

05,12

Магнитные свойства нанокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

© Н.А. Ломанова¹, М.В. Томкович¹, А.В. Осипов², В.В. Панчук^{3,4}, В.Г. Семенов^{3,4},
И.В. Плешаков¹, М.П. Волков¹, В.В. Гусаров¹

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

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: natus@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2019 г.

В окончательной редакции 8 июля 2019 г.

Принята к публикации 15 июля 2019 г.

Глицин-нитратным горением синтезированы нанокристаллические магнитоупорядоченные материалы на основе ортоферрита висмута, допированного кальцием. Характеризация образцов методами рентгеновской дифрактометрии, гелиевой пикнометрии, методом ВЕТ, сканирующей электронной микроскопии и элементного энергодисперсионного микроанализа, показала, что они изоструктурны ортоферриту висмута и имеют средний размер кристаллитов около 40 нм, образующих частицы со средним размером 0.3 мкм. Исследования магнитных характеристик (мёсбауэровская спектроскопия и магнитометрия) продемонстрировали существенное отличие их магнитных свойств от свойств чистого ортоферрита висмута. Было установлено, что образцы содержат нанокристаллы с измененными магнитными параметрами и небольшую мелкодисперсную фракцию других фаз, обладающих магнитным порядком.

Ключевые слова: перовскиты, ортоферрит висмута, нанокристаллы, магнитные свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48585.549

1. Введение

Нанокристаллические мультиферроики на основе ортоферрита висмута (BiFeO_3) являются перспективными материалами магнитоэлектроники [1–5]. Существование электрического ($T_C = 1083 \text{ K}$) и магнитного ($T_N = 643 \text{ K}$) порядков в чистом BiFeO_3 открывает возможности их применения при температурах выше комнатной [4].

Как известно, объемный ортоферрит висмута имеет несоизмеримую параметрам кристаллической решетки спин-модулированную структуру циклоидного типа. В нанокристаллах, сравнимых по размеру с ее периодом (62–64 нм [6]), а также в тонких пленках с толщиной менее 500 нм [7] циклоидная структура подавлена, и реализуется антиферромагнитное упорядочение G -типа со слабым ферромагнетизмом [8,9]. Эффект искажения циклоиды может возникать и при различных видах изоморфного замещения в структуре BiFeO_3 [10–25]. В ряде исследований указывается на изменение магнитных характеристик ортоферрита висмута, допированного в позиции висмута ионами щелочноземельных металлов [17–28]. Структурные особенности и физические свойства твердых растворов с кальцием $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ рассмотрены в работах [18–28]. В работах [3,21,22] показано, что изменение угла связей $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$, влияет на

перераспределение ионов железа, приводящее к появлению ненулевой намагниченности в объемных образцах. Особый интерес вызывает вопрос о том, как преобразуются магнитные характеристики фаз $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в нанокристаллах.

Известно, что одним из наиболее эффективных методов синтеза нанокристаллических ортоферритов является метод растворного горения [26,29–39], позволяющий при достаточно высокой температуре ($\sim 300\text{--}1500^\circ\text{C}$ в зоне горения [31]) получать кристаллы малого размера, сравнимого с периодом циклоиды, поскольку быстрое протекание реакции резко ограничивает их рост.

Целью настоящей работы было исследование магнитных характеристик нанокристаллических материалов на основе ортоферрита висмута, допированного кальцием, полученных в условиях глицин-нитратного горения.

2. Синтез и характеристика образцов

Образцы состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.56, 0.85$) были синтезированы глицин-нитратным горением по методике, описанной в [35]. В качестве исходных реагентов были использованы нитрат висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), нитрат железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и глицин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Количество молей глицина и нитрат-ионов задавалось в со-

ответствии со стехиометрией реакции горения глицина так, чтобы их отношение составляло 0.6. Продукты горения, представляющие собой мелкодисперсные порошки бурого цвета, последовательно обжигались при температурах 350°C и 550°C с выдержкой 1 h при каждой температуре.

Микроструктура и элементный и состав образцов определялись методами сканирующей электронной микроскопии и элементного энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX).

Величина удельной поверхности SBET порошков устанавливалась методом BET путем измерения изотерм адсорбции азота при 77 K (система ASAP 2020 Micromeritics).

