

Ферромагнитный резонанс кобальтовых наночастиц в полимерной оболочке

© Р.Б. Моргунов^{*,**,**}, А.И. Дмитриев^{*,**}, Г.И. Джардималиева^{*}, А.Д. Помогайло^{*},
А.С. Розенберг^{*}, Y. Tanimoto^{***}, M. Leonowicz^{****}, E. Sowka^{****}

* Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

** Оренбургский государственный университет,
460018 Оренбург, Россия

*** Graduated School of Sciences, Hiroshima University,
739-8526, Higashi-Hiroshima, Japan

**** Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology,
02-577 Warsaw, Poland

E-mail: morgunov20062006@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 2006 г.)

Методом ферромагнитного резонанса исследованы магнитные свойства кобальтовых сферических наночастиц размером $\sim 5-9$ nm в полимерной оболочке. Металлополимерный комплекс был приготовлен методом фронтальной полимеризации кобальтового акриламидного комплекса с последующим термолизом при температуре 643 К. Анализ спектров ферромагнитного резонанса показал, что материал имеет высокую температуру блокирования ~ 700 К. Постоянная анизотропии, равная 0.5 erg/cm^3 , имеет несколько большее значение, чем для макроструктур кобальта. Причина этого отличия связана с преобладанием поверхностной анизотропии наночастиц. Вычислена постоянная поверхностной анизотропии 0.17 erg/cm^2 , определено поле анизотропии ~ 350 Ое. Обнаружено влияние полимерной оболочки на магнитные свойства наночастиц.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 04-02-17576, 04-03-32634), грантом Президента РФ (МД-6378.2006.2), INTAS N 7834, Фондом содействия отечественной науке (JSPS). Авторы признательны Institute for Molecular Sciences (Japan) за предоставление необходимого оборудования.

PACS: 75.75.+a, 75.50.Tt

1. Введение

Необычные магнитные свойства наночастиц связаны с поверхностными и квантово-размерными эффектами. Наночастицы, внедренные в полимерную оболочку, важны для практического применения, поскольку полимерная пленка предохраняет их от агрегации и от взаимодействия с внешней средой. Химическое и механическое взаимодействия атомов наночастицы с оболочкой создают иные условия для приповерхностных слоев по сравнению с атомами, расположенными в объеме наночастицы. Поскольку поверхностные эффекты, как правило, вносят большой вклад в магнитные свойства наночастиц, представляет интерес исследование взаимодействия оболочки с наночастицей, установление магнитных свойств самой оболочки и обнаружение корреляций в поведении металлических наночастиц и оболочки.

Кобальт является ферромагнитным металлом, представляющим интерес в форме наночастиц для создания магнитных носителей информации высокой плотности. Магнитные наночастицы должны иметь большую коэрцитивную силу, что позволяло бы избегать саморазмагничивания вследствие тепловых флуктуаций [1]. Магнитные свойства кобальтовых наночастиц исследованы во многих работах (см., например, [2–22]), в которых было обнаружено, что свойства наночастиц определяются методами и условиями их приготовления. В настоящей

работе методом магнитного резонанса исследованы кобальтовые наночастицы размером $\sim 5-9$ nm, внедренные в полимерную оболочку. Цель работы заключалась в обнаружении и комплексном исследовании влияния полимерной оболочки на магнитные свойства наночастиц и определении магнитных параметров, обуславливающих их пригодность к практическому применению.

2. Методика экспериментов и приготовления образцов

Для получения наночастиц кобальта был использован акриламидный комплекс нитрата Со(II) состава $[\text{Co}(\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (СоААм), который превращали в полимерный продукт методом фронтальной полимеризации (ФП) [23]. Установлен следующий элементный состав полученного продукта СоААм: С — 28.6%, Н — 4.4%, N — 16.7%, Со — 11.6%. Это хорошо согласуется с расчетными значениями: С — 29.6%, Н — 5.0%, N — 16.7%, Со — 11.7%. Порошок СоААм представлял собой бесформенные агломераты (блоки) частиц с размером менее 10^{-4} см ($\rho = 1.53 \text{ g/cm}^3$) розового цвета. Для проведения ФП твердые образцы СоААм использовали в виде прессованных цилиндрических таблеток: диаметр образца $d = 0.8$ см, высота $h = 1.2-1.5$ см, плотность $\rho = 1.45 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$,

