеза магнитных гибридных микросфер, не обладающих выше-

перечисленными недостатками. Кроме того, необходимы широкие исследования МГМ, направленные на создание новых материалов, как например, для биомедицины, идеально поглощающих СВЧ-излучение в широкой полосе частот.

Недавно, для синтеза Fe_3O_4 микросфер был предложен одноступенчатый метод термической кристаллизации растворителей [12,13]. В результате были получены гибридные микросферы Fe_3O_4 с однородным размером частиц, стабильными магнитными свойствами и поглощающими излучение СВЧ-диапазона. Было установлено, что в процессе синтеза МГМ полимер/ Fe_3O_4 , формирование свойств микросфер зависит от типа и молекулярной структуры используемой органики [14,15]. Различные виды полимеров в сочетании с Fe_3O_4 формируют разные структуры и имеют свою морфологию, в результате чего полученный материал может приобретать свойства, требуемые для конкретных применений. Так, МГМ типа фталоцианин–полимер/ Fe_3O_4 могут объединять уникальные свойства частиц магнетита Fe_3O_4 с достоинствами фталоцианинового полимерного вещества [16,17].

В данной работе, с целью получения магнитных полимерных микросфер с магнетитом (Fe_3O_4) синтезирован новый тип мономера: тризамещенный–бифталонитрил

(ТЗБ) с использованием простого и эффективного метода тепловой кристаллизации растворителей. В результате были получены магнитные гибридные микросферы (МГМ) ТЗБ/ Fe_3O_4 , обладающие однородностью и малым размером частиц, высокой намагниченностью насыщения ($58.16 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$) и высокими потерями на отражение (ПО) в широком диапазоне СВЧ частот.

2. Синтез магнитных гибридных микросфер ТЗБ/ Fe_3O_4 и методы исследований

Для синтеза магнитных гибридных микросфер ТЗБ/ Fe_3O_4 использовались компоненты *N*-метил-2-пирролидон (чистота 99%), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (чистота 99%), этиленгликоль (ЭГ) (чистота 99%), полиэтиленгликоль (ПЭГ 2000) (чистота 99%) и тригидрат ацетата натрия (NaAc), приобретенные в Kelong Reagent Co. Ltd., Chengdu, China. ТЗФ перед использованием был очищен с помощью безводного метанола. Другие химикаты и реагенты использовали без дополнительной очистки.

Для синтеза магнитных гибридных микросфер был использован одноэтапный процесс посредством реакции термического растворения с восстановлением $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и этиленгликоля в присутствии тригидрат ацетата натрия (NaAc), полиэтиленгликоля 2000 (ПЭГ 2000) и ТЗБ. Подробное описание методики получения тризамещенного фталонитрила (ТЗФ) описано в [16], однако, процедура была немного модифицирована: а именно, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (11.8 g) растворяли в ЭГ (200 mL) при комнатной температуре с последующим добавлением ПЭГ 2000 (8.15 g) и ТЗБ (3.5 g) с образованием оранжевого раствора в ультразвуковой ванне. Затем, NaAc (31.5 g) медленно добавляли в раствор при энергичном перемешивании в течение 30 min, а затем герметизировали в тefлоновой емкости и помещали в автоклав из нержавеющей стали, нагревали в автоклаве и выдерживали при температуре 200°C в течение 15 h. И, наконец, полученный материал отфильтровывался, промывался несколько раз в этаноле и дистиллированной воде и высушивался при 60°C в течение нескольких h. В результате были получены магнитные гибридные микросферы с массовым соотношением тризамещенного бифталонитрила/ Fe_3O_4 (ТЗБ/ Fe_3O_4) равным 1 : 1.

