

05,12

## Магнитные и резонансные свойства наночастиц ферригидрита, легированных кобальтом

© С.В. Столяр<sup>1,2</sup>, Р.Н. Ярославцев<sup>1</sup>, Р.С. Исхаков<sup>2</sup>, О.А. Баяков<sup>2</sup>, Д.А. Балаев<sup>1,2</sup>,  
А.А. Дубровский<sup>2</sup>, А.А. Красиков<sup>2</sup>, В.П. Ладыгина<sup>3</sup>, А.М. Воротинов<sup>2</sup>, М.Н. Волочаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма  
при Президиуме КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: stol@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 10 августа 2016 г.)

Методом гидролиза солей 3d-металлов получены порошки наночастиц ферригидрита и наночастиц ферригидрита, легированных кобальтом в соотношении 5:1. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что кобальт равномерно размещается по характерным кристаллохимическим позициям ионов железа. Определены температуры блокировки. Оценены размеры частиц, величины намагниченности, константы поверхностной и объемной анизотропии. Легирование кобальтом приводит к существенному увеличению константы анизотропии частицы и формирует поверхностную вращательную анизотропию с  $K_u = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$ .

Работа поддержана Специальной программой Министерства образования и науки РФ для Сибирского федерального университета, а также грантами РФФИ № 16-03-00969 и РФФИ–ККФН р-сибирь-а (проект № 15-42-04171).

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44166.329

### 1. Введение

В настоящее время огромное внимание уделяется дисперсным магнитным наночастицам на основе железа [1]. Среди оксигидроксидов железа наибольшего внимания заслуживает метастабильный ферригидрит, свойства которого определяются составом, структурой и способом получения [2]. Химическую формулу ферригидрита обычно записывают в следующем виде:  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , однако ввиду дефектности структуры количество ОН-связей может меняться. В ферригидрите присутствует два типа анионных упаковок [3]. При образовании фрагмента с кубической упаковкой, в котором анионные плоскости располагаются в последовательности *ABCABC*, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  заселяют октаэдрические позиции, формируя два соседних слоя октаэдров, занятых железом. При образовании фрагмента с гексагональной упаковкой, в котором анионные плоскости располагаются в последовательности *ABAB* (*ACAC*), формируются одиночные слои октаэдров [4]. Ферригидрит формируется в ядре белкового комплекса — ферритина, представляющего собой капсулу из белка апоферритина (наружный и внутренний диаметры — 12 и 5–8 nm соответственно) [5]. Этот комплекс присутствует в органах практически всех высших животных и выполняет функцию хранения („депо“) железа.

Массивный ферригидрит является антиферромагнетиком (АФ). Однако при уменьшении размера АФ-частиц до наномасштаба магнитные свойства материала кардинально меняются. Во-первых, происходит рост антиферромагнитной восприимчивости и изменяется ее температурная зависимость [6,7]. Во-вторых, снижаются поле спин-флоп перехода и температура Нееля частицы [8,9]. В-третьих (и это качественно новый эффект), наночастицы ферригидрита приобретают постоянный магнитный момент, обусловленный неполной компенсацией моментов подрешеток в столь малых объектах. В результате, каждая наночастица ферригидрита оказывается в магнитном отношении необычным „гибридом“ антиферромагнетика и феррита. Благодаря необычным свойствам, приобретаемым при переходе в состояние нанодисперсии, частицы ферригидрита могут составить конкуренцию наночастицам обычных ферро- и ферримагнетиков, используемых в различных практических приложениях [10], в том числе для целенаправленного переноса лекарственных препаратов в организме, а также для контрастирования в магниторезонансной томографии [11]. Расширить область применения наночастиц можно путем модификации их магнитных свойств в результате легирования [12]. В настоящей работе изучены модификации статических и динамических магнитных свойств наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом и легированных кобальтом.

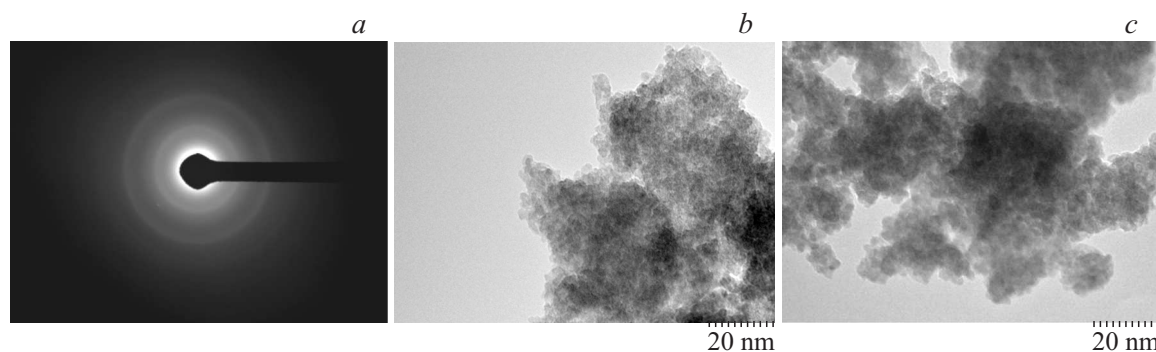


Рис. 1. Микродифракция наночастиц ферригидрита (а), изображения просвечивающего электронного микроскопа для нелегированных (b) и легированных кобальтом наночастиц ферригидрита (с).

