от Магнитная анизотропия однодоменных частиц

© В.И. Петинов

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия e-mail: petinov@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 16 июля 2012 г. В окончательной редакции 6 февраля 2013 г.)

Теоретически проанализировано взаимодействие в однодоменных частицах одноосной и кубической магнитных анизотропий. Пока отношение $K_{1c}/K_{1u} < 5$ (K_{1c} и K_{1u} — первые константы кристаллографической и одноосной анизотропий) K_{1u} заметно влияет на коэрцитивную силу H_c и относительную остаточную намагниченность j_r ансамблей частиц. Если направление одноосной анизотропии совпадает с кристаллографическими осями (111) или (100), то зависимости H_c и j_r от отношения K_{1c}/K_{1u} имеют минимумы. Конкуренция между наведенной одноосной и кубической анизотропиями экспериментально обнаружена при изучении влияния температуры T на зависимости $H_c(T)$ и $j_r(T)$ однодоменных сферических частиц магнитных 3d-сплавов и оксида γ -Fe₂O₃. Во всех исследуемых однодоменных частицах на H_c и j_r влияние кристаллографической анизотропии проявляется при низких температурах, а в области T > 250 К определяющую роль играет одноосная анизотропия. Теоретически исследовано влияние второй константы K_2 на H_c и j_r ансамблей однодоменных частиц с одноосной и кубической анизотропиями. Показано, что величина K_2 может существенно изменять H_c ансамбля частиц, сохраняя величину j_r неизменной.

Введение

Наноразмерные ферромагнетики в зависимости от размера частиц могут быть основой как магнитомягких, так и магнитожестких материалов [1]. Когда размер магнитных образований 3*d*-металлов не превышает $1-2\,\text{nm}$, из них формируется рентгеноаморфный или нанокристаллический магнетики, у которых коэрцитивная сила H_c может быть меньше 0.1 Ое, а низкочастотная магнитная проницаемость в нулевом поле достигает 10⁵. При увеличении размера наночастиц до 10-30 nm, т.е. до критического размера однодоменности d_c, магнитные характеристики частиц изменяются коренным образом — их коэрцитивная сила H_c и относительная остаточная намагниченность *j*_r достигают максимального значения, соответствующего однодоменному состоянию данного магнетика. Такие частицы являются основой большинства магнитожестких материалов.

Разработка способов введения изолированных друг от друга магнитных наночастиц в немагнитные металлические [2] и полимерные [3] матрицы открыла возможность экспериментального изучения ансамблей невзаимодействующих друг с другом магнитных наночастиц и провести сравнение теоретических моделей, основанных в основном на рассмотрении идеализированных ансамблей однодоменных частиц. Отсутствие в образцах агломератов, маскирующих реальные свойства отдельных частиц [3,4], позволяет связать характеристики таких частиц со свойствами магнитомягких и магнитожестких материалов. Первое же исследование [3] невзаимодействующих друг с другом магнитных наночастиц, в частности однодоменных частиц у-Fe₂O₃, обнаружило ряд особенностей в свойствах наночастиц этого магнетика. Во-первых, несмотря на кубическую симметрию решетки, различие способов получения и формы частиц *у*-Fe₂O₃, их гистерезисные кривые намагничивания соответствовали магнитно-одноосным частицам. Во-вторых, экспериментальные значения Н_с анизотропных наночастиц оказались существенно меньше (почти в 3 раза) теоретической величины Н_c, оцененной по различию размагничивающих факторов вдоль и поперек частицы. При этом Н_с сферических частиц, имеющих такую же кубическую решетку, отличались всего лишь на одну четверть от значения *H_c* анизотропных по форме частиц. Было предположено, что обнаруженные особенности связаны с наличием наведенной одноосной анизотропии в однодоменных сферических частицах у-Fe₂O₃ и возникновением конкуренции между ней и кристаллографической магнитной анизотропией. Естественно, возник вопрос: присутствие двух типов анизотропий свойственно всем однодоменным ферромагнетикам или этим свойством обладают только однодоменные частицы γ -Fe₂O₃?

Целью настоящей работы является теоретический анализ гистерезиса намагничивания однодоменных частиц, у которых одновременно присутствует кристаллографическая и одноосная магнитные анизотропии. Особый интерес с теоретической точки зрения представляли однодоменные частицы сферической формы с кубической симметрией решетки и наведенной одноосной магнитной анизотропией в них. Важно было выяснить, каким образом конкуренции между этими двумя видами магнитных анизотропий могут повлиять на коэрцитивность ансамблей сферических однодоменных частиц? Для этого наряду с теоретическими расчетами было решено изучить экспериментально влияние температуры на коэрцитивность сферических частиц *γ*-Fe₂O₃ и частиц ряда 3*d*-магнитных сплавов, также имеющих кубическую симметрию решетки, с целью обнаружения в сферических однодоменных частицах наведенной одноосной анизотропии и проявления конкуренции ее с кристаллографической магнитной анизотропией. В результате сравнения теоретических гистерезисных кривых ансамблей однодоменных частиц с экспериментальными, полученными при различных температурах, установлено, что во всех исследованных образцах температурно-зависимые параметры их коэрцитивности (H_c и j_r) демонстрируют различные проявления конкуренции этих двух типов магнитных анизотропий.

Теоретический анализ

Первые теоретические модели кривых намагничивания однодоменных частиц начали разрабатываться с середины прошлого века Неелем, Вольфартом и другими [5]. Новый подход в теоретическом описании гистерезисного намагничивания ансамбля однодоменных частиц был разработан позднее и опубликован в малодоступной работе [6]. Он основан на вычислении проекции намагниченности на направление магнитного поля Н в условиях, когда при изменении Н движение магнитного момента частицы в пространстве углов совершается вдоль градиента ее магнитной энергии. Такой подход позволил однозначно выбирать в системе нескольких осей легкого намагничивания наиболее оптимальный путь углового движения магнитного момента однодоменной частицы при изменении магнитного поля. Ниже будут рассмотрены особенности гистерезисного намагничивания однодоменных сферических частиц, у которых имеется сложная магнитная анизотропия в форме взаимодействующих друг с другом кристаллографической и наведенной одноосной анизотропий. Кроме того, теоретически проанализировано как на коэрцитивность однодоменных частиц влияют не только первые K_1 , но и вторые К₂ константы в энергии магнитной анизотропии.

