

Магнитные свойства композита частиц DyMn_2O_5 — Mn_3O_4

© Г.С. Патрин,^{1,3} М.М. Матаев,² М.Р. Абдраймова,² Ж.И. Турсинова,² А.Т. Кездикбаева,⁴ Я.Г. Шиян,^{1,3}
В.Г. Плеханов¹

¹ Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

² Казахский государственный женский педагогический университет,
050000 Алматы, Казахстан

³ Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр, КНЦ СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

⁴ Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
100028 Караганда, Казахстан
e-mail: patrin@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 23 июня 2020 г.

В окончательной редакции 6 ноября 2020 г.

Принято к публикации 15 ноября 2020 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований магнитных и резонансных свойств композита частиц DyMn_2O_5 — Mn_3O_4 . Установлено, что наблюдаются два магнитных перехода при температурах $T_1 \approx 65$ К и $T_2 \approx 230$ К, причем T_1 отличается от температур переходов для исходных материалов, что связывается с межчастичным взаимодействием. Температура T_2 соответствует примесной фазе DyMnO_3 (1 at.%). В спектре магнитного резонанса наблюдаются три пика СВЧ поглощения, что объясняется в рамках модели двухфазной в магнитном отношении системы. Один резонанс приписывается Mn_3O_4 , а два других пика — ансамблю сильно анизотропных частиц DyMn_2O_5 со случайным распределением осей анизотропии.

Ключевые слова: магнитные переходы, мультиферроики, намагниченность, композитный материал.

DOI: 10.21883/JTF.2021.04.50625.210-20

Введение

В настоящее время активно изучаются соединения из класса материалов, относящихся к сложным оксидам [1]. Создавая композитные материалы на основе различных оксидов, удается получить как чисто магнитные соединения, так и те, которые относятся к классу мультиферроиков.

Большой интерес представляют и композитные материалы нано- и микроразмерного масштабов [2]. Это обусловлено тем, что в неоднородных средах, каковыми являются границы раздела материалов, нарушается симметрия относительно инверсии пространства и времени [3]. Таким образом, эти условия создают предпосылки для связи магнитной и электрической подсистем. Одним из направлений является создание твердых растворов из магнетиков и сегнетоэлектриков, например, в системе BiFeO_3 — PbTiO_3 [4]. Также для усиления межфазной связи возможно создание структурированных композитов путем смешивания различных материалов.

В этом направлении перспективными являются соединения семейства манганитов и оксиды со структурой шпинели [5]. В работе [6] представлены результаты исследования магнитных и сегнетоэлектрических свойств методом магнитной нейтронографии в семействе RMn_2O_5 ($R = \text{Y, Tb, Ho, Er, Tm}$). В этих соединениях наблюдается колоссальный магнитоэлектрический эффект, который связывается с фазовым переходом от магнитной несоизмеримой и слабо сегнетоэлектриче-

ской фаз к магнитной соразмерной и сегнетоэлектрической фазам. Также к этому ряду следует добавить соединение DyMn_2O_5 [7], где обнаружено большое изменение диэлектрической проницаемости в магнитном поле. Этот необычный эффект, по-видимому, обусловлен высокой чувствительностью магнитного состояния в несоизмерной фазе к внешнему воздействию.

Другим интересным примером является тетрагональная шпинель Mn_3O_4 . В магнитном отношении это соединение является неколлинеарным антиферромагнетиком ниже 43 К, а при понижении температуры ниже 39 К происходит переход в несоизмерную фазу [8]. В этом соединении обнаружен большой магнитоэлектрический эффект [9,10], что связывается с сильной спин-орбитальной связью ионов Mn^{3+} .

Для перечисленных выше соединений общим является то, что они содержат магнитные ионы Mn с разной валентностью.

Мы решили исследовать, как меняются магнитные свойства разных соединений мультиферроиков при изготовлении из них композитного материала.