Пикнометрическая плотность $\rho_{\text{расп}}$ образцов определялась методом гелиевой пикнометрии (Ultra Русно-

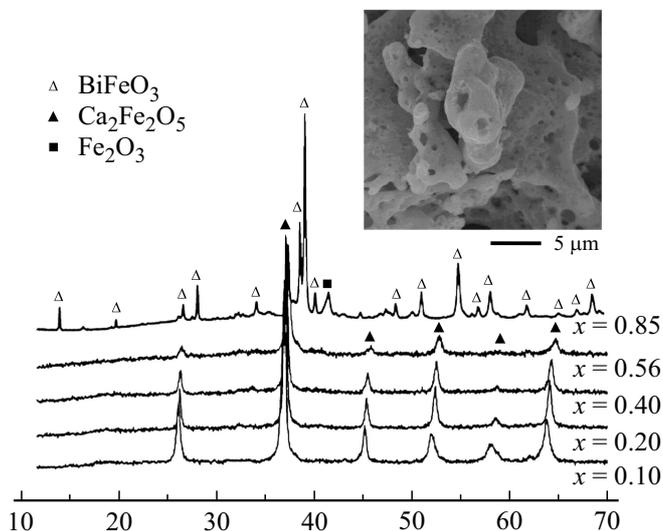


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов. На вкладке SEM-изображение образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $x = 0.4$.

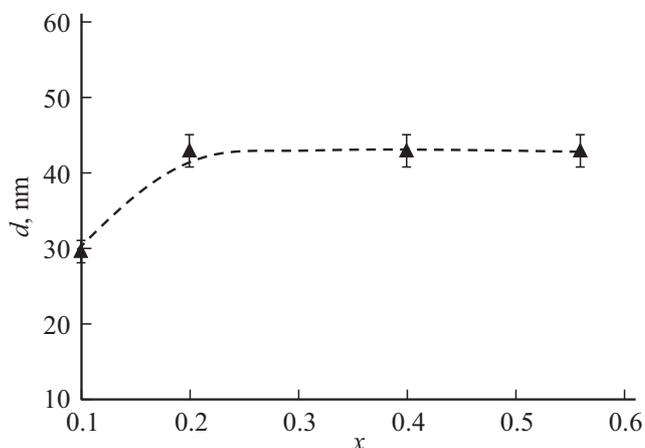


Рис. 2. Размер кристаллитов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

Таблица 1. Характеристики образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Состав	x	$V/Z, \text{\AA}^3$	$\rho_{\text{хрд}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{расп}}, \text{g/cm}^3$
$\text{Bi}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3.0}$	$x = 0.1$	61.2	8.0	7.8
$\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$	$x = 0.2$	60.4	7.6	7.2
$\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$	$x = 0.4$	59.8	6.8	6.5
$\text{Bi}_{0.44}\text{Ca}_{0.56}\text{FeO}_{2.7}$	$x = 0.56$	58.7	6.1	5.8

meter 1000, Quanta Chrome). По данным о величинах SBET и $\rho_{\text{расп}}$ рассчитано, что средний размер частиц в образцах $D = 0.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$.

Фазовый состав был установлен по данным рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр XRD-7000 Shimadzu, $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Размер кристаллитов определялся по ширине дифракционных пиков (по формуле Шеррера).

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов после финальной термообработки при 550°C. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, основным продуктом в образцах с $x = 0.0-0.56$ является перовскитоподобная фаза на основе BiFeO_3 (PDF# 14-181). При $x = 0.85$ формируется фаза типа браунмиллерита, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (PDF# 2-937), а также небольшое количество $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF# 1-1053). Поскольку данный образец является многофазным, его физические характеристики далее не исследовались. Типичная морфология порошков, представляющих собой пористые агрегаты, иллюстрируется вкладкой к рис. 1. По данным рентгеновской дифрактометрии определены параметры гексагональной элементарной ячейки.

Данные о составе, объеме формульной единицы (V/Z) и плотности образцов приведены в табл. 1. Монотонное уменьшение отношения V/Z связано с увеличением степени изоморфного замещения иона Bi^{3+} (1.17 \AA [40]) на ион меньшего радиуса Ca^{2+} (1.12 \AA [40]), а также с возможным образованием кислородных вакансий при изоморфном замещении. Пористость образцов, оцененная по значениям рентгеновской и пикнометрической плотности, составляет порядка 10%.

На рис. 2 показана зависимость среднего размера кристаллитов d в образцах от содержания кальция (x). Величина d составляет 30–50 nm.

3. Методы магнитных исследований

Мёссбауэровское исследование образцов было выполнено на спектрометре WISSEL в геометрии на поглощение при комнатной температуре (источник — ^{57}Co в матрице родия, величины изомерных сдвигов IS приводятся относительно IS $\alpha\text{-Fe}$).