Наиболее вероятные типы магнитных анизотропий в однодоменных сферических частицах в принципе могут реализоваться в следующей форме:

а) одноосная анизотропия, когда частица имеет только одну ось легкого намагничивания, но в энергию анизотропии вносят вклад наряду с первой K_{1u} , также вторая K_{2u} константы магнитной анизотропии;

b) кубическая анизотропия, когда кристаллическая структура частицы соответствует кубической симметрии решетки, и в энергию анизотропии вносят вклад не только первая K_{1c} , но и вторая K_{2c} константы кристаллографической анизотропии;

с) смешанная анизотропия, когда наряду с кубической магнитной анизотропией K_{1c} в сферической частице проявляется одноосная анизотропия K_{1u} , обусловленная, например, механическими напряжениями из-за магнитострикции или другими причинами.

Возникновение смешанной анизотропии в магнитных сферических по форме частицах связано с самой природой однодоменного состояния. Так как однодоменная наночастица представляет собой монокристалл, то ниже температуры Кюри вдоль одной из кристаллографических осей даже в нулевом поле возникает спонтанная намагниченность, соответствующая насыщению и соответственно благодаря магнитострикции появляются анизотропные напряжения, которые в дополнение к кристаллографической порождают одноосную магнитную анизотропию. Естественно, в коэрцитивность однодоменной частицы могут вносить вклад оба типа магнитных анизотропий, при этом между наведенной одноосной и кристаллографической анизотропиями возможна конкуренция.

Энергию однодоменной частицы, обладающей одним из перечисленных выше (a, b или c) видов магнитной анизотропии, можно записать в виде суммы магнитной энергии и энергии анизотропии [7], которые в безразмерной форме можно представить как

$$e_{u} = -h(\alpha_{x}\beta_{x} + \alpha_{y}\beta_{y} + \alpha_{z}\beta_{z}) - \frac{K_{1u}}{|K_{1u}|}\alpha_{z}^{2} + \frac{K_{2u}}{|K_{1u}|}(1 - \alpha_{z}^{2})^{2},$$
(1)

$$e_{c} = -h(\alpha_{x}\beta_{x} + \alpha_{y}\beta_{y} + \alpha_{z}\beta_{z}) + \frac{K_{1c}}{|K_{1c}|} \{(\alpha_{x}\alpha_{y})^{2} + (\alpha_{x}\alpha_{z})^{2}(\alpha_{y}\alpha_{z})^{2}\} + \frac{K_{2c}}{|K_{1c}|} (\alpha_{x}\alpha_{y}\alpha_{z})^{2}, \qquad (2)$$
$$e_{c+u} = -h(\alpha_{x}\beta_{x} + \alpha_{y}\beta_{y} + \alpha_{z}\beta_{z})$$

$$-\frac{K_{1u}}{|K_{1u}|} \left(\alpha_x \lambda_x + \alpha_y \lambda_y + \alpha_z \lambda_z\right)^2 + \frac{K_{1c}}{|K_{1u}|} \left(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2\right)^2.$$
(3)

Здесь $e_u = E_u/|K_{1u}|v$, $e_c = E_c/|K_{1c}|v$, $e_{c+u} = E_{c+u/}|K_{1u}|v$, $h = M_s H/|K_{1u}|$, E_u , E_c и E_{c+u} — энергия однодоменной частицы в магнитном поле плюс энергия магнитной анизотропии соответственно для одноосной (1), кубической (2) и смешанного (3) типов магнитных анизотропий, K_{1u} и K_{2u} , K_{1c} и K_{2c} — первая и вторая константы соответственно одноосной и кубической магнитных анизотропий, α_x , α_y , α_z — направляющие косинусы магнитного момента наночастицы ($m_s = M_s v$) относительно прямоугольной системы координат, жестко связанной с частицей, M_s — намагниченность насыщения материала наночастицы, v — ее объем, β_x , β_y , β_z и λ_x , λ_y , λ_z — направляющие косинусы магнитного поля Hи направления одноосной анизотропии соответственно.

Энергии E_u , E_c и E_{c+u} своими локальными минимумами определяют равновесное положение вектора \mathbf{m}_s в поле H. Вычисление последовательных значений проекции η вектора \mathbf{m}_s на направление \mathbf{H} при изменении его величины позволяет в принципе описать весь процесс перемагничивания частицы. Однако у однодоменных частиц имеется несколько направлений легкого намагничивания: у одноосных — одно; у частиц с кубической решеткой, соответственно, три если она имеет ОЦК структуру, и четыре для решетки с ГЦК структурой. Столько же локальных минимумов полной энергии возникает при движении магнитного момента в пространстве углов при изменении *H* и необходимо его контролировать так, чтобы это движение, точнее вращение, осуществлялось вдоль той оси легкого намагничивания, у которой угол с магнитным полем *H* минимален. Поэтому для ухода от многозначности вводится дополнительное условие: магнитный момент однодоменной частицы при изменении *H* должен перемещаться в пространстве углов только вдоль градиента полной энергии [6].

В прямоугольной системе координат *XYZ*, жестко связанной с частицей, направляющие косинусы α_x , α_y и α_z ее магнитного момента можно выразить через углы θ и φ , а направляющие косинусы β_x , β_y , β_z магнитного поля *H* соответственно через углы γ и ψ (рис. 1):

$$\begin{aligned} \alpha_x &= \sin\theta\cos\varphi, \quad \beta_x = \sin\psi\cos\gamma, \\ \alpha_y &= \sin\theta\sin\varphi, \quad \beta_y = \sin\psi\sin\gamma, \\ \alpha_z &= \cos\theta, \quad \beta_z = \cos\gamma. \end{aligned}$$
(4)

Если допустить, что направление наведенной одноосной анизотропии совпадает с одним из кристаллографических направлений кубической решетки: $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$, то процесс изменения намагниченности ансамбля однодоменных частиц вдоль изменяющего во времени поля *H* соответствует изменению проекции **m**_s каждой частицы на направление *H*. Кроме того, необходимо принять следующие ограничения:

а) если H = 0, магнитный момент \mathbf{m}_{s} может находиться в одном из локальных минимумов энергии анизотропии, которых у частицы, как отмечалось выше, может быть несколько;

b) при стремлении магнитного поля к бесконечности $(H \rightarrow \pm H_{\infty})$ направление **m**_s всегда совпадает с направлением внешнего поля *H*, т. е. $\theta = \psi$, $\varphi = \gamma$, а $\eta \equiv m_s$.



Рис. 1. Схематическое отображение направления магнитного момента частицы **М** относительно магнитного поля **H** в прямоугольной и сферической системах координат.

