

# Свойства 3D-композитов на основе опаловых матриц и магнитных наночастиц

© С.Н. Ивичева<sup>1</sup>, Ю.Ф. Каргин<sup>1</sup>, Е.А. Овченков<sup>2</sup>, Ю.А. Кокшаров<sup>2</sup>, Г.Ю. Юрков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ivitcheva@mail.ru

3D-нанокompозиты опаловая матрица–металл получены путем взаимодействия солей и оксидов различных элементов (Ni, Co, Fe и др.), внедренные в опаловую матрицу, с изопропанолом в области сверхкритических параметров состояния спирта. По данным рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии нанокompозиты представляют собой рентгеноаморфную опаловую матрицу, в пустотах которой содержатся наночастицы Co (или  $\text{CoO}_x$ ), металлического Ni или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  со структурой магнетита различной морфологии. Размеры таких частиц не превышают диаметр пор опаловой матрицы. Проведено комплексное исследование полученных композитов методами электронного магнитного резонанса и вибрационной магнитометрии. Для всех изученных образцов при комнатной температуре характерно ферромагнитное поведение. Величины коэрцитивной силы образцов находятся в диапазоне от 150 Oe для железосодержащего до 565 Oe для кобальтсодержащего нанокompозитов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-08-00608-а).

## 1. Введение

Одной из основных задач применения нанотехнологий в материаловедении является разработка методов изготовления структурированных материалов с точно заданными размерами наночастиц. Управляя размерами и формой наноструктурированных фаз, материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики, резко отличающиеся от характеристик обычных массивных объектов.

Синтетические упорядоченные структуры из сферических глобул диоксида кремния — опаловые матрицы (ОМ) — являются своего рода трехмерным (3D) комплексом нанореакторов определенного размера для получения высокодисперсных материалов с заданными свойствами. Микрофотография ОМ показана на рис. 1. В кубической плотнейшей упаковке ОМ присутствуют тетраэдрические и октаэдрические пустоты (в гексагональной — только октаэдрические пустоты). При этом суммарный объем пустот в обоих случаях составля-

ет ~ 26% объема структуры. Радиус сфер (относительно радиуса сферических частиц, слагающих ОМ), которые можно разместить в пустотах, составляет 0.225 для тетраэдрической пустоты и 0.414 для октаэдрической.

Известны способы получения композитов состава  $\text{SiO}_2$ /металл путем введения жидких металлов в ОМ при высоких давлениях и температурах, магнетронное распыление и ультразвуковое напыление суспензий металлов в основном на планарные упорядоченные структуры [1–4].

В настоящей работе 3D-нанокompозиты на основе диэлектрической опаловой матрицы и магнитных наночастиц получали путем восстановления солей и оксидов, введенных в ОМ, спиртами в сверхкритическом (СК) состоянии. Свойства СК-флюидов при изменении температуры сильно меняются: от присущих сжатой жидкости до характерных для нагретого разреженного газа. Сочетая в себе свойства газа высокого давления (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность), СК-флюиды позволяют реализовать целый ряд процессов в массивных образцах различного размера с высокой эффективностью. Предшествующие исследования показали, что взаимодействие СК-спиртов с простыми и сложными оксидами носит восстановительный характер [5–7].

Цель работы — синтез и исследование магнитных свойств композитов на основе трехмерных ОМ и магнитных наночастиц, полученных восстановлением солей и оксидов спиртами в СК-состоянии.