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре системы PPMS (Quantum Design). Изучались температурные и полевые зависимости удельной

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров образцов

x	Компонент	Изомерный сдвиг $IS \pm 0.02$ (mm/s)	Квадрупольное расщепление $QS \pm 0.03$ (mm/s)	Эффективное магнитное поле $H_{\text{eff}} \pm 0.3$ (Т)	Отношение интегральных интенсивностей A (%)
0.1	Sextet1	0.39	-0.004	49.8	58
	Sextet2	0.38	-0.001	48.3	42
0.2	Doublet1	0.25	1.04	—	6.7
	Doublet2	0.37	0.49	—	5.5
	Sextet1	0.40	-0.01	49.4	30
	Sextet2	0.40	0.02	47.8	20
	Sextet3	0.37	0.16	51.2	25
	Sextet4	0.60	0.02	43.8	8
	Sextet5	-0.00	0.00	33.2	5
0.4	Doublet1	0.28	1.05	—	12
	Doublet2	0.31	0.53	—	5
	Sextet1	0.38	0.03	49.6	44
	Sextet2	0.36	0.04	47.8	25
	Sextet3	0.37	-0.23	43.7	14
0.56	Doublet1	0.29	1.05	—	11
	Doublet2	0.28	0.65	—	12
	Sextet1	0.43	0.04	49.1	23
	Sextet2	0.41	-0.18	48.6	22
	Sextet3	0.18	0.62	43.3	20
	Sextet4	0.32	-0.30	51.4	7
	Sextet5	0.12	0.00	33.1	6

намагниченности M при постоянном поле $H = 100$ Ое в режимах field cooling и zero field cooling (FC/ZFC).

4. Результаты магнитных исследований

4.1. Мёссбауэровская спектроскопия

Анализ состояния ионов железа в образцах и возможного различия их локальных окружений проводился методом мёссбауэровской спектроскопии. Полученные спектры описываются секстетом, указывающим на существование основной части вещества в магнитоупорядоченном состоянии (см. рис. 3, табл. 2). На спектрах образцов с $x > 0.1$ также можно выделить дублет, показывающий, что определенная доля вещества может находиться в суперпарамагнитном состоянии. Параметры дублетов согласуются с приведенными в [41] для суперпарамагнитных частиц BiFeO_3 . При этом, доля дублета на спектрах увеличивается при увеличении x .

Согласно параметрам мёссбауэровских спектров, ионы железа в образцах с $x > 0.1$ имеют различия в локальном окружении. Фаза на основе BiFeO_3 присутствует во всех образцах и можно выделить секстеты, характеризующие две различные структурно-неэквивалентные позиции ионов железа ($H_{\text{eff}} \sim 48; 49$ Т). Кроме нее, по-видимому, фиксируется фаза типа браунмиллерита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [42], ионы железа в которой

занимают октаэдрические ($H_{\text{eff}} \sim 51$ Т) и тетраэдрические ($H_{\text{eff}} \sim 43$ Т) позиции. В образцах с $x = 0.2$ и 0.56 наблюдается небольшое количество металлического $\alpha\text{-Fe}$ ($H_{\text{eff}} \sim 33$ Т), которое восстановилось в процессе горения. Можно видеть, что при $x = 0.2$ и 0.56 в образцах присутствует максимальное количество ионов железа с различным локальным окружением.

Различные магнитные состояния, обнаруженные в полученных наночастицах, могут свидетельствовать о локализации части ионов железа с различным локальным окружением на поверхности кристаллитов. Согласно величинам изомерного сдвига (табл. 2), железо во всех положениях находится в состоянии Fe^{3+} , т.е. компенсация заряда в фазах $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при всех значениях x происходит за счет образования вакансий в кислородной подрешетке.

4.2. Магнитометрия

Примеры типичных кривых намагничивания образцов приведены на рис. 4. Как при температуре, близкой к гелиевой ($T = 10$ К), так и при значительно превышающей комнатную ($T = 400$ К) в эксперименте регистрируются петли гистерезиса, что указывает на существование магнитного порядка в достаточно широком температурном интервале. Для сравнения на вставках к рисункам показаны зависимости $M(H)$ синтезированного при тех же условиях чистого ортоферрита висмута (BiFeO_3) [34].