Исходное положение вектора \mathbf{m}_{s} в поле H пусть будет в произвольной точке № 1 с координатными углами $\theta(H, \psi, \gamma)$ и $\varphi(H, \psi, \gamma)$. После приращения магнитного поля на малую величину δH определим полную энергию частицы в новом поле $H + \delta H$ в четырех точках пространства углов θ и φ вокруг точки № 1. Допустим, что один из углов в этих точках изменился на небольшую величину $+\varepsilon$ или $-\varepsilon$:

$$\begin{split} &\mathbb{N}_{\mathbb{Q}} \ 1 \ [\theta(H,\psi,\gamma), \quad \varphi(H,\psi,\gamma)]; \\ &\mathbb{N}_{\mathbb{Q}} \ 2 \ [\theta(H,\psi,\gamma)+\varepsilon, \quad \varphi(H,\psi,\gamma)]; \\ &\mathbb{N}_{\mathbb{Q}} \ 3 \ [\theta(H,\psi,\gamma)-\varepsilon, \quad \varphi(H,\psi,\gamma)]; \\ &\mathbb{N}_{\mathbb{Q}} \ 4 \ [\theta(H,\psi,\gamma), \quad \varphi(H,\psi,\gamma)+\varepsilon]; \\ &\mathbb{N}_{\mathbb{Q}} \ 5 \ [\theta(H,\psi,\gamma), \quad \varphi(H,\psi,\gamma)-\varepsilon]. \end{split}$$

Если энергия окажется минимальной в точке № 1, то можно считать что в этой точке вектор \mathbf{m}_{s} находится в равновесии и его угловые координаты сохраняются неизменными. Если же энергия минимальна в какойлибо другой из остальных четырех точек, например № 2 с углами $[\theta(H, \psi, \gamma) + \varepsilon, \phi(H, \psi, \gamma)]$, то теперь эту точку выбираем в качестве центральной и сравниваем энергию следующих 4 точек в пространстве углов θ и ϕ , которые окружают эту новую исходную точку, сделав дополнительное приращение их углов θ и ϕ на величину $\pm \varepsilon$.

Эта операция повторяется до тех пор пока не будет найдено положение равновесия вектора намагниченности частицы, который имеет угловые координаты $\theta = \theta(H + \delta H, \psi, \gamma)$ и $\varphi = \varphi(H + \delta H, \psi, \gamma)$ в магнитном поле $H + \delta H$. Переход из одного равновесного положения вектора \mathbf{m}_{s} в другое в плоскости углов θ и ϕ схематично отображено на рис. 2. Используя полученную точку равновесия вектора \mathbf{m}_{s} в качестве исходной, можно искать новое равновесное положение вектора \mathbf{m}_{s} , но уже в новом поле $H + \delta H + \delta H$. Аналогичная процедура повторяется многократно пока проекция m_s на направление H, обозначенная как $\eta(H, \psi, \gamma)$, не опишет траекторию движения при изменении магнитного поля от $+H_{\infty}$ до точки $-H_{\infty}$ и обратно (в расчетах было принято, что $H_{\infty} = 10H_c$, так как в таком магнитном поле экспериментально установленная намагниченность ансамбля однодоменных частиц всегда достигает насыщения). Очевидно, что $\eta(H, \psi, \gamma)$ (= $M_s v \cos(\mathbf{m_s}^{\wedge}H)$) является производной магнитной энергии Е по Н, которая в безразмерной форме имеет одинаковый вид для всех трех уравнений (1)-(3):

$$\mu(h, \psi, \gamma) = \alpha_x \beta_x + \alpha_y \beta_y + \alpha_z \beta_z.$$
 (5)

В конечном итоге численным расчетом зависимости $\mu(h)$ завершается описание гистерезиса намагничивания одиночной частицы вдоль магнитного поля H.

Реально в экспериментальных исследованиях используются ансамбли однодоменных частиц, направления



Рис. 2. Схематичное отображение в плоскости угловых координат θ и φ движения магнитного момента \mathbf{m}_s однодоменной частицы при изменении магнитного поля на величину δH из одного равновесного положения с координатами $\theta = \theta(H, \psi, \gamma)$ и $\varphi = \varphi(H, \psi, \gamma)$ в другое с координатами $\theta = \theta(H + \delta H, \psi, \gamma)$ и $\varphi = \varphi(H + \delta H, \psi, \gamma)$.

магнитных моментов \mathbf{m}_{s} которых хаотически распределены в пространстве. Поэтому усредненная величина проекции магнитного момента всех частиц ансамбля $\langle \mu \rangle$ на направление магнитного поля выражается как

$$\langle \mu \rangle = \Sigma \mu_i(h, \psi, \gamma) / \Sigma_i. \tag{6}$$

Здесь Σ_i — число частиц в ансамбле, $\Sigma \mu_i(h, \psi, \gamma)$ — сумма проекций магнитных моментов μ_i на направление магнитного поля H.

Вышеописанная методика была использована для численного расчета гистерезисных кривых $\langle \mu(h) \rangle$ ансамблей невзаимодействующих друг с другом однодоменных частиц, имеющих одноосную или кубическую магнитные анизотропии, в энергии которых учитывался вклад не только первой, но и второй константы в энергии анизотропии. Эта же методика была использована для расчета петель гистерезиса ансамблей однодоменных частиц со сложной магнитной анизотропией, включающей два типа магнитных анизотропий: кубическую K_{1c} и одноосную K_{1u} . Во всех численных расчетах шаг hсоответствовал 0.005, а углы ψ , γ , θ и φ изменялись с шагом, равным $\pi/180$.

Остановимся на некоторых наиболее важных результатах теоретических расчетов. Вначале отметим отсутствие гистерезиса у теоретических кривых намагничивания однодоменных частиц, имеющих одноосную анизотропию с константами $K_{1u} < 0$, $K_{2u} = 0$ или кубическую с константами $K_{1c} = 0$, $K_{2c} > 0$. При любых других значениях и знаках K гистерезис присутствует.

В табл. 1 и 2 представлены результаты теоретического исследования зависимости безразмерных параметров коэрцитивности (h_c и j_r) от отношения второй константы

Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 1

анизотропии K_2 к первой K_1 . Безразмерная коэрцитивная сила h_c определяется как $h_c = H_c M_s / |K_{1u}|$ для одноосных частиц и $h_c = H_c M_s / |K_{1c}|$ для частиц с кубической анизотропией.