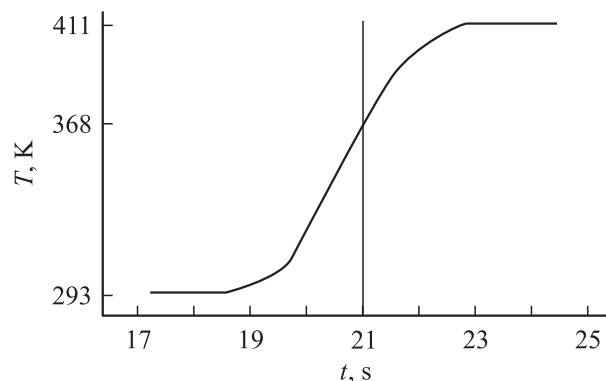


Рис. 1. Температурный профиль полимеризационного процесса во фронтальном режиме для $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T = 413 \text{ K}$, $d = 1.2 \text{ cm}$, $\rho = 1.38 \text{ g/cm}^3$).

$d = 1.2 \text{ cm}$, $h = 2.4\text{--}2.6 \text{ cm}$, $\rho = 1.38 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$. Образцы помещали в стеклянные ампулы при атмосферном давлении или вакуумировали до $1 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$. Инициирование фронта полимеризации осуществляли за счет нагревания нижней части образца нихромовым элементом с терморегулятором. Скорость движения фронта определяли визуально.

Тепловая волна ФП распространялась при внесении теплового возмущения на короткий период ($\sim 10 \text{ s}$) в концевую часть спрессованного в виде цилиндра образца мономера. Реакция контролировалась визуально по перемещению границы окрашивания по образцу. Наблюдался четкий переход светло-розовой окраски исходного мономера в темно-вишневую в ходе полимеризации. Инициирование реакции оказалось оптимальным в температурном интервале 413–493 К. Ниже указанного интервала полимеризационная волна не возникала, а выше формировался фронт глубокого окисления с образованием оксидных и карбидных форм металла. Установлено, что изменение температуры инициирования существенно не влияет на скорость распространения фронта и максимальную температуру фронта реакции. Температурный профиль реакции представлен на рис. 1. Ширина реакционной зоны, включающей как зону прогрева, так и зону самой реакции, равна 1 см.

Для получения нанокompозитного материала полимерный продукт CoAAm подвергался термолизу при температурах 643–1073 К в изотермических условиях и самогенерируемой атмосфере. Металлосодержащий компонент полимерного нанокompозита извлекали последовательной обработкой водными растворами HCl и HNO_3 при температурах 293–323 К, полимерный остаток тщательно отмывали дистиллированной водой, сушили в вакууме при 313 К.

Продукты термического превращения изучали ИК-спектроскопией в области $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ (спектрофотометр Specord 75 IR) с целью выявления эволюции CoAAm в ходе ФП и последующего термолиза.

Размеры кобальтсодержащих наночастиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке JEM 1200 EXII. Фазовый состав анализировали рентгенографическим методом на дифрактометре Philips 1040 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

Спектры магнитного резонанса были получены с помощью спектрометра Bruker ESR-300 X-диапазона при температурах $T = 8\text{--}290 \text{ K}$ в криостате Oxford Instruments. Температура образца в резонаторе в процессе записи спектров поддерживалась с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-3}$. Образец помещали в пучность магнитной составляющей микроволнового поля. Измеряемый сигнал магнитного резонанса был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчивости $d\chi/dH$. Специальные меры предосторожности были предприняты для контроля частоты микроволнового поля, которая измерялась электронным частотометром с периодом 0.5 с, и в процессе измерений ее колебания не превышали 10^{-5} от основной частоты 9.4152 GHz, в том числе при попадании в условия резонанса. Добротность резонатора в процессе измерений контролировалась. Контур образец–резонатор при достижении резонансных условий в образце из настройки не выходил, и его добротность $Q = 2600\text{--}3000$ не изменялась. Мощность СВЧ в резонаторе составляла 10^{-4} W .