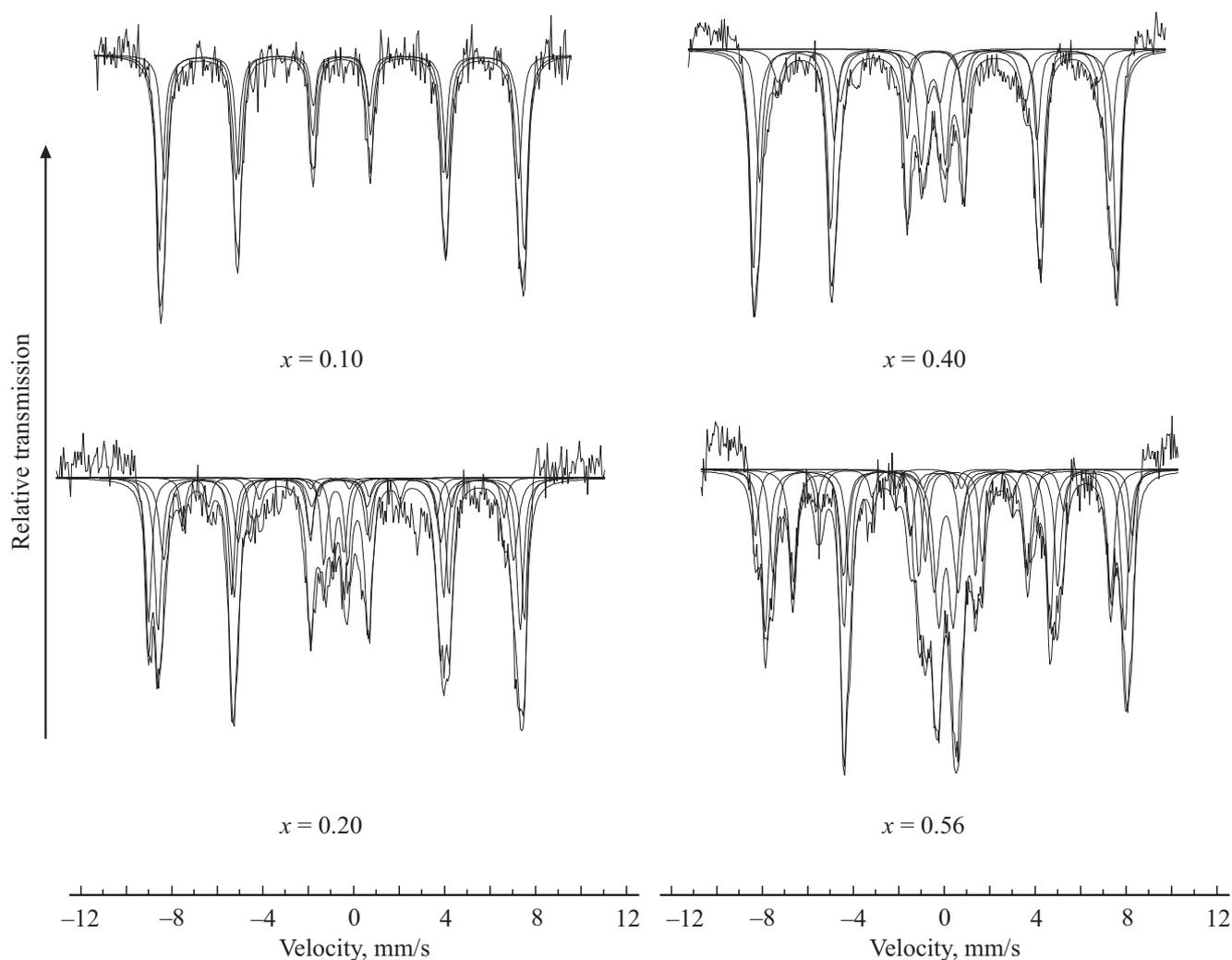


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

По сравнению с твердыми растворами $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ намагненность BiFeO_3 мала и даже при высоких полях полученная для него кривая $M(H)$ не достигает насыщения, а различие значений намагненности при одинаковых H у чистого BiFeO_3 и твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в среднем составляет полтора порядка. Известно [1,2], что искажение циклоидной магнитной структуры ортоферрита висмута, и, соответственно, появление отличной от нуля намагненности может происходить либо в очень сильном магнитном поле, либо, как уже говорилось выше, в нанокристаллах с размерами, сопоставимыми с периодом спиновой циклоиды, а также в твердых растворах. Очевидно, что только размерного фактора недостаточно для того, чтобы обеспечить наблюдавшееся нами различие намагненностей при умеренных H , то есть следует предположить, что замещение висмута кальцием, вероятнее всего, приводит к разрушению спиновой циклоиды. Это соответствует литературным данным, относящимся к твердым растворам на основе BiFeO_3 [1,2,11,12,17–20].

С использованием функции Бриллюэна, т.е. в предположении, что образцы парамагнитны, была вычислена предельно достижимая величина намагненности $M_{\max} \approx 95 \text{ emu/g}$. При этом учитывалась концентрация магнитных ионов Fe^{3+} , а также то, что они находятся в высокоспиновом состоянии с полностью замороженным орбитальным моментом, имея значение полного момента $J = 5/2$. Оказалось, что для любых x величина M_{\max} по меньшей мере на порядок превышает значение намагненности насыщения M_s , оцененное по кривым $M(H)$. Как показывают рис. 4, функция $M(H)$ доходит до полного насыщения не всегда, однако можно утверждать, что даже при $x = 0.2, 0.56$ и $T = 10 \text{ K}$ в полях $H \approx 10\text{--}15 \text{ kOe}$ она приближается к своему максимальному значению. Это может означать, что тип магнитного порядка, установившийся в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, близок к ферромагнитному, или же, в случае частичного сохранения упорядочения в виде циклоиды, образованной вектором слабого ферромагнетизма, то, что ее характерный размер становится