Исследования свойств синтезированных магнитных гибридных микроструктур были проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) (JSM.6490LV), инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR) (Shimadzu, 8000s) с использованием таблеток KBr, дифракционной рентгеновской спектроскопии (XRD) (Rigaku RINT2400 на CuK_α -излучении) и мессбауэвской спектроскопии. Магнитные характеристики были измерены с помощью вибрационного магнитометра (VSM, Riken Denshi, BHV-525). Образцы, ис-

пользуемые для электромагнитных исследований, были изготовлены путем смешивания магнитных гибридных микросфер с воском в весовом соотношении 3 : 1. Из полученной смеси изготавливались образцы в виде тороидов, наружный диаметр которых 7.0 mm, внутренний — 3.0 mm и толщина 1–5 mm. Эти образцы были использованы для измерений диэлектрических и магнитных потерь с помощью векторного анализатора микроволновых цепей (Agilent 8720ET) в диапазоне 0.5–18 GHz.

Информативным методом изучения свойств магнитных материалов является Мессбауэровская спектроскопия (МС). Для исследований магнитной структуры и фазового состояния синтезированных МГМ ТЗБ/ Fe_3O_4 была использована МС на изотопе ^{57}Fe с регистрацией γ -излучения в геометрии пропускания через исследуемый образец. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. Мессбауэровским источником γ -излучения служил Co^{57} с активностью 20 mCi в матрице родия Rd. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги альфа-железа при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. Мессбауэровские спектры исследуемых МГМ ТЗБ/ Fe_3O_4 были получены при комнатной температуре. Математическая обработка Мессбауэровских спектров проводилась с использованием программы [18], позволяющей определить из мессбауэровских спектров положения, амплитуды и ширины спектральных линий, на основании которых рассчитываются величины сверхтонких взаимодействий, а именно: эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа (H_{hf}), квадрупольные расщепления (QS) и химически сдвиги (CS).

3. Результаты исследований и обсуждение

На рис. 1, *a, b* показаны полученные с помощью SEM-изображения как чистых Fe_3O_4 , так и ТЗБ/ Fe_3O_4 магнитных гибридных микросфер. Как видно из рис. 1, *a*, что чистые Fe_3O_4 микросферы объединяются в области неодинаковых размеров, в которые объединяются сферические частицы неправильной формы. Агрегацию магнитных гибридных микросфер можно четко наблюдать на рис. 1, *b*. При синтезе Fe_3O_4 совместно с ТЗБ, как видно из рис. 1, *b*, наблюдаются хорошо сформированные и монодисперсные магнитные полимерные микросферы, которые распределены равномерно. Размер частиц был рассчитан статистически из измерений более чем 50 отдельных микросфер из разных областей микрофотографий, полученных с помощью SEM. По сравнению с микросферами Fe_3O_4 , со средним диаметром 110 nm (стандартное отклонение 0.089), микросферы ТЗБ/ Fe_3O_4 обладают лучшей сферической формой и монодисперсностью. По-видимому, ТЗБ способствует образованию одинаковых по размеру микросфер.