1. Приготовление образцов и методики измерений

Полученные образцы сложных оксидов были приготовлены методом твердофазной реакции. Для синтеза брали стехиометрические количества окислов R_2O_3

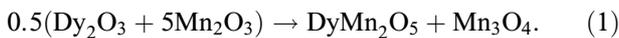
Таблица 1. Идентификация фаз в полученном композите

Химическая формула	Пространственная группа	Данные о зарегистрировании фаз	DB номер карты
DyMn_2O_5	55 Pbam (Орторомбическая)	DD (PDF-2/Release 2013 RDB)	01-072-1696
Mn_3O_4	141-I41/amd,choice-2 (Тетрагональная)	DD (PDF-2/Release 2013 RDB)	01-071-6262

Таблица 2. Параметры решетки магнитных фаз в композите

Соединение	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha (deg)	Beta (deg)	Gamma (deg)	V (Å ³)
DyMn_2O_5 [12]	7.377	8.523	5.702	90.000000	90.000000	90.000000	358.5
Mn_3O_4 [14]	5.759	5.759	9.456	90.000000	90.000000	90.000000	313.68

(ос. ч.), Mn_2O_3 (ос. ч.). Предполагаемая схема реакции следующая:



Смесь тщательно перетерли и проводили механоактивацию на шаровой планетарной мельнице, отжиг проводили в 5 стадий: I — 600°C, II — 700°C, III — 800°C, IV — 900°C, V — 1000°C с общей длительностью 34 h. Для улучшения гомогенности образца после каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания. Состав конечных продуктов контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Более детальная информация по синтезу манганитов представлена в работе [11].

Полученные фазы контролировали методом рентгенофазового анализа, который проводили на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku) с использованием Cu (K_α -излучения). Распределения кристаллитов по размерам были получены на установке CPS Disc Centrifuge, ModelDC 24000.

Магнитные характеристики были получены на СКВИД-магнитометре MPMS-XL в полях до 4 МА/м. Спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) измерялись на спектрометре Bruker E 500 CW EPR, действующем на частоте $\omega_{\text{MWF}} = 9.48$ GHz. Резонансные измерения проводились в интервале температур 80–500 К.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Структурные данные

На рис. 1 приведены рентгенографические данные изготовленных образцов. Как видно из рис. 1, b , где приведены положения пиков отражения, образцы представляют собой смесь двух фаз — DyMn_2O_5 [12] и Mn_3O_4 [13], что и представлено в табл. 1, в соотношении 51/49, т. е., действительно, практически имеем смесь окислов по формуле (1).

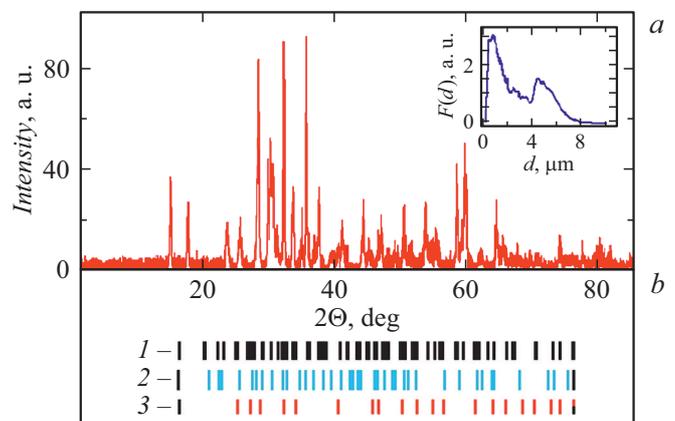


Рис. 1. a — дифрактограмма композита в системе $\text{DyMn}_2\text{O}_5\text{—Mn}_3\text{O}_4$, b — локация пиков: 1 — $\text{DyMn}_2\text{O}_5\text{—Mn}_3\text{O}_4$, 2 — DyMn_2O_5 ([12], рис. 1), 3 — Mn_3O_4 ([13], рис. 3). На вставке приведена функция распределения частиц по размерам.

Полученные параметры решеток оксидов, составляющих композит, приведены в табл. 2, что совпадает с литературными данными.

На вставке рис. 1 представлена функция распределения $f(d)$ кристаллитов по размерам. При данной технологии получения поликристаллов композита распределение имеет выраженный вид двух максимумов, где один максимум имеет место при $d_1 \approx 1.1 \mu\text{m}$, а второй — при $d_1 \approx 4.8 \mu\text{m}$. Как видно из кривой распределения, массив частиц по размерам заключен преимущественно в области $< 8 \mu\text{m}$. Весь интервал распределения частиц (блоков) по размерам простирается от 50 nm до 15 μm (отдельные кристаллиты).