## 2. Эксперимент

Химический ферригидрит получался медленным добавлением раствора щелочи NaOH (1 М) при комнатной температуре с постоянным перемешиванием к раствору хлорида железа FeCl<sub>3</sub> (0.02 М) до достижения нейтрального значения pH. Скорость добавления щелочи варьировалась в диапазоне от 0.01 до 0.001 mol/min. Аналогичным образом получался образец, легированный кобальтом, но с добавлением в реакционный раствор соли кобальта (III). Выпавший осадок собирался на фильтре. Полученный осадок промывался и высушивался при комнатной температуре. Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 (ускоряющее напряжение 100 kV) Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН. Мессбауэровские спектры были измерены на спектрометре MC-1104Em с источником <sup>57</sup>Co(Cr) на порошковых образцах толщиной 5–10 mg/cm<sup>2</sup> по естественному содержанию железа. Низкотемпературные измерения проведены с использованием криостата фирмы ООО „КРИОТРЕЙД“. Изомерные химические сдвиги указаны относительно α-Fe. Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре [13]. Исследуемый порошок фиксировался в измерительной капсуле в парафине. Для измерений температурных зависимостей магнитного момента  $M(T)$  использовались режимы охлаждения без поля (ZFC — zero field cooling) и во внешнем поле (FC — field cooling). Спектры магнитного резонанса были получены на спектрометре Bruker ELEXSYS 560, работающем в X-диапазоне (характерная частота СВЧ-излучения ~ 9.4 GHz), в области температур 100–300 К.

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты электронной микроскопии. На рис. 1 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии полученных наночастиц. На рис. 1, а приведена картина микродифракции, кото-

рая является характерной для наночастиц ферригидрита [14,15]. Наблюдаются два диффузных отражения с межплоскостными расстояниями  $d_1 = 1.6 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 2.7 \text{ \AA}$ . Средний размер частиц составил ~ 25 Å (рис. 1, b). Легирование кобальтом приводит к увеличению размеров до 35 Å (рис. 1, c). В табл. 1, в частности, приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа наночастиц, легированных кобальтом. Согласно полученным результатам, соотношение атомных концентраций Fe:Co составляет 5:1. Картины микродифракции наночастиц, легированных кобальтом, оказались идентичными представленной на рис. 1, а.

3.2. Результаты мессбауэровской спектроскопии. На рис. 2 приведен мессбауэровский спектр синтезированных наночастиц, измеренный при температуре 4 К, представляющий собой зеемановский секстет.

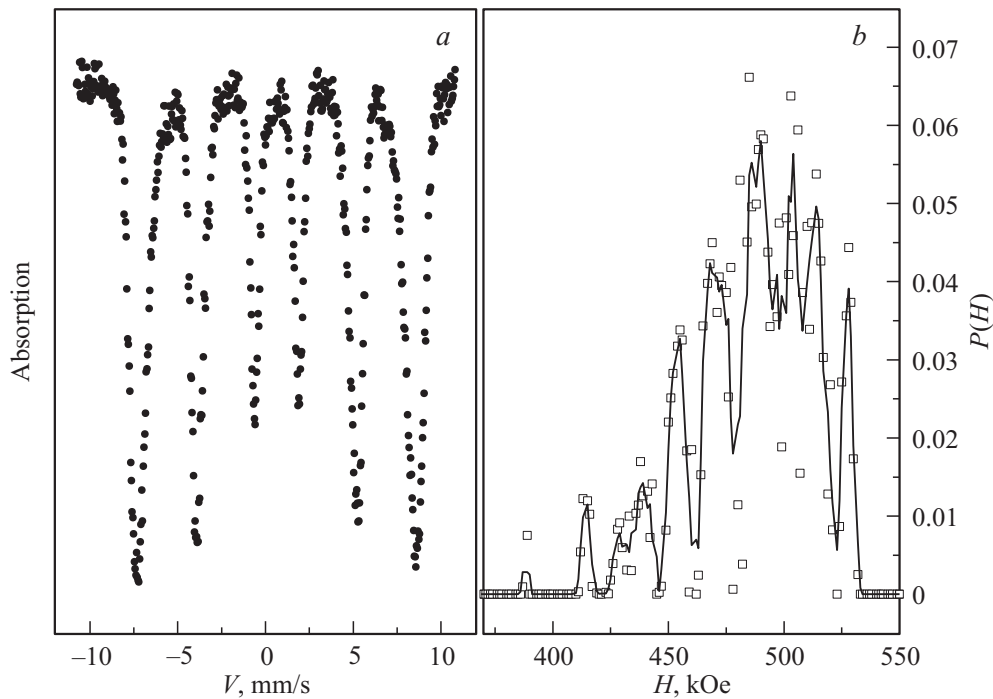
Таблица 1. Элементный состав наночастиц ферригидрита