Для обоих типов анизотропий, как видно из табл. 1 и 2, относительная остаточная намагниченность *j*_r ансамблей однодоменных частиц не зависит от величины второй константы анизотропии К2. При этом у частиц с кубической анизотропией $j_r = 0.831$, когда $K_{1c} > 0$, и $j_r = 0.865$, когда $K_{1c} < 0$. Что касается одноосных частиц, то при увеличении отношения констант $|K_{2u}/K_{1u}|$ до 0.5 их коэрцитивная сила h_c возрастает почти на 30%. В то время как у ансамблей наночастиц с кубической анизотропией (табл. 2), когда $K_{1c} > 0$, коэрцитивная сила *h_c* изменяется всего лишь на несколько процентов, а у частиц с $K_{1c} < 0$ величина h_c возрастает более чем в 2.5 раза при изменении отношения $K_{2c}/|K_{1c}|$ от -1 до 1. Когда у однодоменных частиц вклад вторых констант в энергию анизотропии отсутствует, т. е. $K_{2u} = 0$ и $K_{2c} = 0$, то, как следует из табл. 1 и 2, для ансамбля одноосных частиц имеем

$$H_c = 0.96K_{1u}/M_s, \quad j_r = 0.5, \tag{7}$$

для частиц с кубической анизотропией с $K_{1c} > 0$

$$H_c = 0.65 K_{1c} / M_s, \quad j_r = 0.831$$
 (8)

и для ансамбля частиц с кубической анизотропией с $K_{1c} < 0$

$$H_c = 0.39 K_{1c} / M_s, \quad j_r = 0.865.$$
 (9)

Соотношения (7) практически совпадают с известными соотношениями, которые были получены Стонером и Вольфартом [8], а соотношения (8) и (9) тоже идентичны

Таблица 1. Зависимости расчетных параметров коэрцитивности $(h_c \ \ i_r)$ от отношения второй константы одноосной анизотропии K_{2u} к первой K_{1u} . Коэрцитивная сила h_c определяется в виде $h_c = H_c M_s / K_{1u}$

K_{2u}/K_{1u}	0	0.1	0.3	0.5
h_c	0.96	1.02	1.14	1.29
j,	0.5	0.5	0.5	0.5

Таблица 2. Зависимости расчетных параметров коэрцитивности $(h_c \ \text{i} \ j_r)$ от отношения второй константы кристаллографической анизотропии K_{2c} к первой K_{1c} . Коэрцитивная сила h_c определяется в виде $h_c = H_c M_s / |K_{1c}|$

$K_{2c}/ K_{1c} $		-1	0	1
 h_c	$K_{1c} > 0$ $K_{1c} < 0$	0.62 0.53	0.65 0.39	0.66 0.23
j _r	$K_{1c} > 0$ $K_{1c} < 0$	0.831 0.865	0.831 0.865	0.831 0.865

соотношениям для H_c и j_r , найденным Неелем [9] для кубической анизотропии при условии, что $K_{2u} = K_{2c} = 0$.

Соотношения Стонера-Вольфарта и Нееля были определены совершенно другим способом, отличающимся от используемого в настоящей работе. Такое совпадение позволяет считать, что методика расчета гистерезисных кривых, основанная на учете движения вектора намагничивания вдоль градиента энергии, корректна и хорошо отражает существо гистерезисного перемагничивания однодоменных частиц.

Этот же способ был использован для расчета гистерезисных кривых ансамблей сферических однодоменных частиц со смешанной анизотропией, когда наряду с кристаллографической кубической анизотропией в частице присутствует одноосная анизотропия. Теоретически были рассчитаны семейства гистерезисных кривых ансамблей однодоменных частиц, обладающих кристаллографической кубической и наведенной одноосной анизотропиями со следующими знаками констант у двух типов магнитных анизотропий:

a)
$$K_{1u} > 0$$
, $K_{1c} < 0$; b) $K_{1u} > 0$, $K_{1c} > 0$;
c) $K_{1u} < 0$, $K_{1c} < 0$; d) $K_{1u} < 0$, $K_{1c} > 0$.

При расчете гистерезисных кривых, естественно, было принято во внимание, что вклад одноосной магнитной анизотропии К_{1и} в коэрцитивность ансамблей однодоменных частиц зависит от направления одноосной анизотропии относительно кристаллографических осей (100), (110) и (111). С целью выявления характера взаимодействия двух типов анизотропий были вычислены зависимости параметров коэрцитивности $(h_c \ u \ j_r)$ ансамбля однодоменных наночастиц со смешанной магнитной анизотропией от отношения первых констант кубической анизотропии К_{1с} к константе одноосной анизотропии К_{1и}. На рис. 3 в качестве примера представлены такие зависимости для направлений одноосной анизотропии, совпадающих с одной из кристаллографических осей (100), (110) или (111). Эти зависимости соответствуют частицам, имеющим $K_{1u} > 0$ и $K_{1c} < 0$. Выбор знаков у такой пары констант (случай а) для приведенных на рис. З зависимостей сделан в связи с тем, что только у ансамблей однодоменных частиц с такой парой констант значения *j*_r могут быть равны 0.5 или меньше. Теоретически вычисленные гистерезисные кривые и зависимости h_c и j_r от отношения констант K_{1c} к K_{1u} для других пар, отличающихся по знаку констант (случаи b-d), детально проанализированы в работе [6], хотя маловероятно, что они смогут реализоваться на практике.

Как будет показано ниже, значение $j_r = 0.5$ или $j_r < 0.5$ всегда проявляется экспериментально у ансамблей однодоменных частиц. Из представленных на рис. З расчетных зависимостей h_c и j_r от отношения $|K_{1c}/K_{1u}|$ вытекает, что в области малых величин, когда $|K_{1c}/K_{1u}| < 0.2$, значение h_c равно 0.96, а $j_r = 0.5$. И одноосная анизотропия влияет на h_c и j_r до тех

Рис. 3. Расчетные зависимости приведенной коэрцитивной силы h_c и относительной остаточной намагниченности j_r от отношения кристаллографической константы K_{1c} к константе наведенной одноосной анизотропии K_{1u} для ансамбля однодоменных сферических частиц с кубической решеткой, для случаев, когда наведенная одноосная анизотропия совпадает с одним из направлений кристаллографических осей [100], [110] или [111] частицы.

пор, пока сохраняется условие $|K_{1c}/K_{1u}| < 5$. Когда отношение $|K_{1c}/K_{1u}|$ становится больше 5, то при любом направлении одноосной анизотропии относительно кристаллографических осей h_c изменяется по закону $h_c = 0.39 |K_{1c}/K_{1u}|$, а $j_r = 0.865$. Это полностью совпадает с выражением (9), полученным для однодоменных частиц с кубической анизотропией, у которых первая константа кристаллографической анизотропии отрицательна.