2.2. Магнитостатические измерения

Как известно [15], в магнитном отношении монокристаллы DyMn_2O_5 показывают антиферромагнитное упорядочение ниже $T_N \approx 44$ К и переходы при $T = 18$

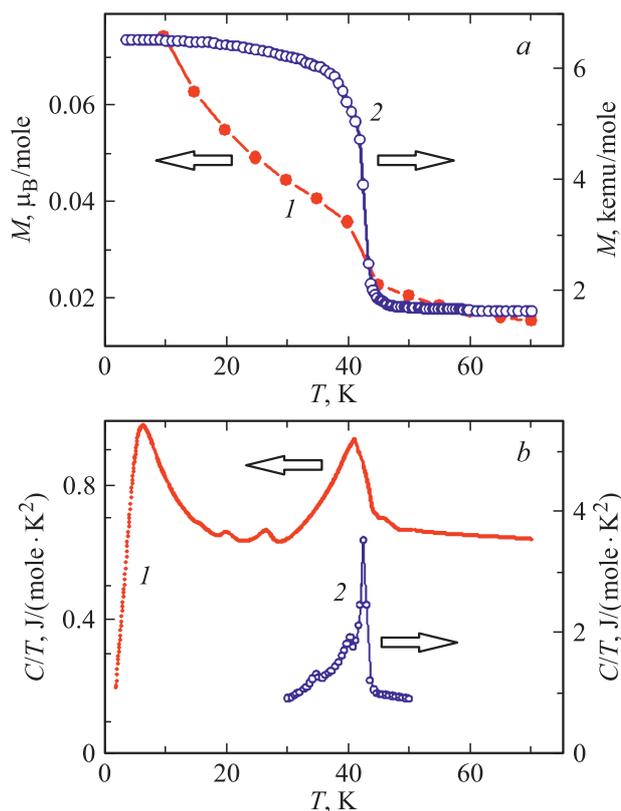


Рис. 2. Температурные зависимости: *a* — намагниченности и *b* — теплоемкости. Кривые 1 и 2 относятся к поликристаллическим соединениям DyMn_2O_5 и Mn_3O_4 соответственно. Кривые 1 на *a, b* взяты из работ [17] и [18] соответственно. Кривые 2 на рисунках *a* и *b* взяты из работы [9].

и 8.4 К, связанные с несоизмерными фазами. В литературе данные по магнитным свойствам этих соединений нано- и микроразмерного масштабов представлены весьма скудно. В случае синтеза нанокристаллического соединения Mn_3O_4 практически всегда появляются сопутствующие фазы Mn_2O_3 и (или) Mn_5O_8 [16]. Хотя их количество является небольшим тем не менее, они могут присутствовать в смеси. На рис. 2 приведены данные по намагниченности (рис. 2, *a*) и теплоемкости (рис. 2, *b*) для индивидуальных компонент, взятые из литературы [9,17,18]. Видно, что при $T > 45$ К никаких особенностей в температурных зависимостях намагниченности и теплоемкостей исходных соединений не наблюдается.

На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности ($M(T)$), измеренные в разных магнитных полях. Видно, что форма кривой $M(T)$ сильно зависит от величины поля измерения (кривые 1–4). В полях $H \leq 0.8$ МА/м наблюдаются две особенности при температурах ($T_1 \sim 65$ К и $T_2 \sim 230$ К), где происходит уменьшение намагниченности, которые можно идентифицировать как температуры упорядочения низкотемпературной и высокотемпературной магнитных фаз. Если при температуре T_1 переход является четким,

то при температуре T_2 он является размытым и занимает область $T > 50$ К. При увеличении поля измерения температурный интервал перехода увеличивается и в поле измерения $H = 8$ МА/м высокотемпературный переход уже не просматривается. Таким образом, кривая $M(T)$ является суммой нескольких слагаемых, причем высокотемпературная фаза более сильно подвержена влиянию внешнего магнитного поля. Для низкотемпературной фазы получены температуры перехода от магнитного поля $T_1 \approx 63, 65, 68, 76$ К при $H = 40, 400, 800, 4000$ кА/м соответственно.

Форма полевых зависимостей намагниченности ($M(H)$) сильно зависит от температуры измерения. При температуре жидкого гелия (рис. 4) в полях $H \leq 200$ кА/м наблюдается гистерезисная петля, но выход на насыщение не наблюдается вплоть до полей $H = 4$ МА/м (вставка на рис. 4). При повышении