## 2. Экспериментальная часть

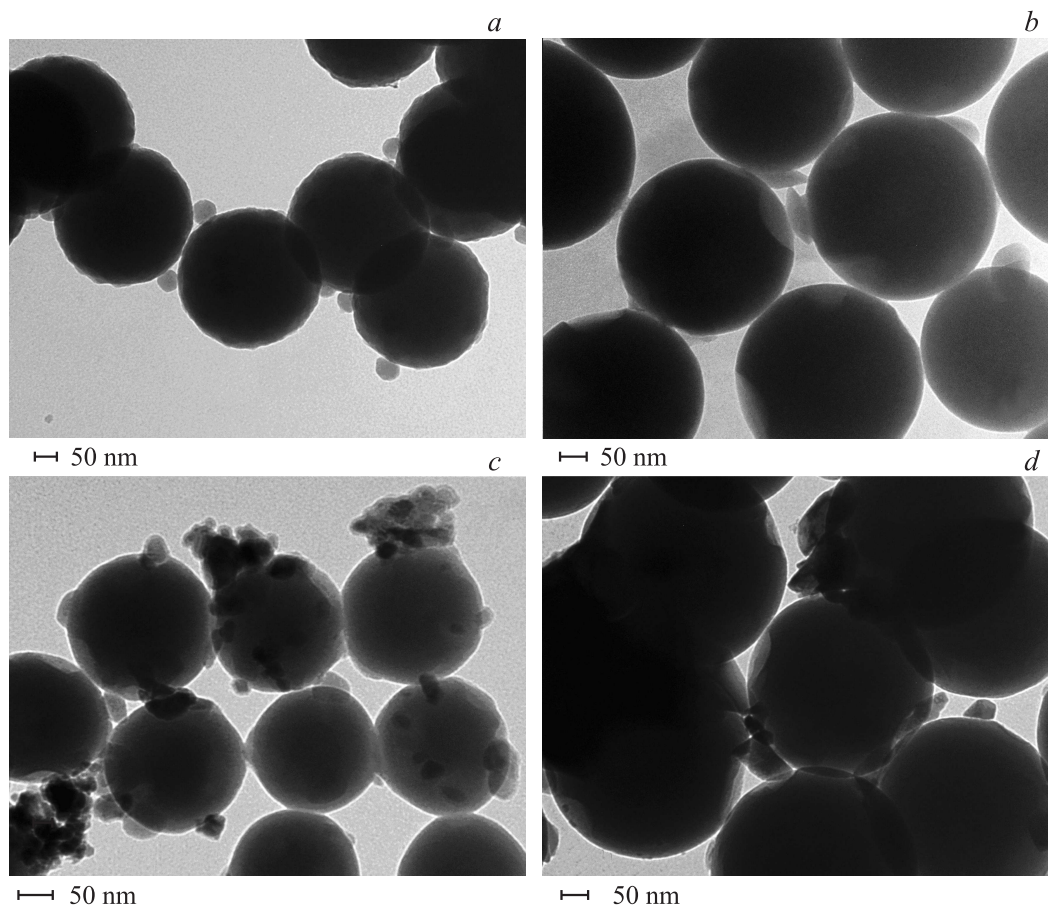
Синтетическая часть работы состояла из трех этапов.

1) Синтез монодисперсных сферических частиц кремнезема с применением методов коллоидной химии (ме-



— 1  $\mu\text{m}$

Рис. 1. СЭМ-изображение тонкого скола опаловой матрицы.



**Рис. 2.** ПЭМ-изображение исследованных нанокмпозитов. *a* — OM/Co, *b* — OM/Ni, *c, d* — OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

тода Штобера–Финка) [8]. На этой стадии особое внимание уделялось подготовке исходных компонентов и выбору условий, обеспечивающих монодисперсность, агрегативную устойчивость суспензии, однородность сфер кремнезема.

2) Получение упорядоченной структуры и упрочнение опаловидного материала с применением центрифугирования, седиментации и при создании условий, способствующих переходу гидрогеля (сырого осадка) в ксерогель (опаловую матрицу) путем последовательных низко- и высокотемпературных обработок по заданному режиму сушки и отжига.

3) Создание нанокмпозитов на основе OM и магнитных наночастиц, включающее заполнение пор OM водными или спиртовыми растворами солей (нитратов и хлоридов) Co, Ni, Fe(III) разной концентрации, термическую обработку пропитанных солями OM и восстановление продуктов термического разложения солей металлов, заполняющих межсферические пустоты OM СК-изопропанолом или этанолом. Опыты проводили при температурах 250–300°C и давлении порядка 100 атмосфер в стальных автоклавах емкостью 100 см<sup>3</sup>.