Естественный интерес представляло сравнение расчетных гистерезисных кривых намагничивания с экспериментальными. Ниже будет показано, что они практически совпадают. Для получения экспериментальных гистерезисных кривых были использованы однодоменные сферические по форме наночастицы девяти 3*d*-ферромагнитных металлов и сплавов, а также три образца наночастиц *у*-Fe₂O₃, отличающиеся по своей форме.

Экспериментальные исследования

Способы получения оксидных наночастиц и образцов для магнитных исследований описаны в работе [3].

Наночастицы 3*d*-металлов и сплавов были получены аэрозольным способом Гена–Миллера [10], в котором с целью получения наночастиц сплавов с заданным отношением 3*d*-атомов испаряемая жидкая капля расплава непрерывно питалась несколькими проволоками соответствующего состава, каждая из которых подавалась к капле расплава с заранее заданной скоро-



стью. Это позволяло обеспечить стационарные условия испарения капли и получения наночастиц сплавов с заданным отношением 3*d*-атомов в них. Пары металлов из высокотемпературной зоны в холодную зону трубки выносились потоком гелия или аргона или их смесью. Размер наночастиц варьировался скоростью испарения навески металла, скоростью газового потока, омывающего испаряемую навеску, и отношением гелия к аргону в газовом потоке. Образовавшиеся наночастицы улавливались при прохождении газового потока, несущего наночастицы, сквозь столб слабо концентрированного раствора эпоксидной смолы. Структура и размер получаемых наночастиц определялись из анализа рентгеновсих дебаеграмм и электронной микроскопией. Наночастицы сплавов имели ГЦК-решетку, сферическую форму и небольшой разброс по размерам, характерный для способа Гена-Миллера [10]. Следует подчеркнуть, что атомарный состав сплавов в объеме наночастиц не всегда может соответствовать расчетной концентрации, так как часть примесных атомов способна выходить из объема наночастиц и концентрироваться на их поверхности [11].

Образцы для магнитных исследований приготовлены в виде высоко гомогенизированной взвеси наночастиц в твердой эпоксидной матрице по способу, описанному в [3]. Они имели форму диска толщиной 1–1.2 mm и диаметром 10 mm. Объемная концентрация магнитных наночастиц в образцах была близка к 2%. Для разделения и стабилизации положения магнитных наночастиц во взвесях в них добавлялось аналогичное процентное содержание наночастиц оксида алюминия, одинакового по размеру с магнитными наночастицами. Частицы оксида алюминия также были получены способом Гена– Миллера [3,10].

Магнитные характеристики наночастиц определялись из гистерезисных кривых намагничивания, которые регистрировались с помощью вибрационного магнитометра при изменении магнитного поля от -1 до +1 T и температуры в основном от 10 до 300 К. Температура образцов регулировалась в большинстве исследований нагревом потока холодного газа, поступающего к образцу по трубке с вакуумной изоляцией из транспортного сосуда с жидким гелием или жидким азотом. Максимальная погрешность определения температуры ниже 77 К соответствовала ± 5 K, а в области температур 77–300 К она не превышала ± 2 K.

Коэрцитивная сила H_c и относительная остаточная намагниченность j_r определялись из гистерезисных кривых во всем интервале температур с погрешностью не более 5%.

Размеры однодоменности исследуемых ферромагнитных наночастиц определялись по максимуму зависимости H_c и J_r от среднеобъемного размера частиц d. Для этого вначале методом Гена-Миллера [10] были приготовлены 8–12 образцов, различающихся по размеру наночастиц, вблизи предполагаемой области однодоменности. Затем по методике, описанной в [3], изготовлялись соответствующие образцы и определялись их магнитные характеристики, в том числе H_c и J_r . Особую сложность вызвало установление размера однодоменности d_c сферических частиц γ -Fe₂O₃.

Ранее [3] уже отмечалось, что у образцов, содержащих сферические частицы этого магнетика со среднегеометрическим размером *d* = 43 nm и среднеобъемным $\langle d \rangle = 64 \, \text{nm}$, почти 25% частиц по массе оказались немагнитными. Когда же среднеобъемный размер частиц был увеличен до $\langle d \rangle = 95$ nm, то, как показали магнитные и рентгенофазовые исследования, в исследуемых образцах с таким среднеобъемным размером частиц присутствовало уже 78% немагнитной фазы оксида железа (*α*-Fe₂O₃). Такое падение доли магнитной фазы в частицах оксида железа с увеличением их размера, возможно, связано с тем, что магнитная фаза оксида железа, по-видимому, может существовать только при высокой концентрации дефектов или большом отношении поверхности к объему частиц, т.е. когда они могут находиться в однодоменном состоянии. Возможно, появление междоменной границы также стимулирует структурный переход γ -Fe₂O₃ $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃.

В качестве косвенного подтверждения этого предположения может служить эффект понижения температуры фазового перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ при возникновении прямых контактов между наночастицами γ -Fe₂O₃ [4]. В дополнение укажем на следующий хорошо известный факт, связанный с микроструктурой частиц γ -Fe₂O₃. Оказывается, у всех коммерческих порошков магнитного оксида железа, производимых различными фирмами, независимо от размера и степени анизотропии формы частиц γ -Fe₂O₃ рентгеновский размер кристаллитов у них обычно не превышает 40–60 nm. Поэтому в качестве критического размера однодоменности сферических частиц γ -Fe₂O₃ была принята величина $d_c = 65$ nm, когда максимальные значения H_c и j_r частиц соответствовали $H_c = 250$ Oe и $j_r = 0.43$.

В табл. З представлены экспериментально установленные магнитные параметры сферических по форме однодоменных частиц 3*d*-металлов, сплавов и оксида железа γ -Fe₂O₃, включая критический размер однодоменности d_c , удельную намагниченность σ_s , относительную остаточную намагниченность j_r и коэрцитивную силу H_c . Все данные, представленные в табл. 3, были получены при комнатной температуре (T = 294 K).