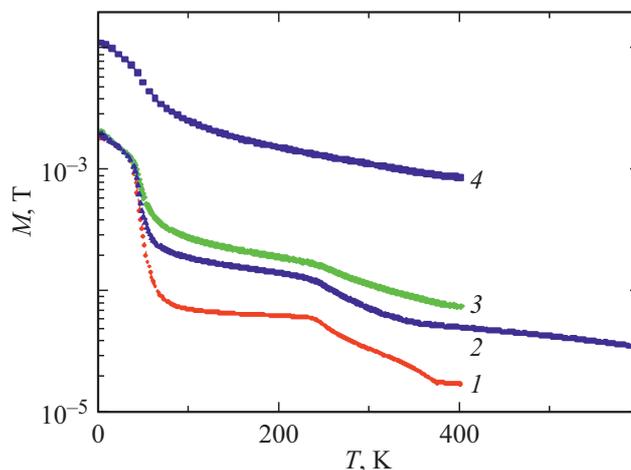


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности компонента $\text{DyMn}_2\text{O}_5\text{-Mn}_3\text{O}_4$. $H = 1 - 0.04, 2 - 0.4, 3 - 0.8, 4 - 4$ МА/м.

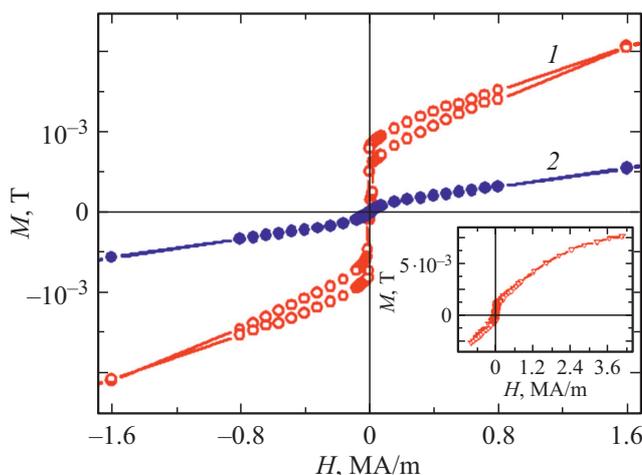


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности: 1, 2 — $T = 20, 70$ К. На вставке приведена петля намагниченности при $T = 4.2$ К, полученная до полей $H = 4$ МА/м.

температуры до величины $T = 65$ К еще наблюдается слабый гистерезис (рис. 4, кривая 1), а при температурах $T \geq 70$ К кривые $M(H)$ являются безгистерезисными (рис. 4, кривая 2). Однако вплоть до комнатных температур насыщение намагниченности при увеличении поля до 4 МА/м не происходит, кривые $M(H)$ имеют слабый наклон, уменьшающийся при повышении температуры. Если температура T_1 „сверху“ определяет область существования гистерезиса, то температура T_2 на полевых зависимостях никак не проявляется.

2.3. Магнитный резонанс

Магниторезонансные измерения могут дать дополнительные данные для понимания поведения магнитных фаз в полученном композитном материале. Были проведены измерения резонансного поглощения в температурном интервале $T = 80-450$ К. На рис. 5 приведен типичный спектр резонансного поглощения при $T = 300$ К. Получено, что экспериментальная резонансная кривая (незаполненные значки) имеет сложный вид. Мы аппроксимировали эту кривую суммой составляющих от производных линий поглощения лоренцевского типа (кривые 1–3) и на рис. 5 представлена наилучшая подгонка (кривая 4). Как видно, получилось очень неплохое соответствие. Для всех трех линий (рис. 5) на рис. 6, а представлены температурные зависимости резонансных полей (H_r). Отметим, что линия 1 с повышением температуры проявляет тенденцию к уменьшению величины резонансного поля. Для линии 2 видна слабая зависимость H_r от температуры с небольшим увеличением величины при повышении температуры. Линия 3 показывает наиболее сильную зависимость резонансного поля от температуры.

В поведении ширины линий (ΔH_{pp}) (рис. 6, b) характерно то, что ширина линии 2 монотонно уменьшается при увеличении температуры, тогда как ΔH_{pp} линий 1

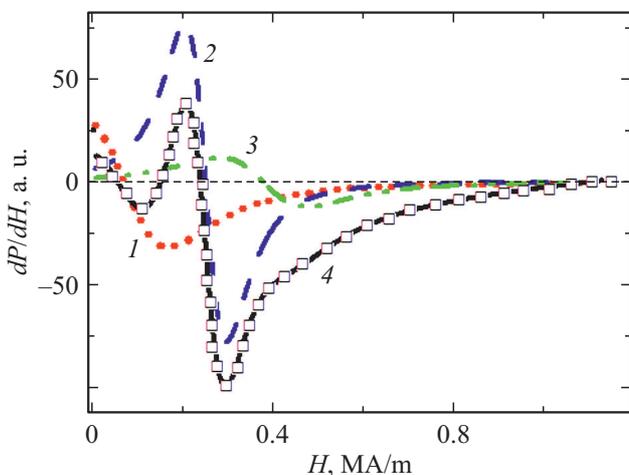


Рис. 5. Спектр магнитного резонанса. Незаполненные значки — эксперимент, 1–3 — разложение на составляющие линии, 4 — сумма составляющих. $T = 300$ К.