Элемент	Ферригидрит, полученный химически		Ферригидрит, легированный Co	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%
Fe	66.97	36.73	55.12	30.32
O	33.03	63.26	33.09	63.53
Co	—	—	11.79	6.15

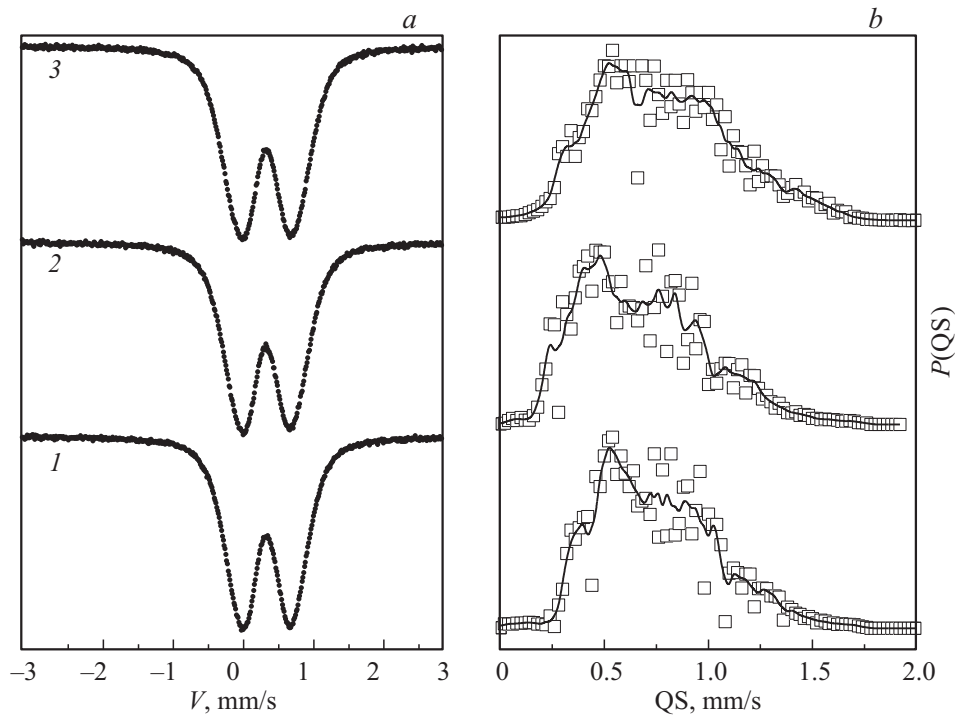
Таблица 2. Мессбауэровские параметры

IS, mm/s	H, kOe	QS, mm/s	W, mm/s	A	Позиция
0.409	521	0	0.22	0.038	—
0.639	516	0	0.29	0.070	—
0.431	511	0	0.35	0.10	—
0.492	491	-0.03	0.56	0.473	Fe1
0.453	467	0	0.55	0.239	Fe2
0.464	436	-0.01	0.56	0.080	—

Примечание. IS — изомерный химический сдвиг относительно α-Fe, H — сверхтонкое поле, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии поглощения, A — площадь под парциальным дублетом (заселенность позиции).



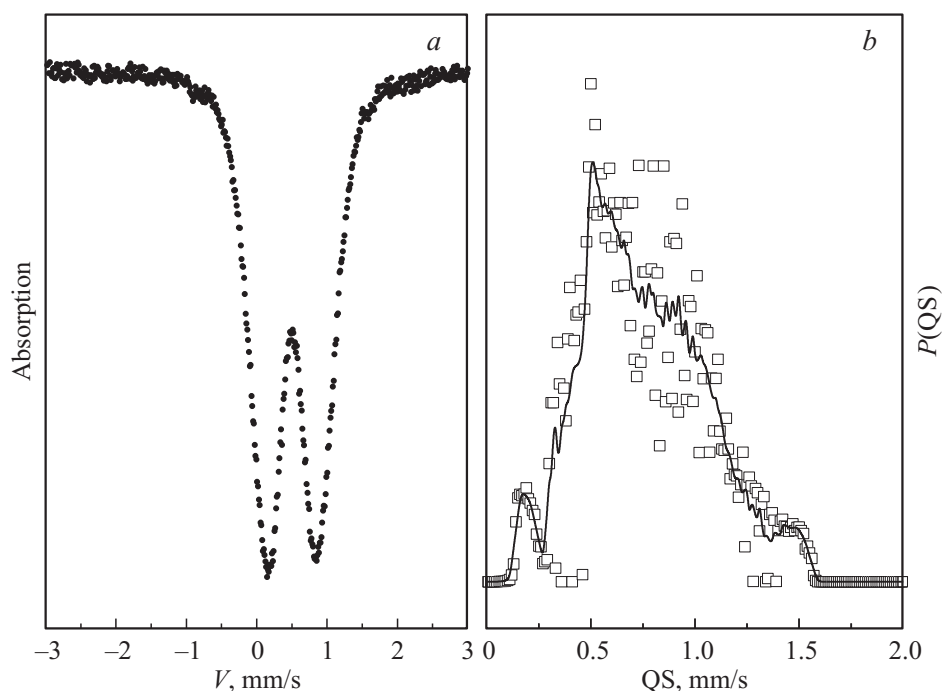
**Рис. 2.** Мессбауэровский спектр синтетического ферригидрита, записанный при температуре 4 К (*a*), и распределение вероятности сверхтонких полей в экспериментальном спектре (*b*).