3. Результаты

Металлополимерный нанокompозит получали ранее разработанным полимер-опосредованным синтезом в ходе ФП и термических превращений металлосодержащего мономерного прекурсора CoAAm [24]. По данным проникающей электронной микроскопии микроструктура кобальтсодержащего нанокompозита, полученного при 643 К, представляет собой совокупность сферических наночастиц со средним размером 5–9 нм, гомогенно распределенных в полимерной матрице (рис. 2). Дифрактограмма продукта имеет пики, соответствующие характеристическим линиям ГЦК β -кобальта с параметром решетки $a_1 = 3.54470 \text{ \AA}$ (рис. 3). Широкие линии спектра свидетельствуют о формировании нанокристаллической структуры. Каких-либо указаний на присутствие окисленных форм кобальта в условиях

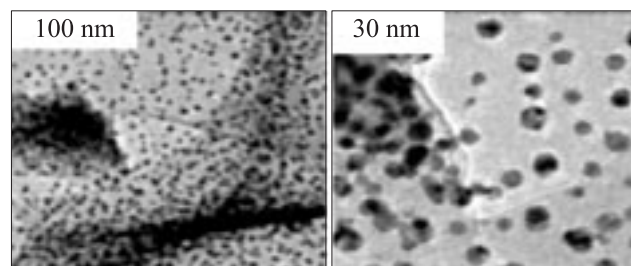


Рис. 2. ТЕМ-изображения сферических кобальтовых наночастиц в полимерной матрице при температуре термолиза 673 К.

Данные элементного и гравиметрического анализа продукта термоллиза CoAAm

Продукт	Найдено, %					Гравиметрический анализ, %
	C	H	N	O	Остаток	
Продукт термоллиза CoAAm (643 K)	37.0	2.6	8.7		48.8 (38.4% Co)	39.6 (металлосодержащий компонент)
Полимерная матрица	58.6	3.2	12.5	25.7	—	60.4
Продукт термоллиза CoAAm (873 K)	54.6	3.2	4.1		36.2	—

формирования и длительного хранения нанокompозита не получено.

Таким образом, можно говорить о формировании композита в виде структуры ядро-оболочка.

Для более детального изучения структуры ядро-оболочка металлополимерного нанокompозита были проведены специальные исследования по выделению полимерной оболочки и изучению ее состава и строения методами элементного анализа, гравиметрии и ИК-спектроскопии (см. таблицу).

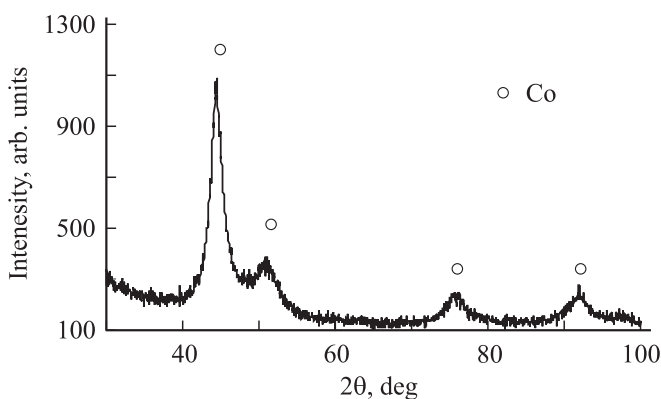


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма продуктов термоллиза CoAAm, полученных при 673 К.

В ИК-спектре полимерного CoAAm (поли-CoAAm), полученного ФП, имеются полосы поглощения в области валентных колебаний OH и NH. Отсутствие полос поглощения $\nu\text{C}=\text{C}$ и $\delta(=\text{CH})$ при 1580 и 980 cm^{-1} подтверждает распад $\text{C}=\text{C}$ связей в ходе полимеризации. По данным ИК-спектроскопии можно заключить, что при термоллизе исходная структура полимерного комплекса разрушается с сохранением отдельных фрагментов: валентные колебания OH и NH (3400 cm^{-1}), внеплоскостные деформационные колебания NH_2 (900 cm^{-1}) и низкочастотные колебания (800 , 650 , 500 cm^{-1}). Появляются широкие полосы поглощения в области 1600 cm^{-1} , что указывает на наличие валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$, характерных для сопряженных систем типа триеновых и диеновых фрагментов. Данные ИК-спектроскопии окончательно не поняты и требуют дальнейшего изучения.

Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными, свидетельствующими о достаточной стабильности полученных кобальтовых наночастиц, можно предположить, что в ходе полимер-опосредованного синтеза формируется структура ядро-оболочка. В частности, при температуре термоллиза 643 К ядро состоит из ферромаг-

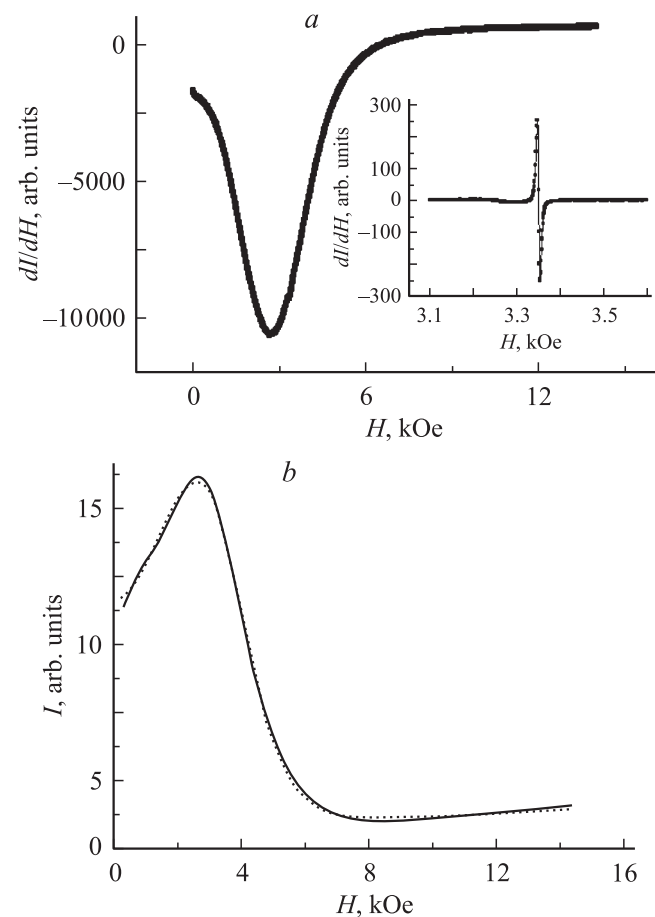


Рис. 4. а) Спектр ФМР наночастиц в полимерной оболочке при $T = 8\text{ K}$. Стрелкой показана линия, отвечающая ЭПР оболочки. На вставке представлен спектр ЭПР полимерной оболочки (точки) и его аппроксимация лоренцевой линией (сплошная линия). б) Спектр поглощения микроволновой мощности кобальтовыми наночастицами при $T = 13\text{ K}$ (точки) и его аппроксимация функцией Ландау-Лифшица (сплошная линия).

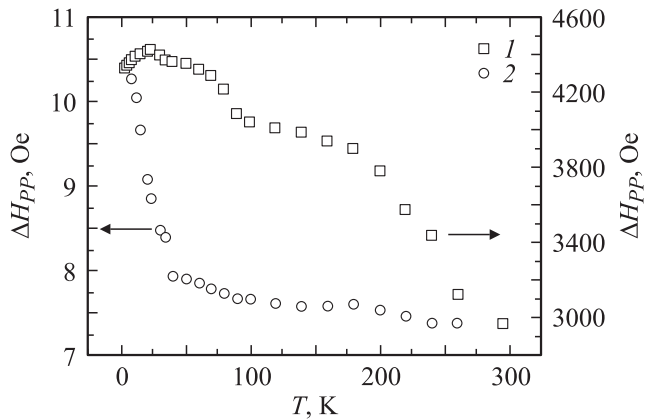


Рис. 5. Температурная зависимость ширин линий ΔH_{PP} магнитного резонанса кобальтовых наночастиц (1) и полимерной оболочки (2).