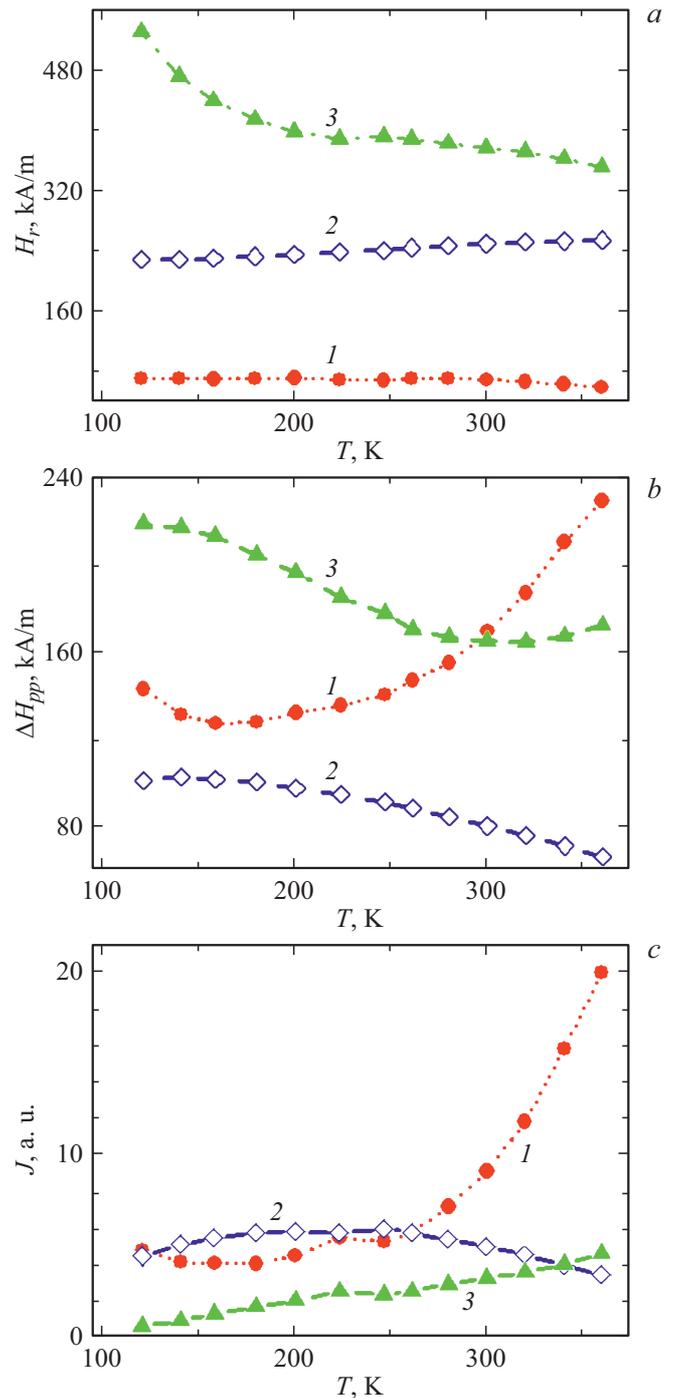


Рис. 6. Температурные зависимости параметров резонансных кривых. а — резонансное поле, б — ширины линий магнитного резонанса, с — интенсивности линий поглощения. Нумерация кривых соответствует линиям на рис. 5.

и 3 имеют минимум в температурной зависимости. При этом линия 1 в области $T > 200$ К показывает заметное увеличение ΔH_{pp} . Температурные зависимости интенсивностей (J), рассчитываемых как площади под соответствующими линиями поглощения [19], приведены на рис. 6, с. Здесь обращает на себя внимание

заметный рост интенсивности линии I при температурах $T > 250$ К.