Для идентификации фазового и химического состава полученных нанокмпозитов использовали методы

рентгеновского фазового анализа (РФА, дифрактометр XRD 6000 „Shimadzu“), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и локального рентгеноспектрального анализа (электронный микроскоп LEO 1420) тонких сколов образцов в различных направлениях.

Структурные особенности и размеры металлосодержащих наночастиц, а также других продуктов неполного восстановления солей определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JOEL JEM-1011. Для этого исследуемый материал подвергали ультразвуковому диспергированию в водно-спиртовом растворе, а диспергированный порошок наносили на медную сетку, покрытую формаваром и углеродной пленкой.

Магнитные измерения проводили при комнатной температуре в полях до 5 кОе с использованием вибромагнитометра EG&G PARC модель 155.

Спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР), представляющие собой первую производную по магнитному полю сигнала микроволнового поглощения, регистрировались на спектрометре Varian E-4 при комнатной температуре. Частота СВЧ-поля составляла 9.14 GHz, мощность СВЧ 1 mW, частота модуляции 100 kHz, амплитуда модуляции 10 Ое, диапазон сканирования магнитного поля 4 кОе.

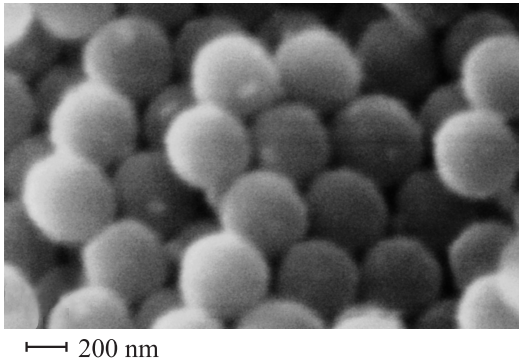


Рис. 3. СЭМ-изображение тонкого слоя трехмерного нанокompозита OM/Ni (увеличение  $\times 170\,000$ ).

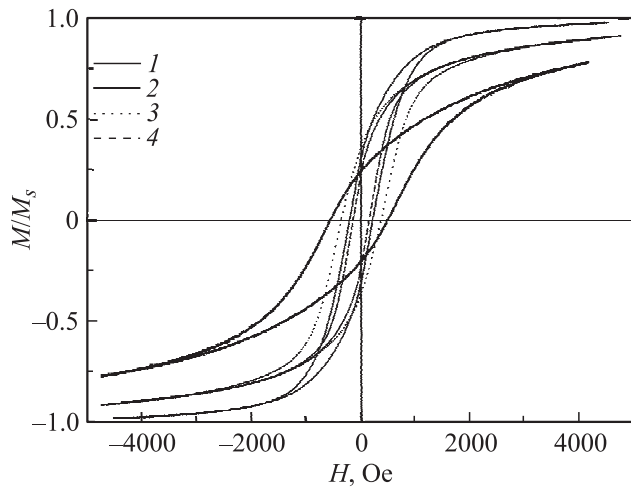


Рис. 4. Зависимости  $M(H)$  для исследованных композитов, нормированные на значения намагниченностей насыщения. 1 — OM/Ni, 2 — OM/Co, 3 — OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1, 4 — OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2.

### 3. Результаты и обсуждение

Предложенным способом получены экспериментальные образцы нанокompозитов состава OM/Co (CoO<sub>x</sub>), OM/Ni, OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с размером сферических частиц SiO<sub>2</sub> в OM от 150 до 300 nm, металлического Co до 50 nm, металлического Ni  $\sim 80$  nm и оксида железа со структурой магнетита  $\sim 10$ –50 nm разной морфологии (рис. 2).

Исследования микроструктуры образцов показали, что все магнитные частицы располагаются в порах OM и на поверхности монодисперсных сферических частиц кремнезема. СЭМ-изображение тонкого слоя трехмерного нанокompозита OM/Ni приведено на рис. 3. Расстояние между магнитными частицами определяется количеством введенной в композит магнитной фазы, совершенством структуры и диаметром частиц SiO<sub>2</sub> в OM. Образцы OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1 и OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2 различаются размером сферических частиц SiO<sub>2</sub> в OM. Для композита OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1 матрица состоит из частиц диаметром 150 nm, для OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2 — диаметром 280 nm.