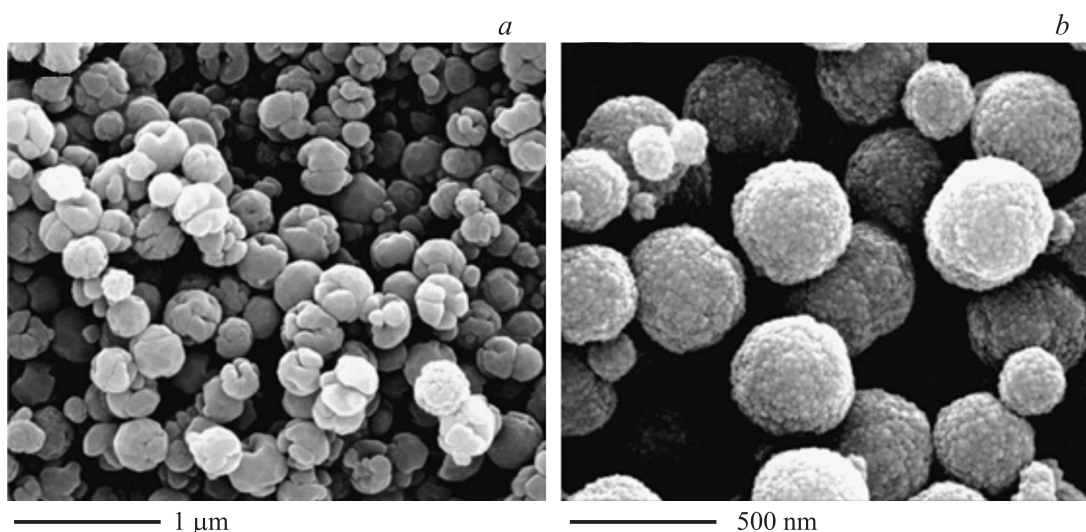


Рис. 1. СЭМ-изображения: *a* — чистого Fe₃O₄, *b* — магнитной гибридной микросферы ТЗБ/Fe₃O₄.

ИК Фурье-спектроскопия широко используется для исследований структуры органических материалов, как экспрессная и эффективная методика, позволяющая установить присутствие в МГМ ТЗБ/Fe₃O₄ как Fe₃O₄ и ТЗБ. Как видно из рис. 2, имеются две интенсивные полосы поглощения при 587 и 1136 см⁻¹, являющиеся характерными линиями поглощения Fe₃O₄ и фталоцианиновых групп [14,19] соответственно. Следовательно, линии поглощения указывают, что в МГМ ТЗБ/Fe₃O₄ присутствуют как фталоцианин, так и сформировавшийся магнетит Fe₃O₄.

Рентгенограммы чистого магнетита Fe₃O₄ и МГМ ТЗБ/Fe₃O₄ представлены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что существует шесть видимых дифракционных линий 30.1, 35.4, 43.0, 53.6, 57.0, 62.5, которые могут быть проиндексированы в ГЦК-Fe₃O₄ кристаллических плоскостях

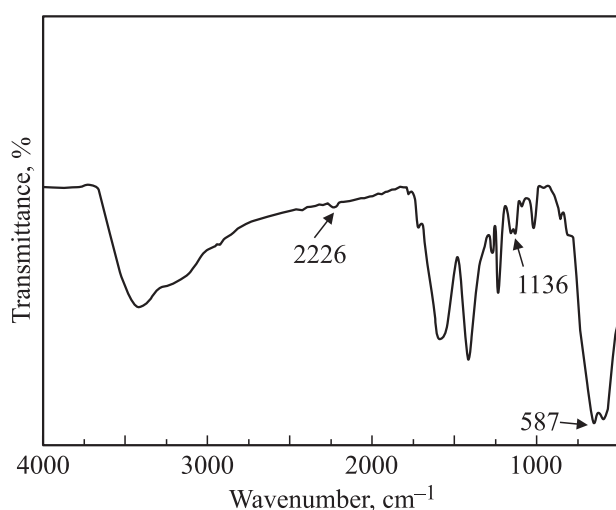


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры магнитной гибридной микросферы ТЗБ/Fe₃O₄.

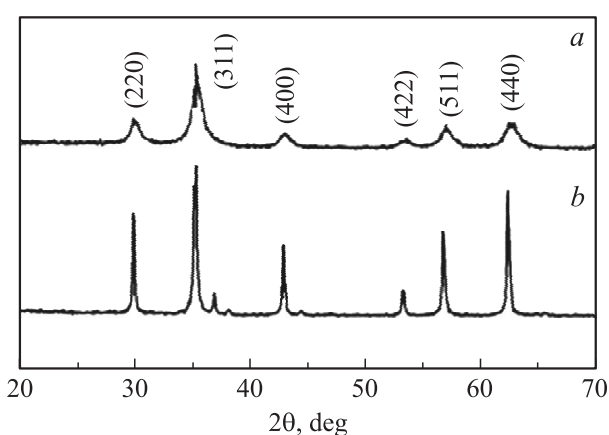


Рис. 3. XRD кривые: *a* — чистого Fe₃O₄ и *b* — магнитной гибридной микросферы ТЗБ/Fe₃O₄.