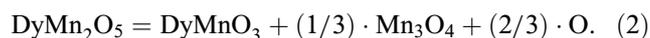
3. Обсуждение результатов

Как следует из приведенных выше данных, для монокристаллов DyMn_2O_5 и Mn_3O_4 температуры переходов приходятся приблизительно на один температурный интервал в районе 40–50 К. Если предположить, что созданный композит является простой смесью указанных соединений, то модификация магнитных свойств будет обусловлена главным образом взаимодействием гранул через их границы раздела. Это проявляется в отсутствии особенностей в температурной зависимости намагниченности при температурах ниже температур упорядочения исходных материалов. При изменении размеров частиц изменяется и температура Кюри, но она все равно не может быть больше, чем у объемного материала [20]. В нашем случае температура перехода повысилась примерно на 15 К, что свидетельствует о включении дополнительного механизма. Можно предположить, что таким механизмом является взаимодействие через границу соседних частиц, поскольку может меняться как координационное число магнитных ионов, так и обмен между соседними частицами.

Ранее было установлено [21], что при переходе на наноразмерный масштаб для частиц DyMn_2O_5 размером ~ 7 нм в матрице пористого кремния имеет место суперпарамагнитное поведение с температурой блокировки в районе 14 К. В случае наностержней [22] с соотношением $D/L_S \approx 2$ (D — диаметр стержня, L_S — его длина) для величин $L_S = 46, 84$ и 212 нм температуры перехода в антиферромагнитное состояние составляют $T_N \approx 42, 42$ и 50 К. Так же установлено, что намагниченность насыщения и коэрцитивная сила уменьшаются при увеличении L_S . Для наночастиц Mn_3O_4 [23] размером 15–25 нм изменение температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние не наблюдается. В нашем случае размеры частиц имеют размеры $d > 1 \mu\text{m}$, так что разброс по размерам не влияет на магнитные свойства. Известно, что при увеличении размера малых частиц при некотором критическом размере (d_c) намагниченность выходит на насыщение, например, для металлических частиц кобальта $d_c \sim 0.15 \mu\text{m}$ [24], для частиц манганита $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ этот размер составляет $0.2 \mu\text{m}$ [25]. Основной эффект здесь связан с подавлением низкотемпературных переходов из-за разупорядочения спинов на поверхности наночастиц. Однако температура упорядочения T_1 для полученного композита $\text{DyMn}_2\text{O}_5\text{--Mn}_3\text{O}_4$, хоть и не является температурой магнитного перехода ни для одного из исходных компонентов, тем не менее она коррелирует с температурой смягчения мод в инфракрасном диапазоне для редкоземельных соединений RMn_2O_5 за счет спин-фононного взаимодействия [26]. Авторы интерпретируют этот результат как проявление локальных

решеточных искажений, что важно для возникновения сегнетоэлектрической поляризации и магнитоэлектрического эффекта.

Высокотемпературный переход при T_2 не объясняется наличием частиц только DyMn_2O_5 и Mn_3O_4 . Также отметим малую величину намагниченности при температурах $T > 60$ К и сильную зависимость от магнитного поля по сравнению с низкотемпературными фазами. Повидимому, имеется еще одна фаза в малом количестве, которая маскируется основными фазами. Если привязываться к температуре высокотемпературного перехода ($T_2 \sim 230$ К), то в эту область попадает температура перехода в разупорядоченных редкоземельных манганитах (типа $\text{RE}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, здесь В — двухвалентный щелочноземельный элемент), где может реализовываться состояние типа спинового стекла [27]. В этих соединениях может возникать беспорядок среди ионов марганца за счет внедрения ионов B^{2+} , что приводит к образованию ионов Mn^{4+} . Однако в случае малых частиц смешанная валентность марганца возникает из-за нестехиометрии по кислороду. Как показано в работе [28], образование редкоземельного манганита может происходить по следующей схеме:



Эта реакция позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое соотношение фаз DyMn_2O_5 и Mn_3O_4 в конечном продукте.

Если принять, что композит является смесью двух магнитных веществ DyMn_2O_5 и Mn_3O_4 с примесью некой третьей фазы, то встает вопрос об идентификации пиков в спектре СВЧ поглощения на рис. 5. Как известно, поглощаемая при резонансе мощность СВЧ излучения определяется соотношением [29]

$$P = (\omega \cdot \chi'' \cdot h^2)/2, \quad (3)$$

где ω — резонансная частота, χ'' — мнимая часть тензора магнитной восприимчивости, h — амплитуда магнитного поля СВЧ излучения.

При изучении резонансных свойств композитных систем со слабым межчастичным взаимодействием, считая ширину линии отдельной частицы предельно узкой, можно использовать подход, развитый для описания неоднородных систем, в частности поликристаллических образцов [30]:

$$\chi''(\omega, H) = \left\{ \pi \cdot M_o \cdot \iint \delta[H - H_r(\omega, \theta, \varphi)] \sin \theta d\theta d\varphi \right\} / 4. \quad (4)$$

Здесь H_r — резонансное поле частицы, M_o — намагниченность насыщения, $\delta(x)$ — дельта функция Дирака, интегрирование в (4) ведется по полному телесному углу.