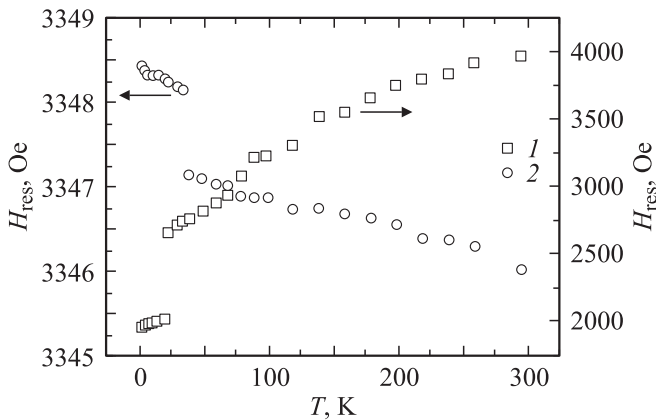


Рис. 6. Температурная зависимость резонансного поля H_{res} магнитного резонанса кобальтовых наночастиц (1) и полимерной оболочки (2).

нитного металлического кобальта, а оболочкой является сопряженная полимерная цепь. При более высоких температурах термолитиза по данным рентгенофазового анализа появляется еще и карбидная фаза.

Спектр ферромагнитного резонанса (ФМР) в кобальтовых наночастицах (рис. 4) при температурах $T = 8\text{--}290\text{ K}$ представлял собой одиночную слегка асимметричную линию довольно большой ширины ΔH_{PP} , типичный для ФМР формы (рис. 5). Спектр ЭПР полимерной оболочки без наночастиц имеет узкую одиночную линию лоренцевой формы (см. вставку на рис. 4, а), интенсивность которой на семь порядков ниже, чем линии наночастиц. Оценки показывают, что число спинов в такой оболочке составляет 10^{17} spin/g. Таким образом, оболочка не вносила существенного вклада в магнитный момент образца. Нагрев образца от 8 до 290 K приводил к смещению и сужению линии ФМР наночастиц. Основные параметры спектра магнитного резонанса кобальтовых наночастиц и полимерной оболочки изменялись с температурой, как показано на рис. 5, 6.

Температурные зависимости $\Delta H_{PP}(T)$ и резонансного поля $H_{res}(T)$ для спектра ФМР наночастиц представлены на рис. 5 и 6 соответственно. Отличительной особенностью температурной зависимости ширины линии ΔH_{PP} наночастиц является наличие „перегиба“ при температуре 25 K, который разделяет всю область на две части (рис. 5). При температуре 8 K значение ΔH_{PP} составляло 4300 Oe, затем при нагревании до 25 K отмечалось небольшое возрастание ΔH_{PP} до 4400 Oe. Таким образом, при температурах 8–25 K ширина линии спектра ЭПР наночастиц слабо чувствительна к температуре. При дальнейшем увеличении температуры до 290 K наблюдалось существенное уменьшение ΔH_{PP} до 3000 Oe.

Температурная зависимость резонансного поля спектра ФМР кобальтовых наночастиц представлена на рис. 6. Значение резонансного поля H_{res} немонотонно изменялось с ростом температуры. Здесь можно также выделить две области. При температурах 8–25 K отмечался слабый рост H_{res} от 1950 Oe при 8 K до 2100 Oe при 25 K. В окрестности 25 K наблюдался резкий скачок значения резонансного поля до 2700 Oe, затем происходило плавное увеличение H_{res} до 4000 Oe.

В отличие от спектра ФМР наночастиц спектр полимерной оболочки (без наночастиц) представлял собой одиночную линию лоренцевской формы. Ширины линии спектра ЭПР полимерной оболочки имела значения ~ 10 Oe, существенно меньшее, чем ширина линии ФМР наночастиц. Температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР полимерной оболочки представлена на рис. 5. При температурах 8–25 K наблюдалось резкое уменьшение ΔH_{PP} , затем при дальнейшем нагревании от 25 до 290 K происходило слабое уменьшение ширины линии спектра ЭПР полимерной оболочки.