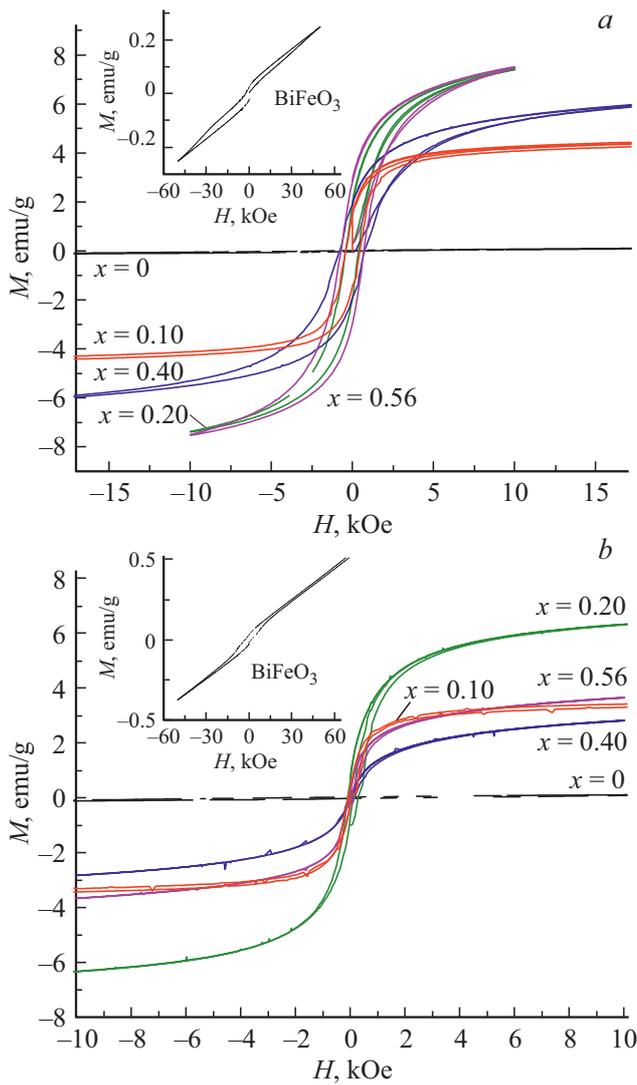


Рис. 4. Кривые намагничивания образцов, измеренные при 10 К (а) и 400 К (b). На вставке: кривая намагничивания ортоферрита висмута.

существенно больше d . Последнее фактически означает неоднородное распределение намагниченности по объему кристаллита.

Характерные значения критического радиуса однодоменности магнитоупорядоченных оксидов составляют несколько десятков нанометров, т.е. при среднем размере кристаллитов $d \sim 40$ nm (рис. 2) они оказываются близки к указанной границе. Однако следует отметить относительно небольшую намагниченность исследуемого материала, приводящую к увеличению критического радиуса [43], а также то, что размер магнитного ядра в нанокристаллах, как правило, меньше d из-за наличия поверхностной фазы. Далее будем полагать, что кристаллиты являются однодоменными, а процесс их намагничивания представляет собой вращение моментов, определяющееся приложенным полем и магнитной анизотропией. Гистерезис должен наблюдаться в том

случае, если эксперимент проводится ниже блокинг-температуры и, поскольку во всех исследованных образцах он присутствует даже при $T = 400$ К, система во всем исследованном температурном диапазоне должна рассматриваться как заблокированная. Таким образом, вклад мелкодисперсной фракции, которая методом мёссбауэровской спектроскопии была идентифицирована как суперпарамагнитная, незначителен, и формирование статического магнитного отклика определяется более крупными кристаллитами.

Зависимости параметров, описывающих петлю гистерезиса (остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы H_c) от x приведены на рис. 5. Можно видеть, что при обеих температурах (10 К и 400 К) они не носят регулярного характера, что, по-видимому, объясняется присутствием примеси других магнитных фаз. При этом, у образцов, содержащих, по данным мессбауэровской спектроскопии, небольшие количества α -Fe, величина M_r повышена, причем в составе с $x = 0.56$ она максимальна. То же обстоятельство определяет и значительный разброс значений M_s (рис. 4).

Остаточная намагниченность M_r при $T = 10$ К для разных образцов составляет от 20 до 40% величины M_s . Это достаточно близко к максимальному значению $M_r = M_s/2$, достигающемуся в магнитных наноструктурах при нулевой температуре [44], и подтверждает предположение о том, что образцы, с точки зрения