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры трех „химических“ ферригидритов (*a*) и распределение вероятности квадрупольных расщеплений в экспериментальных спектрах (*b*). Номера спектров соответствуют номерам образцов в табл. 3.

Расшифровка спектра проведена в два этапа. На первом этапе определено распределение сверхтонких полей  $P(H)$  в экспериментальном спектре. Далее по положениям максимумов оценивались число и параметры неэквив-

валентных позиций ионов железа и строился модельный спектр. Модельный спектр подгонялся к экспериментальному при варьировании всего набора сверхтонких параметров. Такая подгонка приводила к обращению



**Рис. 4.** Мессбауэровский спектр ферригидрита, легированного кобальтом (а), и распределение вероятности квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре (b).

в нуль ложных составляющих спектра и уточнению параметров реальных подспектров. В табл. 2 приведены параметры парциальных секстетов, полученные в результате такой расшифровки. Рассчитанные параметры, в частности величины сверхтонких полей  $H$ , заселенности обнаруженных позиций  $A$ , величины квадрупольного расщепления  $QS$ , удовлетворительно согласуются с параметрами спектров Мессбауэра, полученных на ферригидритах природного и искусственного происхождения [2]. Заметное различие изомерных сдвигов в двух экспериментах может быть связано с разным числом ОН-групп в окружении ионов  $Fe^{3+}$ , что существенно влияет на электронную плотность на ядре железа [4].

На рис. 3 представлены мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре для трех образцов синтетического ферригидрита, полученных при различных скоростях добавления щелочи NaOH. Спектры представляют собой квадрупольные дублеты, характерные для разблокированных суперпарамагнитных (SP) частиц, с различной степенью уширения линий. Анализ распределения квадрупольных расщеплений  $P(QS)$  в экспериментальных спектрах (рис. 3, b) приводит к выводу о наличии по крайней мере трех неэквивалентных позиций железа с различной степенью искажения локального окружения. Модельные спектры формировались с учетом особенностей, наблюдаемых на распределении  $P(QS)$ , и подгонялись к экспериментальным спектрам при варьировании всего набора сверхтонких параметров. Результат расшифровки мессбауэровских спектров сведен в табл. 3. Позиции железа, обозначенные Fe1 и

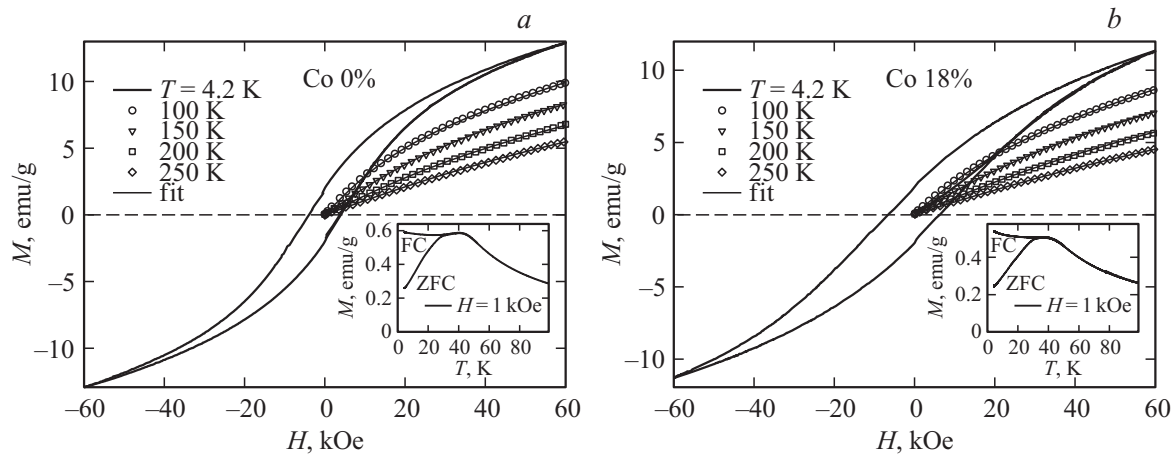
**Таблица 3.** Мессбауэровские параметры „химических“ ферригидритов

Номер образца	IS, mm/s	QS, mm/s	W, mm/s	A	Позиция
1	0.348	0.50	0.35	0.434	Fe1
	0.351	0.81	0.33	0.371	Fe2
	0.350	1.15	0.36	0.196	Fe3
2	0.344	0.50	0.37	0.453	Fe1
	0.349	0.83	0.34	0.368	Fe2
	0.347	1.19	0.36	0.179	Fe3
3	0.348	0.49	0.36	0.401	Fe1
	0.352	0.83	0.35	0.365	Fe2
	0.350	1.19	0.38	0.233	Fe3

**Таблица 4.** Мессбауэровские параметры ферригидрита, легированного кобальтом

IS, mm/s	QS, mm/s	W, mm/s	A	Позиция
0.343	0.50	0.37	0.45	Fe1
0.350	0.82	0.33	0.34	Fe2
0.348	1.16	0.35	0.21	Fe3
0.351	1.48	0.26	0.04	—

Fe2 отвечают кубической (ABCABC) и гексагональной (ABAB) упаковке лигандов соответственно, в то время как позиция Fe3 соответствует межслоевым ионам железа.