Зависимость резонансного поля спектра ЭПР полимерной оболочки от температуры представлена на рис. 6. Значение резонансного поля полимерной оболочки оказалось близким к H_{res} кобальтовых наночастиц. В интервале температур 8–25 K происходит небольшое уменьшение H_{res} от 3348.5 Oe при 8 K до 3348 Oe при температуре 25 K, в окрестности которой наблюдалось резкое уменьшение параметра H_{res} . При дальнейшем

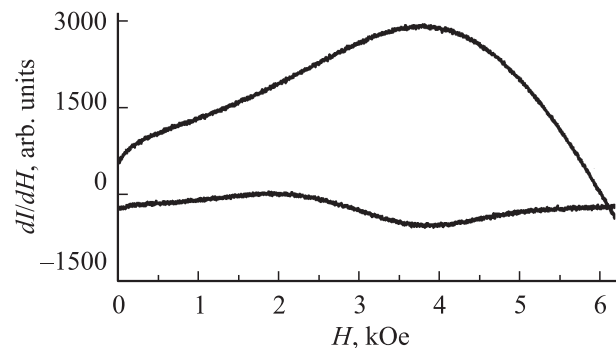


Рис. 7. Участки спектров ФМР при $T = 293\text{ K}$ кобальтовых наночастиц, полученные при нарастании и убывании магнитного поля развертки спектрометра.

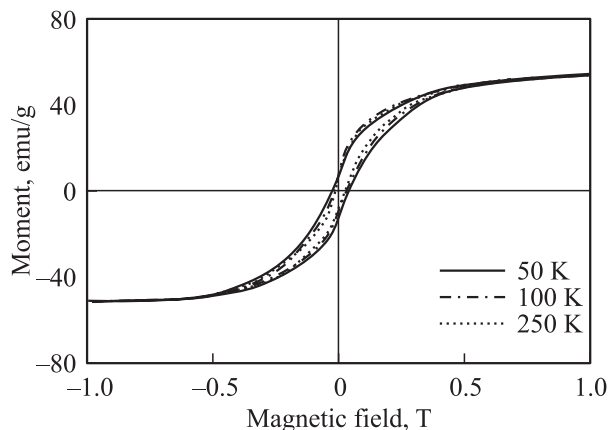


Рис. 8. Петли гистерезиса при температурах 50, 100, 250 К наночастиц кобальта после ФП и термолиза при температуре 673 К.

увеличении температуры до 290 К происходит монотонное уменьшение значения резонансного поля.

Таким образом, исходя из температурных зависимостей ширины линии и резонансного поля спектра ЭПР в полимерной оболочке, можно сделать вывод о корреляции температурных зависимостей ширин линий и резонансных полей полимерной оболочки и кобальтовых наночастиц, внедренных в нее, что указывает на наличие взаимодействий между наночастицами Co и полимерной оболочкой.

Спектры ФМР, полученные при нарастании и убывании магнитного поля развертки спектрометра, не совпадают, т. е. наблюдается гистерезис микроволнового поглощения (рис. 7), что свидетельствует о наличии внутреннего поля в образце и остаточной намагниченности. Следовательно, в образце наблюдался ФМР. Другим доказательством этого факта является петля гистерезиса с коэрцитивной силой на уровне 100 Ое (рис. 8) [25].

4. Обсуждение полученных результатов

Известно несколько уравнений движения для намагниченности ферромагнетика в постоянном и микроволновом полях. Как показано в работах [26,27], наиболее удобным и приводящим к количественному согласию с экспериментом по наблюдению ФМР в сферических металлических наночастицах оказывается уравнение Ландау–Лифшица. Форма линии поглощения описывается уравнением

$$\chi''(H) = \frac{1}{\pi} \times \frac{H_{\text{res}} \Delta H_{PP} [(H_{\text{res}}^2 + \Delta H_{PP}^2) H^2 + H_{\text{res}}^4]}{[(H - H_{\text{res}})^2 H_{\text{res}}^2 + \Delta H_{PP}^2 H^2] [(H + H_{\text{res}})^2 H_{\text{res}}^2 + \Delta H_{PP}^2 H^2]},$$

которое достаточно хорошо аппроксимировало спектры ФМР кобальтовых наночастиц. На рис. 4, b представле-

на аппроксимация спектра поглощения микроволновой мощности этой функцией. Видно, что модель Ландау–Лифшица успешно описывает ФМР в наших экспериментах.