Как видно из табл. 3, несмотря на кубическую симметрию решетки и сферическую форму однодоменных частиц, относительная остаточная намагниченность j_r их ансамблей при комнатной температуре не превышает величины 0.5. Такое значение j_r характерно только для однодоменных наночастиц с одноосной магнитной анизотропией. Из анализа литературы, посвященной магнетизму однодоменных наночастиц, не удалось обнаружить ни одного экспериментального исследования однодоменных ферромагнитных частиц, у которого бы j_r при комнатной температуре превысила величину 0.5. Это позволяет предполагать, что все однодоменные

Материал частиц	Критический размер d_0 , nm	Удельная намагниченность σ , emu/g	Относительная остаточная намагниченность J_r	Коэрцитивная сила <i>H</i> _c , Oe
Fe	21 ± 3	194	0.46	1210
Со	19 ± 3	167	0.47	1470
Ni	72 ± 5	65	0.43	320
Fe ₇₃ Co ₂₇	19 ± 3	189	0.47	1680
Fe ₅₀ Co ₅₀	23 ± 4	182	0.46	1630
Fe ₃₅ Co ₆₅	21 ± 3	176	0.48	1480
Fe27Co50Ni23	25 ± 5	150	0.47	1150
Fe ₂₅ Co ₄₇ Ni ₂₇ Cr ₁	30 ± 3	132	0.48	1020
Fe ₂₄ Co ₄₄ Ni ₃₀ Cr ₂	34 ± 3	102	0.45	870
Fe ₂₆ Co ₄₇ Ni ₂₂ Cr ₅	39 ± 4	84	0.43	350
Fe35Ni65	30 ± 3	120	0.47	650
Fe15Ni85	50 ± 5	81	0.46	450
γ -Fe ₂ O ₃ (сферич.)	65 ± 10	64	0.43	250

Таблица 3. Магнитные свойства однодоменных ферромагнитных частиц, $T = 294 \,\mathrm{K}$

ферромагнитные частицы независимо от их химического состава, формы и симметрии кристаллической решетки, по крайней мере, при комнатной температуре и, повидимому, при более высокой способны проявлять только одноосную магнитную анизотропию.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что если одноосная анизотропия однодоменных частиц возникает благодаря анизотропии их формы или анизотропных напряжений или из-за ориентации дефектов в решетке, то Н_с таких частиц всегда пропорциональна их намагниченности насыщения M_s. У представленных в табл. 3 магнитных частиц в области температур ниже комнатной M_s практически не зависит от температуры. В то же время кристаллографическая компонента магнитной анизотропии у всех ферромагнетиков сильно изменяется в этой области температур. Поэтому температурные исследования Н_с в принципе позволяют выделить вклады одноосной и кристаллографической долей сложной анизотропии однодоменных частиц, т. е. определить области температур, где ведущий вклад в H_c вносит одноосная магнитная анизотропия, а где кристаллографическая. Особый интерес с этой точки зрения представляют наночастицы у-Fe₂O₃, у которых намагниченность насыщения ансамблей однодоменных частиц ниже 300 К практически не зависит от температуры [4] и на их одноосную анизотропию можно легко влиять формой частиц, сохраняя при этом неизменным кристаллографическую компоненту анизотропии.

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости $H_c(T)$ и $j_r(T)$ для ансамблей однодоменных сферических по форме наночастиц γ -Fe₂O₃ (зависимости 1 и 1' соответственно). Кроме того, для сравнения на этом же рисунке приведены аналогичные зависимости $H_c(T)$ и $j_r(T)$ для ансамблей изотропных по форме (зависимости 2 и 2') и игольчатых (зависимости 3 и 3')

наночастиц этого же магнетика. У игольчатых частиц отношение длинной оси к короткой соответствовало в среднем 8, а у изотропных оно не превышало 2.

Все экспериментальные зависимости $H_c(T)$ (кривые I-3) и $j_r(T)$ (кривые I'-3') начинают проявлять заметный рост только при падении температуры ниже 200 К. Наиболее разумное объяснение наблюдаемому росту H_c и j_r в этой области температур может быть связано с вкладом в H_c кристаллографической анизотропии. Это наиболее ярко проявляется у сферических частиц γ -Fe₂O₃. Если при комнатной температуре экспериментальная гистерезисная кривая перемагничивания этих частиц по своему характеру соответствует теоретически рассиманию кривой намагничивания од-



Рис. 4. Экспериментальные зависимости H_c (1-3) и j_r (1'-3') от температуры T для сферических (1, 1'), изотропных (2, 2') и анизотропных по форме (3, 3') частиц γ -Fe₂O₃.



Рис. 5. Гистерезисные кривые намагничивания ансамбля однодоменных частиц. Сплошная линия — теоретически рассчитанная гистерезисная кривая намагничивания ансамбля однодоменных частиц с кубической магнитной анизотропией $(K_{1c} < 0)$. Штриховая линия — экспериментальная гистерезисная кривая намагничивания ансамбля сферических однодоменных частиц γ -Fe₂O₃ при T = 10 K.



Рис. 6. Гистерезисные кривые намагничивания ансамбля одноосных частиц. Сплошная линия — теоретически рассчитанный гистерезис однодоменных частиц с $K_{1u} > 0$; штриховая линия — экспериментальный гистерезис намагничивания сферических однодоменных частиц γ -Fe₂O₃ при T = 294 K.

ноосных наночастиц, то при понижении температуры она постепенно преобразуется в гистерезисную кривую, характерную для наночастиц с кубической магнитной анизотропией. При этом благодаря более сильной температурной зависимости кристаллографической анизотропии экспериментальные значения Н_с сферических частиц при понижении температуры от 294 до 10 К возрастают от 250 до 2400 Ое, а j_r изменяется от 0.43 до 0.87. Такое экспериментальное значение j_r в области низких температур хорошо согласуется с теоретической величиной $j_r = 0.865$ (см. соотношения (9)), которая характерна для однодоменных частиц с $K_{1c} < 0$. На рис. 5 и 6 в качестве примера приведены расчетные кривые намагничивания (сплошная линия) и для сравнения на них наложены экспериментальные гистерезисные кривые (штриховая линия) соответствующие

Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 1

ансамблям сферических частиц γ -Fe₂O₃ при температуре 10 K (рис. 5) и комнатной температуре (рис. 6). Можно считать, что совпадение теории с экспериментом является практически идеальным. Небольшое расхождение экспериментального гистерезиса при 294 K от теоретического, возможно, обусловлено присутствием в образце доли частиц, у которых направление наведенной одноосной анизотропии не совпадает с кристаллографической осью, вдоль которой направлена одноосная анизотропия у основной массы частиц.