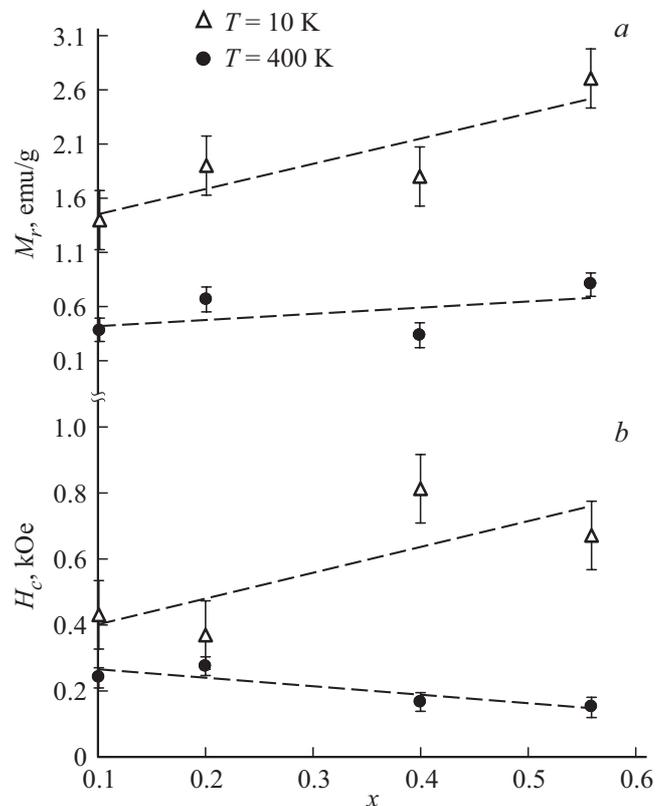


Рис. 5. Параметры петли гистерезиса в зависимости от x : а — $M_r(x)$, б — $H_c(x)$.

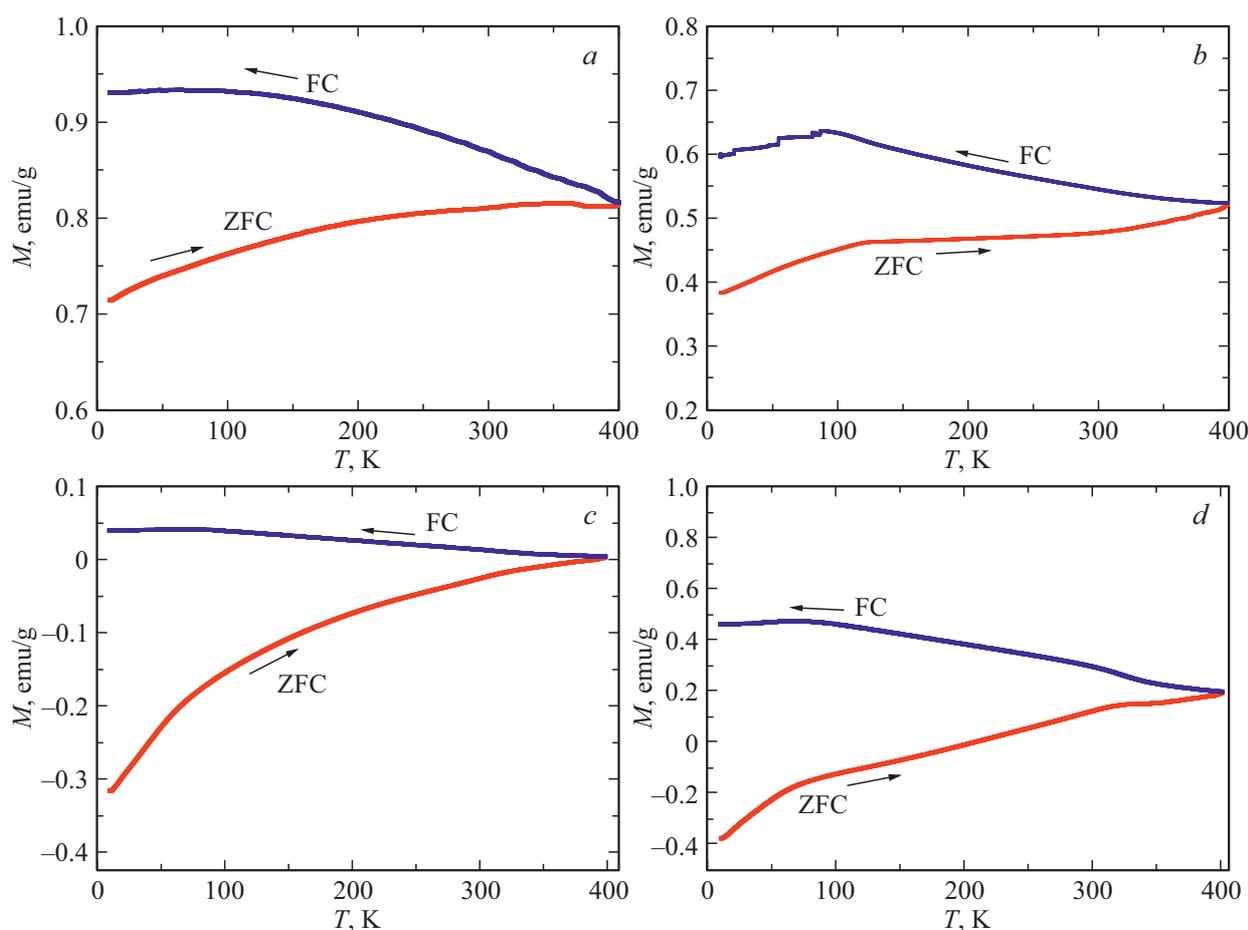


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности образцов при охлаждении в магнитном поле и без поля ($H = 100$ Ое): *a* — $x = 0.1$; *b* — $x = 0.2$; *c* — $x = 0.4$; *d* — $x = 0.56$.