Магнитный резонанс в оболочке может быть связан с формированием π -сопряженного полимера в ходе термолиза исходного металлополимера, на что указывают ИК-спектральные исследования. В этом случае наблюдаемый нами слабоинтенсивный сигнал ЭПР отвечает неспаренным π -электронам, делокализованным по фрагментам полимера, которые и дают в спектре линию с g -фактором 2.00275, близким к g -фактору свободного электрона (2.0023). Вероятно, основным механизмом образования парамагнитных центров в полимере является межмолекулярный или внутримолекулярный перенос электронов в местах локализации структурных нарушений. Весьма интересно, что при температуре 25 К наблюдается магнитный фазовый переход в полимере оболочки, который приводит к скачкообразному изменению параметров спектра ЭПР полимера. Природа магнитного резонанса в полимере оболочки в настоящее время остается непонятой. Отметим, что нельзя также полностью исключать вклад в спектр ЭПР полимерной оболочки небольшой доли парамагнитной примеси.

Обнаруженную корреляцию температурных зависимостей ширин линий и резонансных полей наночастиц и полимерной оболочки можно объяснить взаимодействием между ними. Известно, что параметры спектров ФМР определяются величиной свободной энергии единицы объема ферромагнетика, которая в общем случае может быть представлена в виде суммы поверхностного размагничивающего поля, энергии магнитной кристаллографической анизотропии, обменной и магнитоупругой энергии. Механический контакт наночастиц с оболочкой приводит к изменению магнитоупругой составляющей свободной энергии кобальтовых наночастиц. Таким образом, наблюдается обратный магнитоупругий эффект.

Согласно модели Стонера–Вольфарта, спины атомов, образующих наночастицу, могут вращаться не только когерентно под действием внешнего магнитного поля, но и более сложно, образуя спиновые моды — „вихри“ намагниченности. По этой модели поле анизотропии $H_a = 3-3.5H_C$. Таким образом, зная величину коэрцитивной силы $H_C = 100$ Ое, оценим величину поля анизотропии, равную 350 Ое.

Постоянная анизотропии K_{eff} определяется вкладом двух составляющих — постоянной объемной анизотропии K_V и постоянной поверхностной анизотропии K_S . Вычислим постоянную анизотропии K_{eff} из уравнения $H_a = K_{\text{eff}}/M_S$, зная намагниченность насыщения M_S , равную 800 Ое, и величину поля анизотропии: $K_{\text{eff}} = 0.5 \cdot 10^7$ эрг/см³. Отметим, что намагниченность насыщения несколько больше по величине, чем для макроскопических материалов, что согласуется с теоретическими предсказаниями [28,29], согласно которым увеличение магнитного момента наночастиц переходных

металлов по сравнению с макромолекулярным образом связано с уменьшением координационного числа $3d$ -атомов на поверхности наночастицы.

Из уравнения $K_{\text{eff}} = K_V + 6K_S/d$, где d — диаметр наночастицы, и в соответствии с тем, что объемная анизотропия K_V для наночастицы практически совпадает со значением константы анизотропии для макромолекулярного образца [30], определим постоянную поверхностной анизотропии K_S , равную 0.17 erg/cm^2 . Теоретические оценки постоянной поверхностной анизотропии для $3d$ -электронов [31] дают от 0.1 до нескольких единиц erg/cm^2 .

Ферромагнитные наночастицы при определенной температуре (температуре блокирования) переходят в суперпарамагнитное состояние. Оценим температуру блокирования T_b , используя уравнение $T_b = K_{\text{eff}}V/25k_B$, где V — объем наночастицы, k_B — постоянная Больцмана. Для наночастицы диаметром $\sim 9 \text{ nm}$ температура блокирования $T_b \sim 700 \text{ K}$.

5. Заключение

Исследование методом ФМР кобальтовых наночастиц в полимерной оболочке позволило обнаружить ряд интересных свойств. Во-первых, наночастицы имеют большую намагниченность насыщения по сравнению с макроматериалом. Во-вторых, наночастицы имеют высокую температуру блокирования, значительно превышающую комнатную. Высокая температура блокирования указывает на сильную анизотропию, которая может быть связана с поверхностными эффектами в наночастицах. Корреляция параметров спектра ФМР наночастиц и спектра ЭПР полимерной оболочки указывает на наличие взаимодействия между оболочкой и внедренными в нее наночастицами. Обнаружен фазовый переход в полимере оболочки, приводящий к скачкообразному изменению параметров спектра ЭПР.