Все изученные композиты демонстрируют ферромагнитное поведение с достаточно высокими значениями коэрцитивной силы. Это означает, что при комнатной температуре частицы находятся в заблокированном состоянии, что является ожидаемым для частиц размером от десятков до сотен нанометров. Для оценки магнитных моментов наночастиц экспериментальные зависимости намагничивания образцов от внешнего поля  $M(H)$  в области полей выше 4 kOe аппроксимировали высокополювым пределом функции Ланжевена следующего вида:

$$M(H) = M_s(1 - kT/m\mu_0 H), \quad (1)$$

где  $M_s$  — значение намагниченности насыщения,  $T$  — температура,  $m$  — магнитный момент частиц,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума. Полученные значения магнитного момента в единицах магнетона Бора, а также значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы для исследованных образцов приведены в таблице. На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости  $M(H)$ , нормированные на значения намагниченности насыщения.

Низкие значения удельных магнитных моментов обусловлены малыми концентрациями металлической фазы (единицы процентов) в исследованных образцах, полученных при восстановлении СК-спиртами продуктов термического разложения после однократного заполнения пустот OM 10–20 wt.% растворами солей. Максимальные значения коэрцитивной силы продемонстрировали образцы с Co, что коррелирует с высоким значением энергии магнитной анизотропии металлического кобальта. С одной стороны, anomalно низкое значение эффективного магнитного момента Co-содержащих частиц для данного композита, определенное приведенным выше способом, возможно, связано с некорректностью использования выражения (1) для выбранного диапазона полей (около 4 kOe) при наблюдаемом значении коэрцитивной силы. С другой стороны, высокое значение коэрцитивной силы и низкое значение эффективного магнитного момента частиц могут быть следствием значительного окисления частиц кобальта в данном образце. Так, по данным РФА, исходные композиты OM/соль кобальта после термообработки при 500°C на воздухе содержали оксиды кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (или CoO), а после восстановления в СК-изопропанол на дифрактограмме наряду

Значения коэрцитивной силы, эффективного магнитного момента частиц и намагниченности насыщения для нанокompозитов OM/Co, OM/Ni и OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Состав композита	$H_c$ , Oe	$m$ , $\mu_B$	$M_s$ , emu/g
OM/Co	565	5075	1.20
OM/Ni	250	19400	0.23
OM/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -1	400	10500	0.36
OM/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -2	153	9930	1.73

с рефлексами металлического кобальта присутствовали достаточно интенсивные рефлексы, которые не удалось однозначно отнести к какой-либо фазе.

Заметная разница в значениях коэрцитивных сил для двух образцов ОМ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> может быть объяснена особенностями их морфологии (используются разные ОМ). В высоких полях кривые  $M(H)$  этих двух образцов (рис. 4) практически совпадают, что формально (с точки зрения уравнения (1)) означает, что размеры магнитных частиц в данных образцах одинаковы. При этом различное поведение в слабых полях может быть следствием разного по величине магнитного взаимодействия между частицами в этих композитах. В образце ОМ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2 наблюдается агломерация наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в более крупные агрегаты. Кроме того, в данном образце существенно выше концентрация магнитной фазы, что следует из приведенных в таблице значений намагниченности насыщения. Уменьшение значения коэрцитивной силы для данного образца может быть связано с отрицательным диполь-дипольным взаимодействием магнитных частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в агрегате.

Образцы композитов с металлическими частицами Ni, согласно рис. 4, демонстрируют наивысшую скорость насыщения. Значение эффективного магнитного момента частиц, определенное с помощью выражения (1), имеет максимальную величину. Этот факт полностью согласуется с микрофотографиями (рис. 2), из которых видно, что размер частиц никеля (рис. 2, *b*) заметно больше размеров металлосодержащих частиц в других образцах.