(220), (311), (400), (422), (511) и (440) соответственно в соответствии со стандартами Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) карта № 19-0629 [19]. Как видно из рис. 3, положения линий для МГМ ТЗБ/Fe₃O₄ и для Fe₃O₄ аналогичны. Однако, сравнение рентгенограмм Fe₃O₄ и МГМ ТЗБ/Fe₃O₄ показывает, что интенсивности линий, принадлежащих МГМ ТЗБ/Fe₃O₄, понижаются, а ширины линий увеличиваются, что может указывать на два аспекта: с одной стороны, МГМ ТЗБ/Fe₃O₄ являются смесью несформированных кристаллитов и полимера; с другой стороны, МГМ могут быть менее кристаллизованы с большими размерами кристаллитов. Кроме того, уширение линий может быть вызвано взаимодействиями валентных электронов ТЗБ и Fe₃O₄, что согласуется с данными FTIR.

Петли гистерезиса МГМ ТЗБ/Fe₃O₄, измеренные при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра (VSM), показаны на рис. 4. Величины

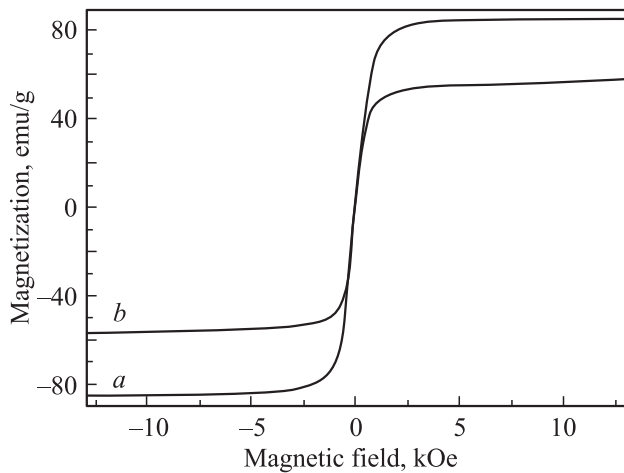


Рис. 4. Кривые намагничивания: *a* — чистого Fe_3O_4 и *b* — магнитной гибридной микросферы ТЗБ/ Fe_3O_4 .

намагниченности насыщения и коэрцитивности приведены в таблице. Магнитные параметры исследуемых образцов МГМ лучше, чем сообщалось в литературе [20]. Объяснение этому возможно в присутствии органического вещества в частицах Fe_3O_4 и меньшая кристаллизация магнетита в гибридных микросферах [20].

Хорошо известно, что диэлектрическая постоянная и проницаемость являются параметрами, определяющими электромагнитные свойства поглощающего радиоизлучение материала. На рис. 5, *a* показаны диэлектрические потери, полученные как отношение мнимой части (ϵ'') к действительной (ϵ') комплексной диэлектрической проницаемости. Диапазон диэлектрических потерь меняется от 0.01 до 0.16. При увеличении частоты выше 7 GHz появляются максимумы около 7.6, 10.2, 12.3, 14.5, 16.3 GHz. Диэлектрический резонанс в K_u -диапазоне (12.0–18.0 GHz) является результатом резонанса проводимости внутри и между микросферами [21,22]. Максимум диэлектрических потерь наблюдается в области около 17 GHz. В области частот от 0.5 до 7 GHz наблюдается понижение магнитных потерь, однако в этой области потерь больше чем от 7 до 18 GHz. В области частот около 2 GHz наблюдается мак-

симум магнитных потерь для магнетита по сравнению с чистыми нано Fe_3O_4 микросферами [23]. Несколько линий наблюдается при высокой частоте (около 6.3, 8.5, 11.7, 16.2 GHz), что можно объяснить воздействием переходного слоя от ТЗБ к Fe_3O_4 [23]. Существование такого переходного слоя в композитах впервые было показано в [24,25].