Таким образом, создан и изучен наноматериал, защищенный от внешних воздействий слабомагнитной оболочкой, потенциально пригодный для магнитной записи высокой плотности при температурах много выше комнатной.

Список литературы

- [1] K. Ogrady, H. Laidler. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 616 (1999).
- [2] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.S. Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.* **76**, 6316 (1994).
- [3] M. Respaud. *J. Appl. Phys.* **86**, 556 (1999).
- [4] S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde. *J. Appl. Phys.* **73**, 6964 (1993).
- [5] Ю.А. Кошаров, Л.А. Бломенфельд, Н.А. Тихонов. *ЖФХ* **73**, 1856 (1999).
- [6] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spala, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [7] S. Takahashi, S. Maekawa. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1758 (1998).
- [8] J.M.D. Coey. *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 2107 (2001).
- [9] D.C. Edwards. *J. Mater. Sci.* **25**, 4175 (1990).
- [10] D.L. Leslie-Pelesky, X.Q. Zhang, R.D. Rieke. *J. Appl. Phys.* **79**, 5312 (1996).
- [11] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B. Weinstein, M.P. O'Horo, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russell, D.R. Huffman. *Science* **257**, 219 (1992).
- [12] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, R.D. Shull. *Nanostuct. Mater.* **3**, 85 (1993).
- [13] M. Respaud, J.M. Broto, H. Racoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoek, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T.O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret. *Phys. Rev. B* **57**, 2925 (1998).
- [14] Y. Yyakawa, S. Kohiki, M. Sato, T. Babasaki, H. Deguchi, A. Hidaka, H. Shimooka, S. Takahashi. *Physica E* **9**, 250 (2001).
- [15] R.W. Siegel. *Nanostruct. Mater.* **3**, 1 (1993).
- [16] H. Srikanth, R. Hajndl, C. Chirinos, J. Sanders, A. Sampath, T.S. Sudarshan. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3503 (2001).
- [17] T. Ji, H. Shi, J. Zhao, Y. Zhao. *J. Magn. Magn. Mater.* **212**, 189 (2000).
- [18] L. Chen, W.-J. Yang, C.-Z. Yang. *J. Mater. Sci.* **32**, 3571 (1997).
- [19] X. Cai, C. Zhong, S. Zhang, H. Wand. *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 253 (1997).
- [20] W.K. Sakamoto, D.H.F. Kanda, C.L. Carvalho. *J. Mater. Sci. Lett.* **19**, 603 (2000).
- [21] K. Hayamizu, Y.S. Aihara, W.S. Price. *J. Chem. Phys.* **113**, 4785 (2000).
- [22] J.Y. Bigot, J.C. Merle, O. Cregut, A. Daunois. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4702 (1995).
- [23] А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. *Высокомолекуляр. соединения А* **48**, 437 (2004).
- [24] А.С. Розенберг, А.В. Раевский, Е.И. Александрова, О.И. Колесова, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. *Изв. РАН. Сер. хим.* **862**, 233 (2001).
- [25] E. Sowka, M. Leonowicz, J. Kazmierczak, A. Slawska-Waniewska, A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva. *Physica B* **384**, 282 (2006).
- [26] E. de Biasi, C.A. Ramos, R.D. Zysler. *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 235 (2003).
- [27] R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 9347 (2000).
- [28] B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena. *J. Phys. Chem. A* **102**, 1748 (1998).
- [29] I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer. *J. Magn. Magn. Mater.* **168**, 64 (1997).
- [30] S.P. Gubin, Yu.I. Spichkin, Yu.A. Koksharov, G. Yu. Yurkov, A.V. Kozinkin, T.I. Nedoseukina, M.S. Korobov, A.M. Tishin. *J. Magn. Magn. Mater.* **265**, 234 (2003).
- [31] F. Bodker, S. Morup, S. Linderoth. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).