В настоящей работе при исследовании композитов методом ЭМР получены несимметричные экспериментальные линии (рис. 5). Для их определения и интерпретации вместо эффективного резонансного поля использовали эффективный  $g$ -фактор, получаемый по формуле

$$g_{\text{eff}} = 2.0023H_e/H_{\text{res}},$$

где  $H_e$  — резонансное поле, соответствующее  $g$ -фактору свободного электрона. Для используемого спектрометра  $H_e = 3250$  Ое.

Линия образца ОМ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1 (рис. 5, *a*) имеет ширину  $\Delta H_{pp} \approx 2200$  Ое и эффективный  $g$ -фактор  $\approx 2.40$ . Для образца ОМ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2 (рис. 5, *b*) характерны меньшая ширина спектра  $\Delta H_{pp} \approx 1600$  Ое и меньший эффективный  $g$ -фактор  $\approx 2.23$ . Такое изменение ширины спектра и резонансного поля коррелирует с тенденцией наночастиц образовывать агломераты в образце, содержащем оксид железа.

Спектры ЭМР образцов композитов с наночастицами кобальта (рис. 5, *c, d*) и никеля (рис. 5, *e*) существенно менее симметричны по сравнению с железосодержащими образцами. В этом случае ввиду отсутствия явного максимума резонансной линии определение значений ее ширины и эффективного резонансного поля теряет смысл. Поскольку асимметрия спектра может быть обусловлена вкладом разных по природе источников

резонансного поглощения (например, наночастиц, различного размера или изолированных и объединенных в комплексы), имеет смысл провести разложение спектра на отдельные составляющие. Стандартным является способ разложения на линии простой формы — гауссианы или лоренцианы [9]. Так как в настоящей работе ширина резонансных линий сравнима со значением резонансного поля, в формуле для линии поглощения следует учитывать оба направления поляризации микроволнового поля [10,11]. Для лоренциана и гауссиана они выглядят соответственно

$$Y_{\text{lor}} = Y_0 \Gamma^2 \{ 1/(\Gamma^2 + (H - H_0)^2) + 1/(\Gamma^2 + (H + H_0)^2) \},$$

$$Y_{\text{gs}} = Y_0 [\exp\{-\ln 2(H - H_0)^2/\Gamma^2\} + \exp\{-\ln 2(H + H_0)^2/\Gamma^2\}],$$

где  $\Gamma$  — параметр, характеризующий ширину линии,  $H_0$  — значение резонансного поля,  $Y_0$  — нормировочный множитель.