статических магнитных измерений, представляют собой систему изолированных однодоменных кристаллитов („собранных“ в более крупные частицы).

На рис. 6 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$. Можно видеть, что кривые $M(T)$, измеренные при малом поле H в образцах в режимах FC/ZFC имеют характерное для гранулярных объектов расхождение [44]. Оно начинается при температуре выше комнатной, причем однозначное определение максимумов на ZFC-зависимостях затруднено: в целом они могут рассматриваться, как спадающие, что является признаком заблокированного состояния, хотя на некоторых из них есть слабо выраженные подъемы (рис. 6, *b, d*), вероятно, отражающие наличие примесей. Отметим, что начало расхождения зафиксировано в той точке, где регистрируется хорошо выраженная петля гистерезиса, то есть наступление суперпарамагнитного поведения большей части вещества должно быть отнесено к температурам $T > 400$ К. Поскольку это реализуется при достаточно малых размерах кристаллитов, следует предположить, что они обладают большой магнитной анизотропией. Возрастание магнитной анизотропии при нанокристаллическом состоянии вещества — распро-

странное явление, которое обычно связывают с рядом факторов, в частности, с поверхностными эффектами. В нашем случае они, несомненно, должны играть важную роль. Кроме того, известно (см., например, [11]), что даже небольшая степень допирования объемного ортоферрита висмута кальцием преобразовывает его магнитные характеристики так, что это изменение можно связать с ростом анизотропии. Вполне вероятно, что и в рассматриваемом случае происходит увеличение внутренней магнитокристаллической анизотропии материала. В качестве возможных дополнительных источников ее увеличения можно указать также на влияние анизотропии формы (при сильном отличии формы кристаллитов от сферической) и на упругий вклад при объединении кристаллитов в крупные частицы.

5. Заключение

Методом глицин-нитратного горения синтезированы твердые растворы на основе ортоферрита висмута с частичным замещением висмута на кальций. Характеризация образцов с различными параметрами замещения подтвердила их изоструктурность соединению BiFeO_3 , а