Образец	M_s , $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$	H_c , Oe
Fe_3O_4	85.62	94.10
ТЗБ/ Fe_3O_4	58.16	19.92

На рис. 5, *b* представлены магнитные потери, выраженные как отношение мнимой части (χ'') и действительной части (χ') комплексной проницаемости. Магнитные потери возникают из-за запаздывания по времени вектора намагниченности относительно направления внешнего магнитного поля. Изменение ориентации намагниченности происходит в основном из-за поворота намагниченности и смещения магнитных доменных стенок. Магнитные потери связаны с естественным резонансом, и в случае МГМ ТЗБ/ Fe_3O_4 с размером зерен (~ 137 nm), механизмы естественных резонансных потерь включают вращение намагниченности [26–28]. Как правило, свойства микроволнового поглощения ферритов взаимосвязаны с диэлектрическими и магнитными потерями. Таким образом, можно сделать вывод, что многомодовость диэлектрических и магнитных потерь может привести к совершенствованию свойств микроволнового поглощения.

Параметр потерь на отражение (ПО) обычно используется для оценки мощности микроволнового поглощения. Величина потерь на отражение менее 20 dB означает, что материалом поглощается 99% электромагнитного излучения, в случае, если ПО менее 10 dB, то поглощается 90% излучения [29]. На рис. 6 показаны потери на отражение МГМ ТЗБ/ Fe_3O_4 различной толщины. Величина ПО менее 10 dB наблюдается в диапазоне

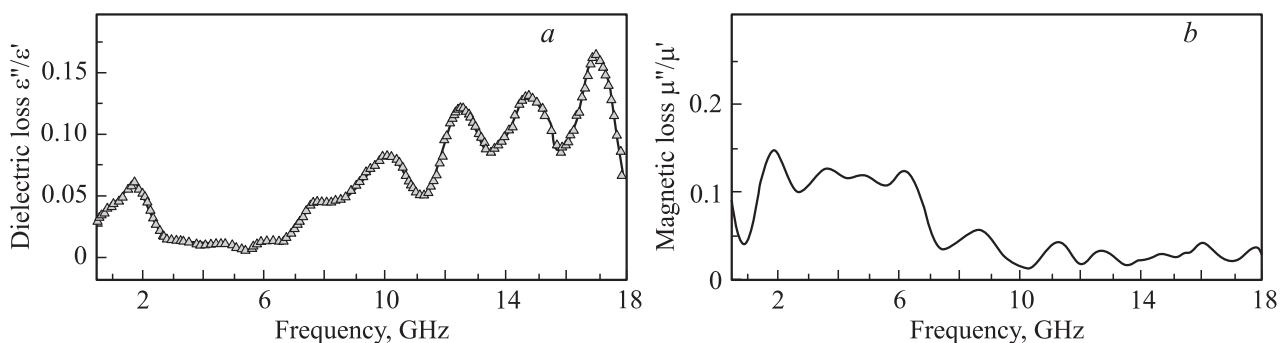


Рис. 5. Диэлектрические (*a*) и магнитные (*b*) потери магнитной гибридной микросферы ТЗБ/ Fe_3O_4 .

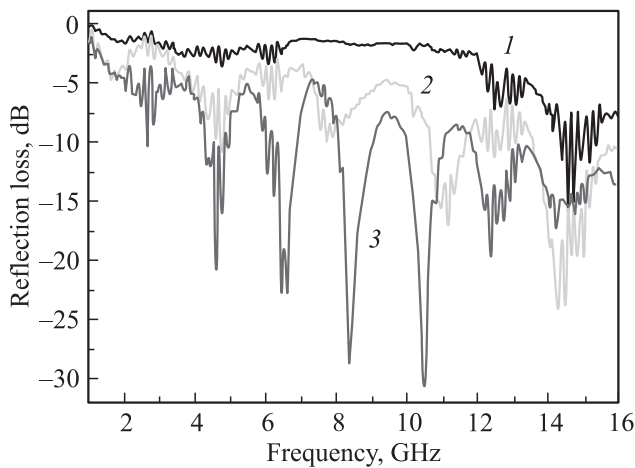


Рис. 6. Потери на отражение магнитной гибридной микросферы $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ при различных значениях толщины, мм: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5.