Из сравнения резонансных полей в нашем эксперименте с литературными данными для наночастиц

Mn_3O_4 [31] следует, что линия 2 на рис. 5 попадает в область полей, присущих наночастицам Mn_3O_4 , и может быть идентифицирована как соответствующая этому соединению. Поскольку мы имеем дело с ансамблем частиц с усредненными параметрами, тонкая структура не проявляется. Данные работы [32] позволяют сделать вывод, что магнитный резонанс определяется главным образом подсистемой ионов Mn^{2+} .

Резонанс от возможной фазы DyMnO_3 не должен наблюдаться по двум причинам. Во-первых, поскольку марганец входит в трехвалентном состоянии, он имеет значительное начальное расщепление [29], и на СВЧ-частоте $\omega_{\text{MWF}} = 9.48 \text{ GHz}$ маловероятно резонансное поглощение. Тем не менее в неупорядоченных керамических системах типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ наблюдался магнитный резонанс от суперпарамагнитных частиц в парамагнитной фазе от ферромагнитно-коррелированных спинов [33]. Во-вторых, количество этой фазы не должно превышать 1 at.%, что явно недостаточно для сигнала, сравнимого по своей интенсивности с сигналами других фаз (рис. 6, c).

Для соединения DyMn_2O_5 (орторомбическая симметрия) следует отметить наличие большой магнитной анизотропии с направлением легкого намагничивания вдоль оси \mathbf{b} [34]. Как известно [35], в случае поликристаллических систем (кристаллиты имеют одноосную магнитную анизотропию) спектр магнитного резонанса зависит от соотношения зеемановской энергии (E_Z) и энергии магнитной анизотропии (E_A). Если энергия магнитной анизотропии значительно превосходит зеемановскую энергию, то спектр имеет сложный вид и, как правило, состоит из двух пиков. В работе [35] на основе соотношения (4) численно проведен расчет формы спектра резонансного поглощения ансамбля частиц со случайным распределением осей анизотропии в зависимости от соотношения энергий E_A/E_Z . Один из пиков определяется долей частиц с преимущественным направлением внешнего магнитного поля вдоль легкой оси, а другой — долей частиц с направлением внешнего магнитного поля вдоль трудной оси. Из результатов расчета следует, что имеет место „перекачка“ интенсивности пиков СВЧ поглощения при изменении температуры. В нашем случае мы имеем качественное соответствие результатов такого расчета и проведенного эксперимента.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что в композите $\text{DyMn}_2\text{O}_5-\text{Mn}_3\text{O}_4$, созданном впервые, образуется система связанных частиц. Это проявляется в отличии магнитных свойств композита от свойств исходных материалов.

• Установлено, что при низких температурах магнитное поведение не может быть описано алгебраическим сложением исходных кривых материалов, также имеет

место увеличение температуры перехода в неупорядоченное состояние ($T \sim 65 \text{ K}$). Из-за кислородной нестехиометрии имеется небольшая примесь магнитной фазы (предположительно DyMnO_3) с температурой упорядочения $T \sim 230 \text{ K}$.

• Данные магнитного резонанса уверенно указывают на наличие ансамбля частиц Mn_3O_4 .

• Для фазы DyMn_2O_5 спектр поглощения связывается с магнитным резонансом в ансамбле сильно анизотропных частиц со случайным распределением осей анизотропии.

В последнем случае остаются открытыми вопросы о величине магнитной анизотропии в гранулах и межчастичном взаимодействии на границах раздела гранул.

Финансирование работы

Измерение спектров магнитного резонанса проводилось на оборудовании ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН.