**Рис. 5.** Кривые намагничивания при различных температурах для наночастиц ферригидрита (а) и наночастиц ферригидрита, легированного кобальтом (б). Тонкие сплошные линии (fit) — результаты подгонки с помощью выражения (1). На вставках — температурные зависимости магнитного момента  $M(T)$ , измеренные в режимах ZFC и FC.

На рис. 4 приведены спектр Мессбауэра и распределение квадрупольных расщеплений  $P(QS)$  наночастиц, легированных кобальтом. Спектр был получен при комнатной температуре. В табл. 4 представлены результаты расшифровки. Из таблицы видно, что легирование кобальтом наночастиц оставляет параметры мессбауэровских спектров без изменений. Регистрируемые заселенности обнаруженных позиций Fe1, Fe2, Fe3 в легированных наночастицах идентичны заселенностям без кобальта. Полученные результаты свидетельствуют о том, что атомы кобальта равномерно распределяются среди позиций Fe1, Fe2, Fe3.

3.3. Результаты полученные на основе температурных и полевых зависимостей намагниченности. Температурные зависимости  $M(T)$ , измеренные в режимах ZFC и FC, приведенные на вставках к рис. 5, а, б, обнаруживают характерное SP-поведение. Регистрируется максимум зависимости  $M(T)_{ZFC}$ , в окрестности которого наблюдается расхождение с зависимостью  $M(T)_{FC}$ . При  $T < T_B$  зависимости  $M(H)$  демонстрируют гистерезис (рис. 5, а, б).

Для количественного анализа зависимостей  $M(H)$  при температурах  $T > T_B$  использовался подход, общепринятый для систем не взаимодействующих АФ-наночастиц, в котором магнитный момент образца обусловлен SP-поведением отдельных частиц с учетом их распределения по магнитным моментам, а также составляющей  $\chi_{AF}H$ , определяющей антиферромагнитный вклад в намагниченность. В этом случае зависимости  $M(H)$  описываются следующим выражением [16–18]:

$$M(H) = N_P \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} \mu_{\min} L(\mu_P, H) f(\mu_P) \mu_P d\mu_P + \chi_{AF} H. \quad (1)$$

В этом выражении  $L(\mu_P, H) = \coth(\mu_P H/kT) - 1/(\mu_P H/kT)$  — функция Ланжевена;  $f(\mu_P)$  — функция распределения магнитного момента частиц  $\mu_P$ ;

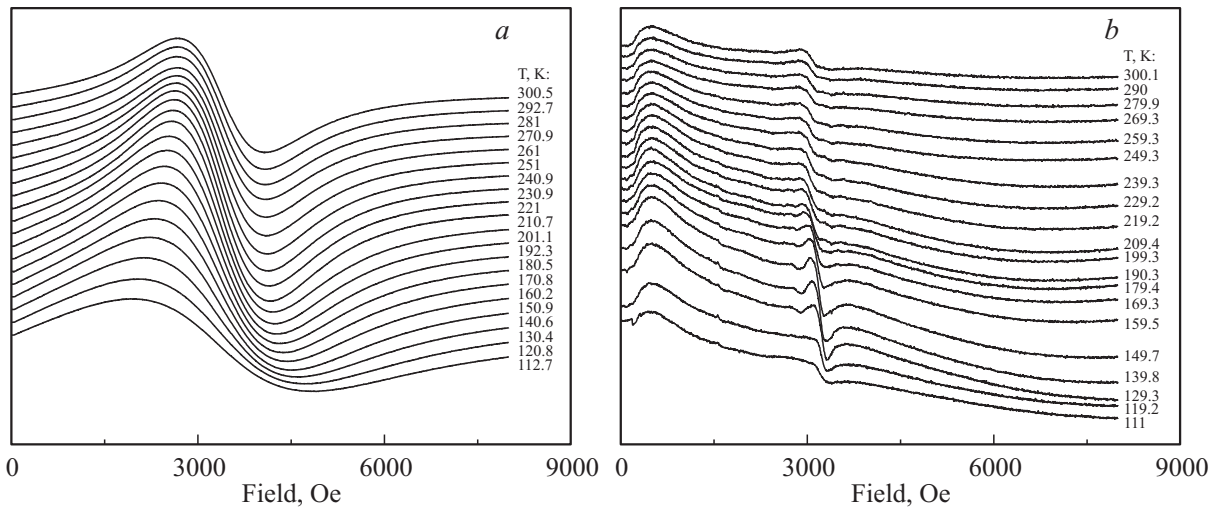
**Таблица 5.** Характеристики полученных образцов

Образец	$D$ , nm	$T_B$ , K	$H_C$ , kOe	$M_S$ , G	$\chi_{AF}$ , $10^{-4}$ , emu/(g · Oe)
Ферригидрит биологический	2	23.3	3.6	26	0.6
Ферригидрит химический	2.5	40	4	25	1.1
Ферригидрит, легированный Co (18 at.%)	3.5	36	5.3	7	1