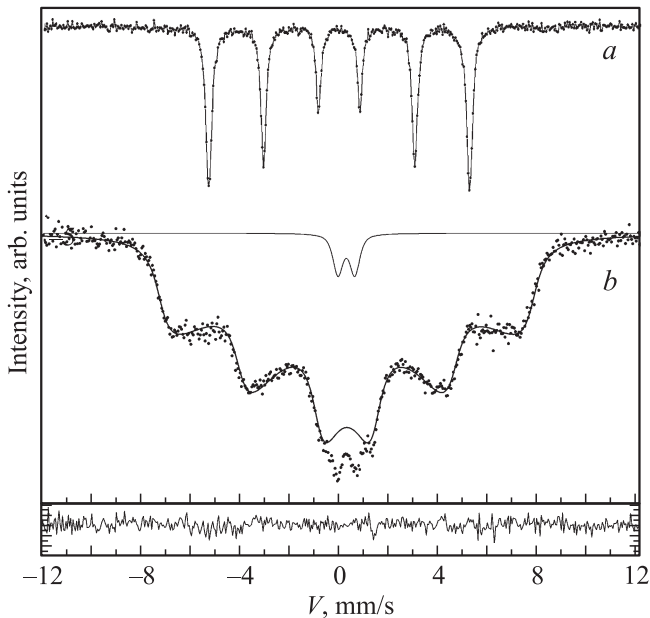


Рис. 7. Мессбауэровские спектры *a* — калибровочного образца $\alpha\text{-Fe}$, *b* — магнитной гибридной микросферы $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, полученные при комнатной температуре. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошная линия — результат математической обработки с помощью программы [18].

частот от 13 до 16 GHz. Это означает, что в данном диапазоне частот 90% электромагнитного излучения поглощается микросферами $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. По сравнению с $\text{FePc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [20], отличие ПО микросферами $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ в более широком диапазоне частот можно отнести к особой структуре ТЗБ, имеющей большую размерность цианогруппы. Кроме того, в области частот 2.5, 4.5, 6.5, 8.5, 10.5 и 12.5 GHz, наблюдается эффективное поглощение микроволн ($\text{RL} < -20 \text{ dB}$) в МГМ $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ и распределяется в областях, соответствующих максимальной потери отражения, равной 31 dB. Согласно

данным работы [30], оптимальное поглощение радиоизлучения происходит, когда сохраняется баланс между магнитными и диэлектрическими потерями. На рис. 5 и 6 видно, что оптимальное значение ПО хорошо согласуется с линиями магнитных и диэлектрических потерь, то есть, оптимальная величина ПО получается при совпадении диэлектрических и магнитных резонансов в МГМ $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [21]. Кроме того, линии поглощения наблюдаются в том же частотном диапазоне, что и относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости МГМ, причем по величинам они похожи, а их изменения очень малы. Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что гибридные магнитные микросферы $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ могут быть идеальными поглотителями СВЧ-излучения.

На рис. 7 показан пример мессбауэровского спектра полученных МГМ $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. При комнатной температуре мессбауэровские спектры имеют сложную структуру. Такая форма мессбауэровских спектров характерна для атомов железа в суперпарамагнитном состоянии магнитных наночастиц [31,32]. Необходимо отметить, что такой вид мессбауэровских спектров указывает на релаксационные процессы в МГМ $\text{TЗБ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ при комнатной температуре. Анализ экспериментальных мессбауэровских спектров, определение значений параметров сверхтонких взаимодействий и релаксационных свойств были проведены в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации при помощи программ SpectrRelax [18]. Как следует из данных математической обработки спектров в области комнатной температуры наилучшее совпадение модельных и экспериментальных спектров наблюдается при описании двумя фазами: парамагнитной и магнитоупорядоченной. Отношение интенсивностей этих двух состояний примесных ионов железа получалось равным $98 : 2 (\pm 0.5)$. Для описания наблюдаемых мессбауэровских спектров была использована многоуровневая релаксационная модель [32,18], основанная на квантово-механическом описании однородно намагниченной частицы с плотностью энергии магнитной анизотропии