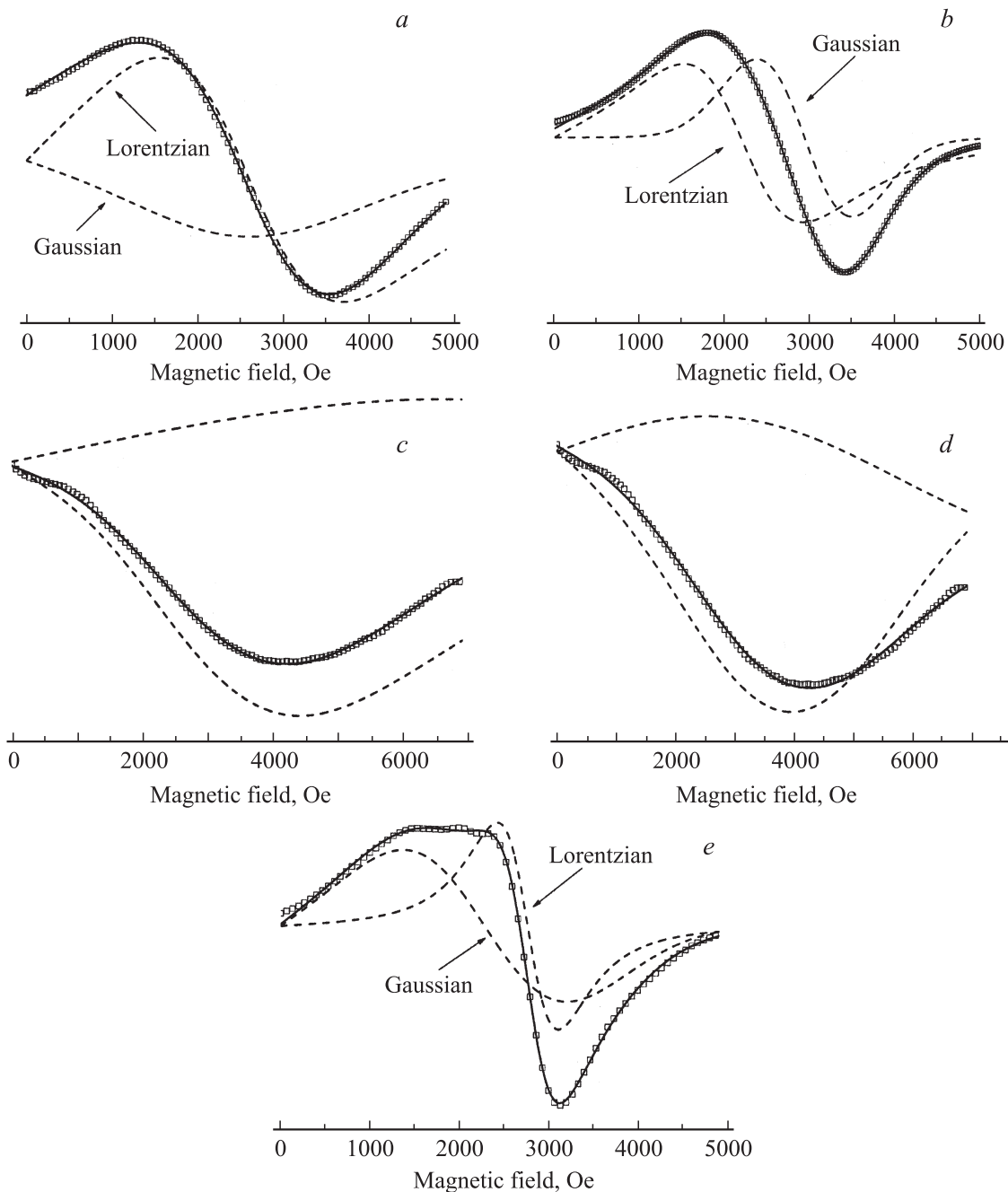
Соответствующие производные по магнитному полю (сигнал ЭМР) имеют вид

$$Y'_{\text{lor}} = -2Y_0 \Gamma^2 \{ (H - H_0)/(\Gamma^2 + (H - H_0)^2)^2 + (H + H_0)/(\Gamma^2 + (H + H_0)^2)^2 \},$$

$$Y'_{\text{gs}} = -2(\ln 2)Y_0/\Gamma^2 [(H - H_0) \exp\{-\ln 2(H - H_0)^2/\Gamma^2\} + (H + H_0) \exp\{-\ln 2(H + H_0)^2/\Gamma^2\}].$$

Для образцов композитов, содержащих частицы оксида железа (магнетита), ОМ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1 и ОМ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2 с использованием разложения на лоренциан и гауссиан получено наилучшее согласие с экспериментом (рис. 5, *a, b*). Однако резонансное поле и ширина гауссиана и лоренциала для двух железосодержащих образцов различаются как качественно, так и количественно. Следует заметить, что линия ЭМР первого образца, содержащего оксид железа, удовлетворительно описывается даже одним лоренцианом, в то время как спектр второго образца одной линией описать не удастся.

Обычно линия гауссовой формы указывает на неоднородное уширение, которое может быть обусловлено в том числе гетерогенностью системы, например различием магнитных свойств разных типов источников резонансного поглощения, присутствующих в образце. С этой точки зрения широкие гауссианы в разложении спектров могут свидетельствовать о разбросе магнитных наночастиц по размерам. Размер магнитных частиц влияет также на величину резонансного поля [12]. Чем меньше значение эффективного  $g$ -фактора сигнала ЭМР, тем крупнее создавшие его частицы (либо их агломераты) [13,14]. Кроме того, сложная форма спектра может быть обусловлена химической неоднородностью магнитных наночастиц, (например, для железосодержащих композитов сосуществованием в магнитной частице областей, образованных различными магнитными оксидами железа). С другой стороны, поскольку намагниченность