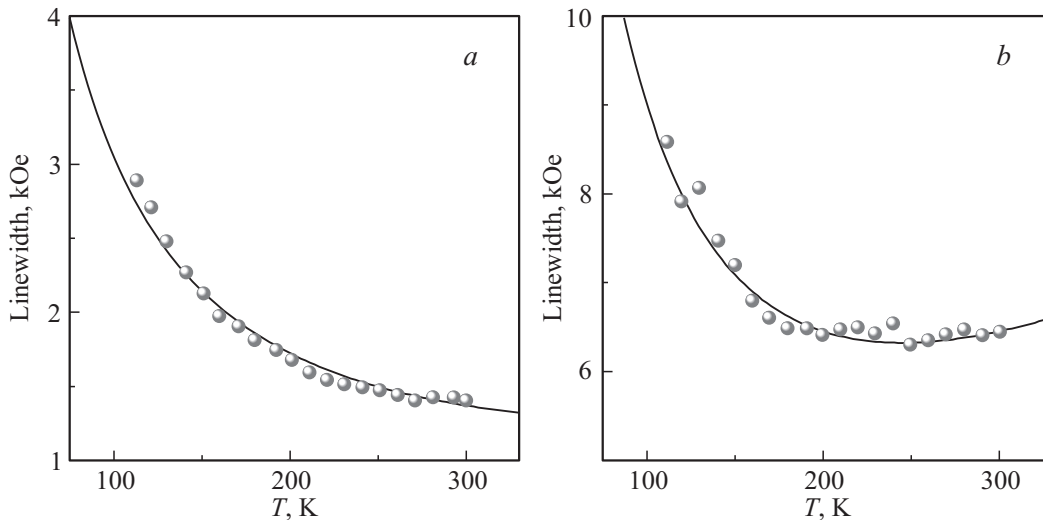
$N_P$  — количество частиц в единице массы образца. Было использовано логнормальное распределение  $f(\mu_P) = (\mu_P s (2\pi)^{1/2})^{-1} \exp\{-[\ln(\mu_P/n)]^2/2s^2\}$ , где среднее значение магнитного момента частицы  $\langle \mu_P \rangle = n \exp(s^2)$ ,  $s^2$  — дисперсия величины  $\ln \mu_P$ . В ходе обработки данных по выражению (1) добивались наилучшего согласия экспериментальных и подгоночных кривых [16] при каждой температуре. Из температурных зависимостей  $\langle \mu_P \rangle(T)$  и  $\chi_{AF}(T)$  путем экстраполяции к  $T = 0$  K определялись значения  $\langle \mu_P \rangle(T=0)$  и  $\chi_{AF}(T=0)$  (табл. 5).

В табл. 5 приведены величины размера  $D$  частиц, температуры блокировки  $T_B$ , коэрцитивного поля  $H_C$ , намагниченности насыщения  $M_S$  и антиферромагнитной восприимчивости  $\chi_{AF}$ . Для сравнения в таблице также представлены характеристики наночастиц ферригидрита, полученных в результате культивирования бактерий [4, 19, 20].

3.4. Результаты исследований методом ферромагнитного резонанса (ФМР). Температурные зависимости величины резонансных полей и ширины линии ФМР зависят от химического состава изучаемых наночастиц. На рис. 6 приведены кривые ФМР наночастиц ферригидрита. Видно, что легирование атома-



**Рис. 6.** Спектры ферромагнитного резонанса, записанные в диапазоне температур  $\sim 100\text{--}300\text{ K}$ , для наночастиц ферригидрита (a) и наночастиц, легированных кобальтом (b).



**Рис. 7.** Температурные зависимости ширины линии ферромагнитного резонанса для наночастиц ферригидрита (a) и ферригидрита, легированного кобальтом (b). Сплошные линии — результат подгонки.

ми кобальта существенно модифицирует спектры поглощения. На рис. 7 показаны температурные зависимости ширины линии ферромагнитного резонанса  $\Delta H(T)$ . Согласно результатам работ [21,22], в порошках хаотически ориентированных частиц ферромагнетиков и ферритов ширина линии поглощения оказывается немонотонной функцией температуры:  $\Delta H(T) = \Delta H_s(T) + \Delta H_u(T)$ , где  $\Delta H_s(T)$  — вклад в уширение, обусловленный суперпарамагнетизмом наночастиц,  $\Delta H_u(T)$  — вклад в уширение, обусловленный разбросом направлений полей анизотропии частиц (неоднородное уширение), который является определяющим при низких температурах.  $\Delta H_s(T)$  и  $\Delta H_u(T)$  являются функциями ланжевеновского параметра  $x = (MV\omega)/(\gamma kT)$ , где  $M$  — намагниченность,  $V$  — объем частицы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $\omega$  — частота,  $\gamma$  — гиро-

магнитное отношение.  $\Delta H_s(T) = \omega\alpha(x - L_1)/(\sqrt{3x\gamma L_1})$ ;  $\Delta H_u(T) = (3\omega\varepsilon L_2)/(\gamma L_1)$ , где  $\alpha = 0.01$  — параметр затухания,  $\varepsilon = K\gamma/M\omega$ ,  $K$  — константа анизотропии,  $L_{1,2}$  — функции Ланжевена.