$$E = -KV \cos^2 \theta, \quad (1)$$

где K — константа магнитной анизотропии, V — объем частицы, $E_{an} = KV$ — энергия магнитной анизотропии, $\cos \theta = S_z/S$, θ — угол между осью легчайшего намагничивания Z и направлением намагниченности M . Переходы между $(2S + 1)$ случайными состояниями проекциями спина $m = -S, -S + 1, \dots, S$ обусловлены поперечными компонентами случайного магнитного поля. Наряду со сверхтонкими параметрами спектра (химического сдвига мессбауэровской линии δ , квадрупольного смещения ϵ и сверхтонкого магнитного поля H_n) использовались параметры релаксационной модели $R = \exp(-KV/kT)$, где R — частота релаксации, k — константа Больцмана. Был проведен анализ серии из 3 мессбауэровских спектров поглощения образца

МГ, измеренных при комнатной температуре, в рамках описанной выше модели и метода наименьших квадратов [18]. В процедуре минимизации функционала χ^2 варьировались параметры сдвига мессбауэровской линии δ , квадрупольных смещений ϵ и сверхтонких магнитных полей (СТМП) H , а также варьировались параметры средней энергии анизотропии E_{an} и частоты релаксации R [18]. Как видно на рис. 7 спектры удовлетворительно описываются в рамках данной модели. Результаты анализа спектров показали, что для парамагнитной компоненты сдвиг мессбауэровской линии δ составляет 0.308 mm/s, квадрупольное смещение $\delta = 0.339$ mm/s. Для магнитной компоненты получены следующие величины $\delta = 0.325$ mm/s, $\epsilon = -0.007$ mm/s, СТМП H составляет 464.01 кОе. Энергия анизотропии R_{an} равна 61.75, а частота релаксации равна $\ln R = 13.5$???. Это значение частоты релаксации указывает на то, что в исследуемых микросферах ТЗБ/ Fe_3O_4 имеет место процесс медленной релаксации [31,33].

4. Заключение

Таким образом, с использованием простого метода гидротермической кристаллизации синтезирован новый тип функциональных материалов в виде магнитных гибридных микросфер (МГМ) ТЗБ/ Fe_3O_4 . Результаты исследований показали, что синтезированные МГМ имеют ряд преимуществ по сравнению с известными в литературе. Так, данные SEM, FTIR и XRD свидетельствуют о том, что размеры полученных частиц меньше известных и более однородны. Результаты исследований магнитных гибридных микросфер ТЗБ/ Fe_3O_4 , методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре показали, что имеет место суперпарамагнитная релаксация. Получена информация о сверхтонких параметрах и релаксационных свойствах ядер ^{57}Fe в двух типах наноразмерных областей в МГМ ТЗБ/ Fe_3O_4 . Частота релаксации составляет при комнатной температуре $\ln R = 26.0$???. Значение намагниченности насыщения МГМ ТЗБ/ Fe_3O_4 составляет 49.64 emu \cdot g $^{-1}$. Диэлектрические потери МГМ ТЗБ/ Fe_3O_4 очень малы на низких частотах. Эффективное значение потерь на отражение RL — 31 dB, можно получить в широком диапазоне частот СВЧ излучения, а именно, от 2 до 16 GHz, что указывает на широкий спектр поглощающих свойств МГМ ТЗБ/ Fe_3O_4 . Таким образом, синтезированные МГМ ТЗБ/ Fe_3O_4 весьма перспективны как функциональные материалы для различных применений, особенно в области микроволнового поглощения.

Список литературы

[1] J. Zhang, D.M. Yu, A. Lv, Y.C. Xie, G.H. Hu, H.G. Liang, C. Min. *Polymer Eng. Sci.* **21**, 215 (2010).
 [2] Shihua Dong, Mingzhen Xu, Junji Wei, Xulin Yang, Xiaobo Liu. *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 15 (2014).