**Рис. 5.** Разложение экспериментальных спектров ЭМР на компоненты. Символы — экспериментальные точки, штриховые линии — компоненты разложения, сплошные — сумма компонент. *a* — ЭМР-спектр композита OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1; лоренциан ( $\Gamma = 1940$  Oe,  $g = 2.51$ ), гауссиан ( $\Gamma = 1850$  Oe,  $g = 4.96$ ); *b* — ЭМР-спектр композита OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2: лоренциан ( $\Gamma = 1230$  Oe,  $g = 2.95$ ), гауссиан ( $\Gamma = 660$  Oe,  $g = 2.24$ ); *c* — ЭМР-спектр композита OM/Co: лоренциан ( $\Gamma = 4630$  Oe,  $g = 2.94$ ), лоренциан ( $\Gamma = 12\,200$  Oe,  $g = 0.52$ ); *d* — ЭМР-спектр композита OM/Co: гауссиан ( $\Gamma = 2690$  Oe,  $g = 3.27$ ), гауссиан ( $\Gamma = 4830$  Oe,  $g = 1.12$ ); *e* — ЭМР-спектр композита OM/Ni: лоренциан ( $\Gamma = 590$  Oe,  $g = 2.34$ ), гауссиан ( $\Gamma = 1080$  Oe,  $g = 2.84$ ).

насыщения для образцов на основе железа одинакова, по-видимому, различия в спектрах ЭМР обусловлены не столько разным химическим составом, сколько размерами самих частиц и образованных ими агломератов. Меньшая ширина спектра ЭМР второго образца обусловлена более выраженной тенденцией к образованию более крупных частиц оксида железа и их агломератов

(более крупные поры в образце OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2, так как матрица сложена более крупными частицами SiO<sub>2</sub>). Об этом же свидетельствуют уменьшение коэрцитивной силы для этого образца (по сравнению с OM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1) и существенно меньшие значения эффективных  $g$ -факторов.

Спектр ЭМР образца OM/Ni (рис. 5, *e*) свидетельствует о наличии двух типов наночастиц Ni — относительно

мелких, характеризующихся линией ЭМР лоренцевой формы с  $g = 2.34$ , и более крупных, линия ЭМР которых имеет  $g = 2.84$ . Возможно, это связано с различием по размерам частиц Ni в октаэдрических и тетраэдрических пустотах ОМ, которые существенно различаются по размерам.

Спектр ЭМР образца на основе кобальта типичен для окисленных наночастиц кобальта с размерами  $> 10 \text{ nm}$  [15]. Разложение этого спектра на две компоненты возможно с одинаковой погрешностью как на лоренцианы (рис. 5, *c*), так и на гауссианы (рис. 5, *d*). Необычным представляется маленькое значение ( $< 1$ )  $g$ -фактора одной из компонент (более широкой). Парамагнитный  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  характеризуются значениями  $g$ -фактора заметно больше 2 [16–18]. Значение  $g$ -фактора, меньшее единицы, характерно для антиферромагнитного резонанса [19]. Последний случай, как правило, реализуется для ферромагнитных или ферримагнитных наночастиц [20]. Антиферромагнитные наночастицы вследствие неполной компенсации подрешеток обычно проявляют себя как ферримагнитные [21]. Хотя температура Нееля для монооксида кобальта равна 287 K [22], магнитный ближний порядок существует при температурах заметно больших  $T_N$  [23], что позволяет наблюдать сильный магнетизм при комнатной температуре. Таким образом, высокополевая компонента в разложении сигнала ЭМР кобальтосодержащего композита обусловлена, по-видимому, ферромагнитным кобальтом, а низкополевая — антиферромагнитным (или слабоферромагнитным) монооксидом кобальта.