Кривые, приведенные на рис. 7, характеризуются двумя подгоночными параметрами:  $KV$  и  $MV$ . Для случая исходных наночастиц ферригидрита  $KV = 2 \cdot 10^{-14}$  erg и  $MV = 2.4 \cdot 10^{-18}$  ед. Для наночастиц, легированных кобальтом,  $KV = 5.3 \cdot 10^{-14}$  erg и  $MV = 2.46 \cdot 10^{-19}$  ед. В табл. 6 представлены полученные значения, а также приведены  $KV$  и  $MV$  наночастиц ферригидрита биогенного происхождения, резонансные кривые для которых были приведены в работе [20]. В таблице также приведены соответствующие параметры ферритиновых комплексов, рассчитанные из температурных кривых ФМР [23].

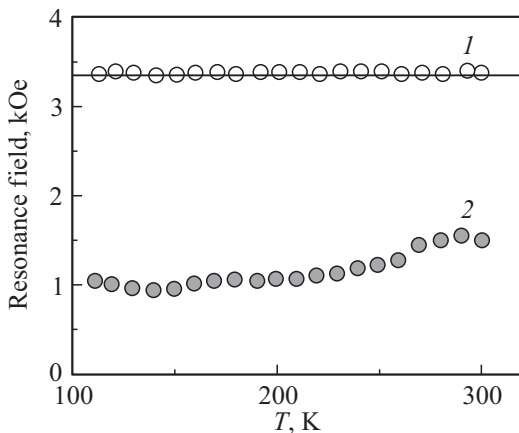
**Таблица 6.** Подгоночные параметры кривых, полученных при помощи теории [21,22]

Параметр	Ферригидрит			Ферритин [23]
	биогенный	химический	химический+Со	
$KV$ , erg	$1.25 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$5.3 \cdot 10^{-14}$	$2.5 \cdot 10^{-14}$
$MV$ , emu	$2.37 \cdot 10^{-18}$	$2.4 \cdot 10^{-18}$	$2.46 \cdot 10^{-19}$	$1.9 \cdot 10^{-17}$

Как для наночастиц ферригидрита, так и для легированных Со наночастиц в исследуемом диапазоне температур интенсивность сигнала ФМР наночастиц ферригидрита практически линейно уменьшалась во всем измеряемом диапазоне температур, что свидетельствует о том, что наночастицы находятся в разблокированном, суперпарамагнитном состоянии.

На рис. 8 приведены зависимости резонансных полей изучаемых наночастиц ферригидрита. Точки кривой 1 описывают зависимость  $H_r(T)$  наночастиц ферригидрита, точки кривой 2 — зависимость  $H_r(T)$  наночастиц ферригидрита, легированных кобальтом. Резонансное поле наночастиц ферригидрита в рассматриваемом диапазоне температур остается неизменным  $H_r = \omega/\gamma = 3350$  Ое. Для наночастиц, легированных кобальтом, наблюдается немонотонный рост  $H_r(T)$  ( $H_r = 1000$  Ое при  $T = 100$  К,  $H_r = 1600$  Ое при  $T = 300$  К), причем выполняется соотношение  $H_r < \omega/\gamma$ . Другими словами, наблюдается изотропный сдвиг  $H_r$ , зависящий от температуры, свидетельствующий о наличии в наночастицах ферригидрита, легированных кобальтом, поверхностной анизотропии вращательного типа [24]. Как известно, поверхностная магнитная анизотропия обусловлена отличием симметрии окружения поверхностных атомных магнитных моментов от имеющей место для объемных.

Одной из разновидностей поверхностной анизотропии является однонаправленная обменная анизотропия, воз-

**Рис. 8.** Зависимость резонансного поля от температуры для наночастиц ферригидрита (1) и наночастиц легированных кобальтом (2).

никающая на границе раздела ферро(ферри)магнетик–антиферромагнетик [25,26]. Явление однонаправленной анизотропии, заключающееся в существовании единственного энергетически выгодного направления для вектора намагниченности  $M$ , внешне проявляется в смещении петли гистерезиса  $M(H)$  относительно нулевого значения приложенного магнитного поля  $H$ . Однако если кристаллографическая анизотропия антиферромагнетика невелика, то смещение петли гистерезиса не наблюдается (увеличивается коэрцитивное поле), а магнитная структура антиферромагнитного слоя будет поворачиваться вслед за приложенным внешним полем. В данном случае поверхностная анизотропия будет являться вращательной анизотропией. Обнаружение однонаправленной анизотропии в антиферромагнитных наночастицах, например NiO [6,27,28], а также в изучаемых нами антиферромагнитных наночастицах ферригидрита может быть связано с „ферромагнитной“ поверхностью, обусловленной дефектностью, или же со спин-стекольным поведением поверхности, также обусловленной дефектами. Согласно результатам работ [29,30],  $3K_u/MR = \omega/\gamma - H_R$ , где  $K_u$  — константа поверхностной анизотропии,  $M$  — намагниченность,  $R$  — радиус частицы. Подставляя в данное выражение величины  $M$  и  $R$ , найденные при фитировании зависимостей  $\Delta H(T)$ , получаем константу вращательной анизотропии  $K_u = 1.6 \cdot 10^{-3}$  erg/cm<sup>2</sup>.