Так как для частиц γ -Fe₂O₃ между H_c и K_{1c} справедливо соотношение (9) и при низких температурах $M_s \approx 370$ ети, то можно оценить величины $|K_{1c}|$ однодоменных сферических частиц γ -Fe₂O₃ при 10 K: $|K_{1c}| \approx 2.3 \cdot 10^6$ егg/ст³. С другой стороны, не трудно определить и величину наведенной одноосной анизотропии K_{1u} в области комнатных температур, используя для ансамбля однодоменных магнитно-одноосных частиц формулу (7) и принимая во внимание значения $H_c = 250$ Ое и $M_s \approx 350$ ети. В итоге получаем, что константа наведенной одноосной анизотропии в сферических частицах γ -Fe₂O₃ при комнатных температурах соответствует $K_{1u} \approx 9 \cdot 10^4$ егg/ст³.

Следует отметить, что экспериментальные зависимости $H_c(T)$ и $j_r(T)$ изотропных и игольчатых частиц у-Fe₂O₃ (рис. 4, зависимости 2, 3 и 2', 3') изменяются при понижении температуры значительно слабее, чем аналогичные зависимости для сферических по форме наночастиц (рис. 4, зависимости 1 и 1'). Можно предположить, что это обусловлено, во-первых, малой величиной отношения констант анизотропии $|K_{1c}/K_{1u}|$ из-за большого значения $|K_{1u}|$, вызванного анизотропией формы частиц. Во-вторых, в ансамблях анизотропных частиц, возможно, присутствует заметная доля частиц, у которых направление одноосной анизотропии совпадает с кристаллографической осью (100). Как следует из представленных на рис. З теоретических зависимостей h_c от отношения $|K_{1c}/K_{1u}|$ при совпадении направления наведенной одноосной анизотропии с осью $\langle 100 \rangle$, коэрцитивная сила с ростом K_{1c} вначале падает и имеет минимум при отношении констант $|K_{1c}/K_{1u}| \sim 2$. Вероятно, по этой же причине экспериментальные значения Н_с анизотропных частиц значительно меньше, чем предсказывает теория [3].

Так как отношение констант анизотропий у анизотропных частиц γ -Fe₂O₃ зависит от температуры и растет при ее понижении из-за различия температурного хода зависимостей K_{1c} и K_{1u} , то увеличение $|K_{1c}/K_{1u}|$ от 0 до 1.75 сопровождается уменьшением H_c таких частиц почти в 2.5 раза, а j_r изменяется незначительно. Это позволяет объяснить хотя бы качественно расхождение между экспериментальными значениями H_c анизотропных частиц и вычисленными на основе различия их размагничивающих факторов вдоль и поперек частицы.

Обратим внимание на то, что, как следует из табл. 3, практически у всех сферических однодоменных частиц исследованных ферромагнетиков экспериментальные значения *j*_r заметно меньше теоретически установленного для одноосных частиц величин $j_r = 0.5$. Не вызывает сомнения, что это является следствием конкуренции наведенной одноосной магнитной анизотропии в однодоменных сферических частицах ферромагнетиков с кристаллографической кубической магнитной анизотропией. Например, как известно [12,13], у основной доли игольчатых частиц у-Fe₂O₃ длинная ось совпадает с кубической кристаллографической осью (111), хотя есть и заметная доля частиц, у которых направление длинной оси совпадает с кристаллографический осью (110) и поэтому в соответствии с теоретическими зависимостями, приведенными на рис. 3, у ансамблей таких частиц значения *j*_r могут быть меньше 0.5. Здесь уместно отметить, что у всех экспериментальных зависимостей $H_{c}(T)$ и $j_{r}(T)$, приведенных на рис. 4 для сферических и анизотропных частиц у-Fe₂O₃, отсутствуют минимумы, и это позволяет считать, что у заметной доли частиц при комнатной температуре константа кристаллографической анизотропии превосходит константу наведенной одноосной анизотропии, если последняя совпадает с кристаллографической осью (111). При этом легко показать, что при таком расположении направлений анизотропии даже при 294 К удовлетворяется условие $K_{1c}/K_{1u} > 2$.

Если рассмотреть изменение влияния на $H_c(T)$ и $j_r(T)$ наведенной одноосной анизотропии при росте кубической анизотропии, то нужно принять во внимание, что благодаря взаимодействию кристаллографической и наведенной вдоль оси $\langle 111 \rangle$ одноосной анизотропии, значения j_r могут уменьшиться от 0.5 до 0.42 при увеличении константы кристаллографической анизотропии (K_{1c} | от 0 до $1.5K_{1u}$. Значение j_r при этом имеет минимальное значение. Дальнейшее увеличение $|K_{1c}|$ приводит к резкому росту j_r и при достижении отношения $|K_{1c}| \approx 5|K_{1u}|$ величина j_r достигает своего теоретического предела, $j_r = 0.865$, характерного для однодоменных частиц с отрицательной константой кубической магнитной анизотропии ($K_{1c} < 0$).

Из анализа табл. З вытекает, что практически у всех исследуемых в настоящей работе ансамблей однодоменных частиц ферромагнетиков, у которых $K_{1c} < 0$ и $K_{1u} > 0$, всегда имеется определенная доля частиц, направление одноосной анизотропии которых совпадает с кристаллографической осью (111). Известно, что у некоторых анизотропных частиц γ -Fe₂O₃ реализуется ситуация, когда кристаллографическое направление (111) совпадает с длинной осью только у доли частиц [12], но удается получать образцы однодоменных частиц γ -Fe₂O₃, у которых кристаллографическая ось (111) у всех частиц ансамбля совпадает с направлением их длинной оси [13].

Особый характер зависимостей $H_c(T)$ проявляют также исследованные ансамбли однодоменных частиц практически всех сплавов, у которых зависимости $H_c(T)$ демонстрируют вначале слабый рост H_c от T и затем выходят на насыщение при температурах ниже 100 К.



Рис. 7. Экспериментальные зависимости H_c от T ансамблей сферических однодоменных частиц сплавов $Fe_{35}Co_{65}$ и $Fe_{24}Co_{44}Ni_{30}Cr_2$.

В качестве примера таких зависимостей на рис. 7 приведена экспериментальная зависимость $H_c(T)$ для сферических однодоменных частиц сплава Fe₂₄Co₄₄Ni₃₀Cr₂.

Исключение из общего правила показали однодоменные частицы сплава $Fe_{35}Co_{65}$, у которых несмотря на кубическую форму частиц, зависимость $H_c(T)$ серьезно отличается от аналогичных зависимостей для похожих по структуре и форме частиц других сплавов. Как видно из рис. 7, в области от 300 до 250 К значения H_c практически не зависят от температуры. Но начиная с T = 225 К коэрцитивная сила частиц $Fe_{35}Co_{65}$ начинает заметно падать вплоть до 150 К. Ниже этой температуры зависимость $H_c(T)$ этих частиц выходит на плато и перестает зависеть от T. Следует отметить, что изменения $H_c(T)$ у всех однодоменных частиц исследованных сплавов не превышали 15% при изменении температур от комнатных до гелиевых.