[3] C.S. Lu, Y.W. Mai. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 088303 (2005).
 [4] J.W. Gilman, C.L. Jackson., A.B. Morgan, R. Harris. *Chem. Mater.* **12**, 1866 (2000).
 [5] Jung Kwon Oha, Jong Myung Park. *Prog. Polymer Sci.* **36**, 168 (2011).
 [6] А.С. Камзин. *ФТТ* **58**, 3, 519 (2016).
 [7] F. Caruso, M. Spasova, A. Sucha, M. Giersig, R.A. Caruso. *Chem. Mater.* **13**, 109 (2001).
 [8] S.L. Lu, J. Forcada. *J. Polymer Sci. A* **44**, 4187 (2006).
 [9] D. Horak. *J. Polymer Sci. A* **39**, 3707 (2001).
 [10] T.M. Cocker, C.J. Fee, R.A. Evans. *Biotechnol. Bioeng.* **53**, 79 (1997).
 [11] H. Lin, Y. Watanabe, M. Kimura, K. Hanabusa, H. Shirai. *J. Appl. Polymer Sci.* **87**, 1239 (2003).
 [12] K. Jia, R. Zhao, J.C. Zhong, X.B. Liu. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 2167 (2010).
 [13] R. Zhao, K. Jia, J.J. Wei, J.X. Pu, X.B. Liu. *Mater. Lett.* **64**, 457 (2010).
 [14] Z.K. Hong, P.B. Zhang, A.X. Liu. *J. Biomed. Mater. Res.* **81A**, 515 (2007).
 [15] [13]X.Y. Qiu, Z.K. Hong, J.L. Hu, L. Chen, X.S. Chen, X.B. Jing. *Biomacromol.* **6**, 1193 (2005).
 [16] M.Z. Xu, F.B. Meng, R. Zhao, Y.Q. Zhan, Y.J. Lei, X.B. Liu. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2174 (2011).
 [17] J.Y. Zhan, G.F. Tian, L.Z. Jiang, Z.P. Wu, D.Z. Wu, X.P. Yang. *Thin Solid Films* **516**, 6315 (2008).
 [18] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.*, **1489**, 178 (2012).
 [19] J. Wang, Q. Chen, C. Zeng, B. Hou. *Adv. Mater.* **16**, 137 (2004).
 [20] F.B. Meng, R. Zhao, Y.Q. Zhan, Y.J. Lei, J.C. Zhong, X.B. Liu. *Mater. Lett.* **65**, 264 (2011).
 [21] J.J. Wei, R. Zhao, X.B. Liu. *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 3323 (2012).
 [22] K.J. Song, T. Pan, Q. Xue. *Microwave Opt. Technol. Lett.* **54**, 1132 (2012).
 [23] J.J. Wei, Y.Q. Zhan, X.L. Yang, F.B. Meng, Z. Ma, R. Zhao, J.C. Zhong, J.D. Zhang. *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**, 3210 (2011).
 [24] P. Lampen-Kelley, A.S. Kamzin, K.E. Romachevsky, D.T.M. Hue, H.D. Chinh, H. Srikanth, M.H. Phan. *J. Alloys Comp.* **636**, 323 (2015).
 [25] А.С. Камзин, P. Lampen-Kelley, M.H. Phan. *ФТТ* **58**, 4, 767 (2016).
 [26] J.L. Wallace. *IEEE Trans. Magn.* **29**, 61 (1993).
 [27] Y. Natio, K. Suetake. *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **19**, 65 (1971).
 [28] S. Sugimoto, K. Haga, T. Kagotani, K. Inomata. *J. Magn. Magn. Mater.*, **290–291**, 1188 (2005).
 [29] E. Michielssen, J. Sajer, S. Ranjithan, R. Mittra. *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **41**, 1024 (1993).
 [30] X.L. Shi, M.S. Cao, J. Yuan, Q.L. Zhao, Y.Q. Kang, X.Y. Fang, Y.J. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 183 118 (2008).
 [31] М.А. Чуев, В.М. Черепанов, М.А. Поликарпов. *Письма в ЖЭТФ* **92**, 21 (2010).
 [32] D.H. Jones, K.K.P. Srivastava. *Phys. Rev. B* **34**, 7542 (1986).
 [33] F. Bodkert, S. Morup, C.A. Oxborrow, S. Linderoth, M.B. Madsen, J.W. Niemansverdriet. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6555 (1992).