Настоящие исследования ведутся при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № 05130165) и по государственному заданию Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSRZ-2020-0011) в рамках договора о сотрудничестве между Сибирским федеральным университетом, Институтом физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН и Казахским государственным женским педагогическим университетом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.A. Spaldin, S.-W. Cheong, R. Ramesh. *Phys. Today*, **63**, 38 (2010).
- [2] Why Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics. In book: *Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics*. V. 1. (Eds.: M. Alguero, J.M. Gregg, L. Mitoseriu.) (John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom, 2016).
- [3] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН*, **182**, 593 (2012).
- [4] H. Amorín, C. Correias, C.M. Fernández-Posada, O. Peña, A. Castro, M. Algueró. *J. Appl. Phys.*, **115**, 104104 (2014).
- [5] K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren. *Advan. Phys.*, **58**, 321 (2009).
- [6] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, K. Kohn. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 434206 (2008).
- [7] N. Hur, S. Park, S. Guha, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 107207 (2004).
- [8] C. Kim, E. Jo, B. Kang, S.L. Kwon, S. Lee. *Phys. Rev. B*, **86**, 224420 (2012).
- [9] R. Tackett, G. Lawes. *Phys. Rev. B*, **76**, 024409 (2007).
- [10] T. Suzuki, T. Katsufuji. *Phys. Rev. B*, **77**, 220402 (2008).
- [11] M.M. Mataev, S. Saxena, G.S. Patrin, Zh.Y. Tursinova, A.T. Kezdikbayeva, M.A. Nurbekova, G.U. Baitasheva. *Orient. J. Chem.*, **34**, 1312 (2018).
- [12] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3776 (1967).

- [13] E. Winkler, R.D. Zysler. *Phys. Rev. B*, **70**, 174406 (2004).
- [14] H. Dhaouadi, O. Ghodbane, F. Hosni, F. Touati. *International Scholarly Research Network ISRN Spectroscopy*. Vol. 2012, Article ID 706398, 8 p.
- [15] C. Wilkinson, F. Sinclair, P. Gardner, J.B. Forsyth, B.M.R. Wanklyn. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **14**, 1671 (2008).
- [16] L. Dimesso, L. Heider, H. Hahn. *Sol. St. Ionics*, **123**, 39 (1999).
- [17] Tai-Chun Han, Jauyn Grace Lin. *J. Appl. Phys.*, **99**, 08J508 (2006).
- [18] Z.Y. Zhao, M.F. Liu, X. Li1, L. Lin, Z.B. Yan, S. Dong, J.-M. Liu. *Sci. Rep.*, **4**, 3984 (7) (2014).
- [19] Ч. Пул. *Техника ЭПР-спектроскопии* (Мир, М., 1970).
- [20] Yu.A. Koksharov. *Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape and Interaction*. In book: *Magnetic Nanoparticles*. Ed. S.P. Gubin (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2009), p. 197.
- [21] T. Tajiri, Y. Ando, H. Deguchi, M. Mito, A. Kohno. *Phys. Proc.*, **75**, 1181 (2015).
- [22] Y.H. Tung, Ch.-Ch. Yang, T.-W. Hsu, Ch.-W. Kao, Y.Y. Chen. *AIP Adv.*, **7**, 055830 (2017).
- [23] R. Regmi, R. Tackett, G. Lawes. *JMMM*, **321**, 2296 (2009).
- [24] В.О. Васильковский, Г.С. Патрин, Д.А. Великанов, А.В. Свалов, П.А. Савин, А.А. Ювченко, Н.Н. Щеголева. *ФТТ*, **49**, 291 (2007).
- [25] L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, X. Obrador. *Phys. Rev. B*, **58**, R14697 (1998).
- [26] J. Cao, L.I. Vergara, J.L. Musfeldt, A.P. Litvinchuk, Y.J. Wang, S. Park, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B*, **78**, 064307 (2008).
- [27] E. Dagotto. *Nanoscale phase separation and colossal magneto-resistance. The physics of manganites and related compounds* (Springer, Berlin, 2003), ch. 13.
- [28] Л.Б. Ведмидь, В.Ф. Балакирев, А.М. Янкин, Ю.В. Голиков, О.М. Федорова. *Неорг. матер.*, **44**, 372 (2008).
- [29] А. Абрагам, Б. Блيني. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов* (Мир, М., 1972), т. 1.
- [30] A.G. Gurevich, G.A. Melkov. *Magnetization Oscillations and Waves* (CRC Press, NY., 1996)
- [31] Z. Durmus, A. Baykal, H. Kavas, M. Direkci, M.S. Toprak. *Polyhedron*, **28**, 2119 (2009).
- [32] H. Dhaouadi, O. Ghodbane, F. Hosni, F. Touati. *ISRN Spectroscopy*, **1** (2012).
- [33] Р.М. Еремина, К.Р. Шарипова, Л.В. Мингалиева, А.Г. Баделин. *Письма ЖЭТФ*, **98**, 952 (2013).
- [34] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, S. Guha, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 107207 (2004).
- [35] A. Sukhov, K.D. Usadel, U. Nowak. *JMMM*, **320**, 31 (2008).