также показала, что они содержат частицы со средним размером $0.3 \mu\text{m}$, состоящие из кристаллитов, средний размер которых составляет 40 nm . Наличие магнитного порядка было установлено методами мессбауровской спектроскопии и магнитометрии. Показано, что при всех параметрах замещения ($0.1 < x < 0.56$) магнитные свойства полученных веществ сильно отличаются от свойств чистого ортоферрита висмута, что указывает на разрушение или сильное искажение спиновой циклоиды. Кроме того, обнаружено, что полученные вещества обладают большой магнитной анизотропией. С практической точки зрения это важно при создании сред для магнитной записи информации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Р. Акбашев, А.Р. Кауль. Успехи химии **80**, 12, 1211 (2011).
- [2] Jiagang Wu, Zhen Fan, Dingquan Xiao, Jianguo Zhu, John Wang. *Progr. Mater. Sci.* **84**, 335 (2016).
- [3] Chan-Ho Yang, Daisuke Kan, Ichiro Takeuchi, Valanoor Nagarajan, Jan Seidel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 15953 (2012).
- [4] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [5] T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, G. Tutuncu, J.L. Jones, J.E. Daniels, D. Damjanovic. *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1993 (2014).
- [6] P. Fisher, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. *J. Phys. C* **13**, 1931 (1980).
- [7] F. Bai, J. Wang, M. Wutting, J.F. Li, N. Wang, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, L.E. Cross, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 511 (2005).
- [8] И.Е. Дзялошинский. *ЖЭТФ* **32**, 1547 (1957).
- [9] Т. Мориya. *Phys. Rev. B* **120**, 91 (1960).
- [10] W. Mao, Q. Yao, Y. Fan, Y. Wang, X. Wang, Y. Pu, X. Li. *J. Alloys Compd.* **784**, 117 (2019).
- [11] N. Zhang, J. Su, Z.Y. Liu, Z.M. Fu, X.W. Wang, G.L. Song, F.G. Chang. *J. Appl. Phys.* **115**, 133912 (2014).
- [12] A. Anwar, M.A. Basith, S. Choudhury. *Mater. Res. Bull.* **111**, 93 (2019).
- [13] D.V. Karpinsky, M.V. Silibin, A.V. Trukhanov, A.L. Zhaludkevich, T. Maniecki, W. Maniukiewicz, V. Sikolenko, J.A. Paixão, V.A. Khomchenko. *J. Phys. Chem. Solids* **126**, 164 (2019).
- [14] J. Zhang, Y.-J. Wu, X.-J. Chen. *J. Magn. Magn. Mater.* **382**, 1 (2015).
- [15] T. Wang, Q. Ma, S.-H. Song. *J. Magn. Magn. Mater.* **465**, 375 (2018).
- [16] Т.Р. Арсланов, С.Н. Каллаев, Л.А. Резниченко. *Письма в ЖЭТФ* **107**, 8, 499 (2018).
- [17] H. Maleki, S. Zare, R. Fathi. *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 8, 2539 (2018).
- [18] V.A. Khomchenko, D.V. Karpinsky, J.A. Paixão. *J. Mater. Chem. C* **5**, 14, 3623 (2017).
- [19] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, V.I. Torgashev, K.A. Googlev, S.P. Kubrin, V.G. Trotsenko, A.A. Bush, A.V. Nikolskii. *J. Alloys Compd.* **664**, 392 (2016).
- [20] Ning Gao, Chuye Quan, Yuhui Maa, Yumin Han, Zhenli Wu, Weiwei Mao, Jian Zhang, Jianping Yang, Xing'ao Li, Wei Huang. *Physica B* **481**, 45 (2016).
- [21] G.-L. Song, J. Su, N. Zhang, F.-G. Chang. *Acta Phys. Sin.* **64**, 247502 (2015).
- [22] H.L. Deng, M. Zhang, Z. Hu, Q.F. Xie, Q. Zhong, J.Z. Wei, H. Yan. *J. Alloys Compd.* **606**, 273 (2014).
- [23] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, J.M. Vieira, L. Jian, A.L. Kholkin, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, M. Maglione. *J. Appl. Phys.* **103**, 024105 (2008).
- [24] И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, М.В. Бушинский, О. Прохненко, М. Копцевич, Р. Шимчак, Я. Пиетоса. *ЖЭТФ* **134**, 105 (2008).
- [25] V.A. Khomchenko, M. Kopcevic, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, J.M. Vieira, A.L. Kholkin. *J. Phys. D* **41**, 102 (2008).
- [26] В.С. Покатилов, А.О. Коновалова, В.В. Покатилов. *ФТТ* **56**, 667 (2014).
- [27] S.F. Mansour, N.I. Abu-Elsaad, T.A. Elmosalami. *Canad. J. Phys.* **92**, 389 (2014).
- [28] V.A. Khomchenko, J.A. Paixão. *J. Mater. Sci.* **50**, 7192 (2015).
- [29] V.A. Khomchenko, J.A. Paixão. *J. Appl. Phys.* **116**, 214105 (2014).
- [30] J. Pal, S. Kumar, L. Singh, M. Singh, A. Singh. *Mater. Res. Bull.* **102**, 36 (2018).
- [31] S.T. Aruna, A.S. Mukasyan. *Curr. Opin. Solid State M.* **12**, 44 (2008).
- [32] J.L. Ortiz-Quinonez, D. Diaz, I. Zumeta-Dube, H. Arriola-Santamaría, I. Betancourt, P. Santiago-Jacinto, N. Nava-Etzana. *Inorg. Chem.* **52**, 10306 (2013).
- [33] R. Kofenstein. *J. Alloys Compd.* **590**, 324 (2014).
- [34] N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, V.V. Sokolov, V.L. Ugolkov, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov. *J. Nanopart. Res.* **20**, 17 (2018).
- [35] Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, В.В. Соколов, В.В. Гусаров. *ЖОХ* **86**, 1605 (2016).
- [36] О.Н. Карпов, М.В. Томкович, Е.А. Тугова. *ЖОХ* **88**, 1692 (2018).
- [37] A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh. *Nanosys.: Phys., Chem., Math.* **8**, 476 (2017).
- [38] V.I. Popkov, O.V. Almjashaeva, V.N. Nevedomskiy, V.V. Sokolov, V.V. Gusarov. *Nanosys.: Phys., Chem., Math.* **6**, 866 (2015).
- [39] О.Н. Карпов, М.В. Томкович, Е.А. Тугова. *ЖОХ* **88**, 1692 (2018).
- [40] R.D. Shannon. *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [41] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong. *Nano Lett.* **7**, 766 (2007).
- [42] D. Hirabayashi, T. Yoshikawa, K. Mochizuki, K. Suzuki, Y. Sakai. *Catalysis Lett.* **110**, 155 (2006).
- [43] У.Ф. Браун. *Микромагнетизм. Наука, М.* (1979). 159 с.
- [44] Gang Xiao, S.H. Liou, A. Levy, J.N. Taylor, C.L. Chien. *Phys. Rev.* **34**, 7573 (1986).

Редактор Т.Н. Василевская