#### 4. Заключение

Методом гидролиза солей железа получены порошки наночастиц ферригидрита и наночастиц ферригидрита, легированных кобальтом. Определены размеры частиц, величины намагниченности, константы поверхностной и объемной анизотропии, температуры блокировки. Легирование кобальтом приводит к существенному увеличению константы анизотропии частицы и формированию поверхностной вращательной анизотропии с  $K_u = 1.6 \cdot 10^{-3}$  erg/cm<sup>2</sup>.

#### Список литературы

- [1] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222 (2007).
- [2] E. Murad, U. Schwertmann. *Am. Mineral.* **65**, 1044 (1980).
- [3] E. Jansen, A. Kyek, W. Schafer, U. Schwertmann. *Appl. Phys. A* **74**, s1004 (2002).
- [4] S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, Y.L. Gurevich, V.P. Ladygina, R.S. Iskhakov, P.P. Pustoshilov. *Inorg. Mater.* **43**, 638 (2007).
- [5] Z. Wang, C. Li, M. Ellenburg, E. Soistman, J. Ruble, B. Wright, J.X. Ho, D.C. Carter. *Acta Cryst. D* **62**, 800 (2006).
- [6] S.A. Makhlof, F.T. Parker, F.E. Spada, A.E. Berkowitz. *J. Appl. Phys.* **81**, 5561 (1997).
- [7] J.T. Richardson, D.I. Ylagas, B. Turk, K. Forster, M.V. Twigg. *J. Appl. Phys.* **70**, 6977 (1991).
- [8] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli, M. Godinho. *Phys. Rev. B* **68**, 212408 (2003).

- [9] X.G. Zheng, C.N. Xu, K. Nishikubo, K. Nishiyama, W. Higemoto, W.J. Moon, E. Tanaka, E.S. Otabe. *Phys. Rev. B* **72**, 014464 (2005).
- [10] K. Dobretsov, S. Stolyar, A. Lopatin. *Acta Otorhinolaryngol. Ital.* **35**, 97 (2015).
- [11] E.V. Inzhevatin, E.V. Morozov, E.D. Khilazheva, V.P. Ladygina, S.V. Stolyar, O.V. Falaleev. *Bull. Exp. Biol. Med.* **158**, 807 (2015).
- [12] A. Punnoose, T. Phanthavady, M.S. Seehra, N. Shah, G.P. Huffman. *Phys. Rev. B* **69**, 054425 (2004).
- [13] Д.А. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. *ПТЭ* **3**, 167 (1985).
- [14] R.K. Kukkadapu, J.M. Zachara, J.K. Fredrickson, S.C. Smith, A. C. Dohnalkova, C. K. Russell. *Am. Mineral.* **88**, 1903 (2003).
- [15] Y. Guyodo, S.K. Banerjee, R. Lee Penn, D. Burlison, T.S. Berquo, T. Seda, P. Solheid. *Phys. Earth Planet. Inter.* **154**, 222 (2006).
- [16] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, R.S. Iskhakov, V.P. Ladygina, R. N. Yaroslavtsev. *J. Magn. Magn. Mater.* **410**, 171 (2016).
- [17] N.J.O. Silva, V.S. Amaral, L.D. Carlos. *Phys. Rev. B* **71**, 184408 (2005).
- [18] C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J.M. Broto, K.K.W. Wong, S. Mann. *J. Magn. Magn. Mater.* **241**, 430 (2002).
- [19] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.А. Дубровский, С.В. Семенов, О.А. Баюков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Л.А. Ищенко. *ЖЭТФ* **146**, 546 (2014).
- [20] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Р.Н. Ярославцев, О.А. Баюков, А.М. Воротынов, М.Н. Волочаев, А.А. Дубровский. *ФТТ* **58**, 1724 (2016).
- [21] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов. *ЖЭТФ* **102**, 1409 (1992).
- [22] I.S. Poperechny, Y.L. Raikher. *Phys. Rev. B* **93**, 014441 (2016).
- [23] E. Wajnberg, L.J. El-Jaick, M.P. Linhares, D.M.S. Esquivel. *J. Magn. Res.* **153**, 69 (2001).
- [24] R.J. Prosen, J.O. Holmen, B.E. Gran. *J. Appl. Phys.* **32**, S91 (1961).
- [25] J. Nogués, I.K. Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [26] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
- [27] S.A. Makhlof, H. Al-Attar, R.H. Kodama. *Solid State Commun.* **145**, 1 (2008).
- [28] H. Bi, S. Li, Y. Zhang, Y. Du. *J. Magn. Magn. Mater.* **277**, 363 (2004).
- [29] F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov, E. Dubois. *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 175 (1998).
- [30] F. Gazeau, V. Shilov, J.C. Bacri, E. Dubois, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher, V.I. Stepanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 535 (1999).