#### 4. Заключение

С помощью восстановления солей и оксидов спиртами в СК-состоянии в поровом пространстве опаловых матриц синтезированы Co- и Ni-содержащие наночастицы, а также частицы оксида железа со структурой магнетита, размер которых составлял от 10 до 80 nm. Измерены зависимости удельной намагниченности синтезированных нанокompозитов от магнитного поля и показано, что различное магнитное поведение нанокompозитов ОМ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , содержащих идентичные по размерам магнитные частицы, обусловлено агломерацией магнитных частиц в ОМ разной морфологии.

Высокие значения коэрцитивной силы и низкие значения эффективного магнитного момента Co-содержащих наночастиц в ОМ обусловлены одновременным присутствием в образцах металлического кобальта и его оксида, образующегося на поверхности частиц, что способствует дополнительному вкладу обменных процессов в магнитную анизотропию частиц.

ЭМР образца ОМ/Ni свидетельствует о наличии в его составе двух типов наночастиц Ni, что связано с различием по размерам частиц Ni в октаэдрических и тетраэдрических пустотах ОМ.

#### Список литературы

- [1] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. Кристаллография **38**, 111 (1993).
- [2] В.Н. Богомолов, Л.М. Сорокин. Письма в ЖТФ **23**, 15, 19 (1997).
- [3] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Дж. Хатчисон. ФТП **35**, 1376 (2001).
- [4] С.И. Божко, И.Г. Науменко, Э.Н. Саморов, В.М. Масалов, Г.А. Емельченко, А.М. Ионов, Д.А. Фокин. Письма в ЖЭТФ **80**, 569 (2004).
- [5] Ю.Ф. Каргин, С.Н. Ивичева, Е.Ю. Буслаева, Т.Б. Кувшинова, В.Д. Володин, Г.Ю. Юрков. Неорган. материалы **42**, 547 (2006).
- [6] Ю.Ф. Каргин, С.Н. Ивичева, Е.Ю. Буслаева, Г.Ю. Юрков, В.Д. Володин. Неорган. материалы **42**, 1065 (2006).
- [7] С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, Е.Ю. Буслаева, Г.Ю. Юрков. Неорган. материалы **44**, 918 (2008).
- [8] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. J. Colloid Interface Sci. **26**, 62 (1968).
- [9] Yu.A. Koksharov, A.I. Sherle, A.N. Tikhonov. Synth. Met. **149**, 19 (2005).
- [10] V.A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, M.V. Eremin. Phys. Rev. B **61**, 6213 (2000).
- [11] Ю.А. Кокшаров, В.Д. Долженко, С.А. Агазаде. ФТТ **52**, 1798 (2010).
- [12] F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov, E. Dubois. J. Magn. Magn. Mater. **186**, 175 (1998).
- [13] M.R. Diehl, J.-Y. Yu, J.R. Heath, G.A. Held, H. Doyle, S. Sun, C.B. Murray. J. Phys. Chem. B **105**, 7913 (2001).
- [14] J. Salado, M. Insausti, I. Gil de Muro, L. Lezama, T. Roj. J. Non-Cryst. Solids **354**, 5207 (2008).
- [15] M. Soboń, I.E. Lipinski, A. Guskos, J. Typek, K. Aidinis, N. Guskos, U. Narkiewicz, M. Podsiadly. Rev. Adv. Mater. Sci. **14**, 11 (2007).
- [16] C.A. Bates, M.J. Oglesbys, K.J. Standley. J. Phys. C **5**, 2949 (1972).
- [17] W.-C. Zheng, W. Shao-Yi. Physica B **301**, 28 (2001).
- [18] S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, M. Motokawa. Phys. Rev. B **66**, 094404 (2002).
- [19] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. Магнитные колебания и волны. Физматлит, М. (1994). 464 с.
- [20] X. Battle, A. Labarta. J. Phys. D **35**, 15 (2002).
- [21] S. Steen Mørup, D.E. Madsen, C. Frandsen, C.R.H. Bahl, M.F. Hansen. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 213202 (2007).
- [22] C.N.R. Rao, G.V. Subba Rao. Transition metal oxides: crystal chemistry, phase transitions, and related aspects. National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards, Washington, DC (1974). P. 130.
- [23] L. Zhang, D. Xue, G. Gao. J. Magn. Magn. Mater. **267**, 111 (2003).