Зависимости $j_r(T)$ для всех исследованных сплавов при понижении температуры изменяются слабо: вначале плавно растут и затем ниже 150 К с точностью до погрешности измерения сохраняют неизменное значение, близкое к 0.5.

Для сравнения отметим: у однодоменных частиц γ -Fe₂O₃ также сферических по форме в этом же интервале температур H_c возрастает почти в 10 раз, а j_r увеличивается от 0.5 до 0.87.

Чтобы объяснить экспериментальные результаты исследований однодоменных сферических частиц сплавов, имеющих кубическую кристаллическую решетку, сопоставим их с теоретическими зависимостями h_c и j_r от отношения K_{1c}/K_{1u} констант кристаллографической и наведенной одноосной анизотропий $|K_{1u}|$, представленных на рис. 3. Вначале отметим, что экспериментально обнаружено, что у всех ансамблей однодоменных частиц значения $j_r < 0.5$ (табл. 3). Это, возможно, связано с тем, что в образцах имеется значительная доля однодоменных частиц, у которых направление одноосной анизотропии совпадает с кристаллографической осью (111). В то же время наведенная одноосная анизотропия у заметной доли частиц сплава Fe₃₅Co₆₅, наоборот, возникает, по-видимому, вдоль кристаллографической оси (100). Так как ни у одной из экспериментальных зависимостей K_{1c}/K_{1u} не проявился минимум, то можно полагать, что для однодоменных частиц исследуемых сплавов отношение $K_{1c}/K_{1u} < 1$ во всем интервале температур от 294 до 4К. Иная ситуация у однодоменных частиц у-Fe₂O₃, у которых наведенная одноосная анизотропия не была значительной и поэтому отношение K_{1c}/K_{1u} , наоборот, становилось больше 2. Поэтому при понижении температуры зависимости $H_c(T)$ и $j_r(T)$ имели возрастающий характер.

В целом можно полагать, что в любом ансамбле однодоменных частиц, имеющих сферическую форму и кубическую кристаллическую структуру, присутствуют различные доли частиц, отличающиеся направлением наведенной магнитно-одноосной анизотропии относительно кристаллографических осей частиц. Возможно, что при возникновении спонтанной намагниченности вдоль одной из кристаллографических осей наночастицы инициирующую роль в выборе направления играет земное магнитное поле.

Заключение

Выделим основные результаты теоретического и экспериментального исследования, проведенного в настоящей работе.

Теоретически проанализированы особенности гистерезисного намагничивания однодоменных сферических частиц с учетом первой и второй констант одноосной и кристаллографической магнитной анизотропий, а также частиц, обладающих двумя типами магнитных анизотропий: кубической и наведенной одноосной.

Рассчитаны гистерезисные кривые однодоменных частиц и по результатам их анализа обнаружено отсутствие влияния вторых констант анизотропии на величину j_r как одноосных, так и частиц с кристаллографической анизотропией. У одноосных частиц при росте отношения $|K_{2u}/K_{1u}|$ до 0.5 коэрцитивная сила возрастает на треть, а у частиц с кубической анизотропией частиц с $K_{1c} > 0$ она практически не зависит от отношения $K_{2c}/|K_{1c}|$, в то время как для $K_{1c} < 0$ коэрцитивная сила H_c возрастает почти в 2.5 раза.

Рассчитаны гистерезисные кривые намагничивания сферических частиц со смешанной анизотропией, включающей кристаллографическую и наведенную одноосную анизотропию. При определенных направлениях одноосной анизотропии относительно кристаллографических осей теоретически предсказано наличие в зависимостях H_c и j_r от отношения констант $K_{1c}/|K_{1u}|$ появление минимума в некоторых областях значений $K_{1c}/|K_{1u}|$.

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов исследований подтвердило наличие одноосной анизотропии в однодоменных сферических частицах 3d-ферромагнетиков, имеющих кубическую решетку, и обнаружило проявление конфликта между кристаллографической и наведенной одноосной анизотропиями особенно в области низких температур.

Автор признателен А.Н. Костыгову, С.К. Курносову, С.Е. Лонгвагену, О.Р. Любашевскому, И.Г. Науменко, А.Е. Петрову, П.Е. Чижову за помощь в получении однодоменных частиц и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Lui L.P., Fullerton E., Gutflesch O., Selinger D. // Nanoscal. Magn. Mater. Aplicat. Berlin: Springer, 2009.
- [2] Tamion A., Raufast C., Hillenkamf M., Bonet E., Jounanguy J., Canut B., Bernstein E., Boisron O., Wernsdorfer W., Dupuis V. // Phys. Rev. 2010. Vol. B81. P. 144403-144414.
- [3] Кулаков А.Б., Лаврентьев И.П., Петинов В.И. //. ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 82–87.
- [4] Петинов В.И. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 2. С. 147–149.
- [5] Morish A.N. // Morfology and Physical Properies of Gamma Iron Oxide. Vol. 2. of Crystals / Ed. by H.C. Freyhardt. Berlin: Springer–Verlag, 1980.
- [6] Петинов В.И., Костыгов А.Н., Шкодинская Г.Ф. // Теоретические кривые намагничивания ансамблей однодоменных частиц с одноосной, кубической и смешанной анизотропиями. Черноголовка, отделение ИХФ РАН. Деп. ВИНИТИ № 369-76. Деп. С. 1–43.
- [7] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. // Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. Гл. 5.
- [8] Stoner E.C., Wohlfarth E.P. // Nature. 1947. Vol. 160.
 P. 650631; Trans. Phyl. Roy. Sos. A. 1948. Vol. 240.
 P. 599–642.
- [9] Neel L. // Compt. Rend. Acad. Sci. 1947. Vol. 224.
 P. 1550–1551.
- [10] Ген М.Я., Миллер А.В. // Поверхность. 1983. Т. 2. С. 150–158.
- [11] Петинов В.И. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 10. С. 1–3.
- [12] Кульницкий Б.Я., Петинов В.И. // Кристаллография. 1994.
 Т. 79. № 1. С. 147–149.
- [13] Morales M.P., Pecharroman C., Gonsales Carren T., Serna C.J. // J. Sol. St. Chem. 1994. Vol. 108. N 1. P. 158–163.