

## Проявление поверхностных и размерных эффектов в магнитных свойствах наночастиц $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Краткий обзор)

© Д.А. Балаев<sup>1</sup>, А.А. Дубровский<sup>1</sup>, Ю.В. Князев<sup>1</sup>, С.В. Семенов<sup>1</sup>, В.Л. Кириллов<sup>2</sup>, О.Н. Мартьянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Полиморфная модификация оксида железа, известная как  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, существует только в виде наночастиц с характерными размерами до нескольких десятков нанометров. Частицы указанных размеров демонстрируют большую коэрцитивную силу, около 20 кОе при комнатной температуре. В области температур 80–150 К в  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит магнитный переход, сопровождающийся резким уменьшением коэрцитивной силы. В то же время, есть значительные различия в магнитном поведении „крупных“ ( $\sim 20$  nm) частиц и частиц ультрамалых размеров (до 6 nm). Ряд экспериментальных фактов свидетельствует о проявлении размерных эффектов, приводящих к изменению магнитной структуры в частицах указанных размеров. Кроме того, для таких частиц проявляется и поверхностный эффект — существенный вклад в магнитное поведение вносит поверхностная магнитная анизотропия. В настоящей работе проведен краткий обзор проявления указанных размерных и поверхностных эффектов в магнитных свойствах наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** оксид железа  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наночастицы, размерный эффект, поверхностная магнитная анизотропия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55654.12H

### 1. Введение

К настоящему времени известно, что оксид трехвалентного железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может существовать в пяти полиморфных структурных модификациях, обозначаемых как  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  and  $\xi$ . Модификации  $\alpha$  и  $\gamma$ , называемые, соответственно, как гематит и маггемит, являются наиболее известными и изученными, что во многом связано с распространенностью этих минералов в природе. Другие полиморфы встречаются достаточно редко, и существуют только в наноразмерном виде [1,2]. Недавно открытая  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фаза синтезируется при высоком давлении из  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2]. Среди менее изученных полиморфов оксида железа наиболее интересной с точки зрения магнитных свойств, и их практических применений, является  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Первые упоминания о модификации  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относятся к 30-м годам прошлого века [3]. Однако надежная идентификация кристаллической структуры  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была проведена только в конце XX века [4]. В Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> материалах в порошкообразном виде полиморф  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают в виде наночастиц размерами до  $\sim 30$  nm [5,6], либо в виде нанопроволок с характерными линейными размерами до  $\sim 100$  nm [7,8]. Есть работы по получению наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде тонких пленок на различных подложках [9–11], а также работы по изучению  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в боратных стеклах [12–14]. Недавно фаза  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде дендритной структуры была найдена в составе гео-

логической породы [15], в глазури древнего китайского фарфора [16] и краске японской традиционной вазы [17]. В этих случаях полиморф  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаруживался в присутствии диоксида кремния; присутствие SiO<sub>2</sub> является необходимым фактором для получения наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в различных методиках.

Наиболее важным для практических применений свойством  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является большая коэрцитивная сила, достигающая  $\sim 20$  кОе при комнатной температуре для частиц размерами  $\sim 20$  nm [18–20]. Кроме того, наночастицы  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эффективно поглощают электромагнитное излучение в сантиметровом диапазоне волн [1,21,22] (естественный магнитный резонанс). При этом, есть возможность „управления“ величинами коэрцитивной силы и поля резонансного поглощения путем варьирования размеров частиц и частичного замещения железа [21]. Вышесказанное открывает широкие возможности практических применений  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, появляющиеся при масштабировании методик приготовления на большое количество материала и разработке материалов с высоким наполнением  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Применения в практических приложениях в ближайшей перспективе могут быть различными — от высококоэрцитивных постоянных магнитов и материалов, поглощающих электромагнитное излучение, до сред для хранения информации [23].

Невозможность существования  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде объемного кристалла обусловлена низкой поверхностной энергией, характерной для крупной структуры [1,7].

Поэтому возможность реализации  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  только в наноразмерном виде уже можно считать поверхностным эффектом. Однако, помимо такого „термодинамического поверхностного эффекта“, в наноразмерных магнитных частицах  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  должны также проявляться эффекты, присущие всем магнитным наночастицам [24]. Здесь подразумевается, что частицы с размерами менее 30 nm являются магнитно однодоменными и могут проявлять суперпарамагнитное (СПМ) поведение, при этом вклад поверхностной магнитной анизотропии в процессы СПМ-блокировки может быть существенным. Кроме того, вероятно влияние размеров частиц на температуру магнитных переходов типа порядок–беспорядок, либо перехода от одного типа магнитной структуры к другому типу. Яркими примерами подобного размерного эффекта при уменьшении размера частиц являются понижение температуры перехода из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние [25–27], уменьшение значений характерных температур Морины и Вервея, соответственно, для гематита [25–27] и магнетита [28–30]. При определенном критическом размере частиц, указанные переходы Морины и Вервея не наблюдаются.

В структуре  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  атомы железа занимают четыре неэквивалентные позиции, что обуславливает возможность реализации достаточно сложной магнитной структуры. В настоящее время считается общепринятым, что в температурном интервале 150–500 K в  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  реализуется ферримагнитная коллинеарная структура [1], однако в температурном диапазоне от 150 до 80 K в  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  происходит магнитный переход, приводящий к кардинальному изменению магнитных характеристик [19–21]. Поэтому, по аналогии с другими оксидами железа и магнитными материалами, для  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  крайне необходимо понимать влияние размеров частиц на наличие указанного магнитного перехода. Также важно, каким образом проявляются и другие поверхностные эффекты. Настоящая работа является кратким обзором магнитных свойств ультрамалых частиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , где, в основном суммируются данные, полученные группой авторов данной статьи. Здесь под термином „ультрамалые“ подразумеваются размеры  $\sim 3\text{--}8\text{ nm}$ , в то время как „большие размеры“ — соответствуют частицам порядка 20–30 nm.

## 2. Методики получения частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ультрамалых размеров

В  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  начале нулевых годов текущего столетия сотрудниками института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН было предложено два достаточно простых метода получения ультрамалых частиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые позволяли получать образцы, не содержащие полиморфных других оксидов железа. В первом методе силикагель пропитывается по влагоемкости сульфатами  $\text{Fe(II)}$ , выдерживается при 110°C и отжигается при 900°C [31,32]. Образцы представляют собой иммобилизованные в

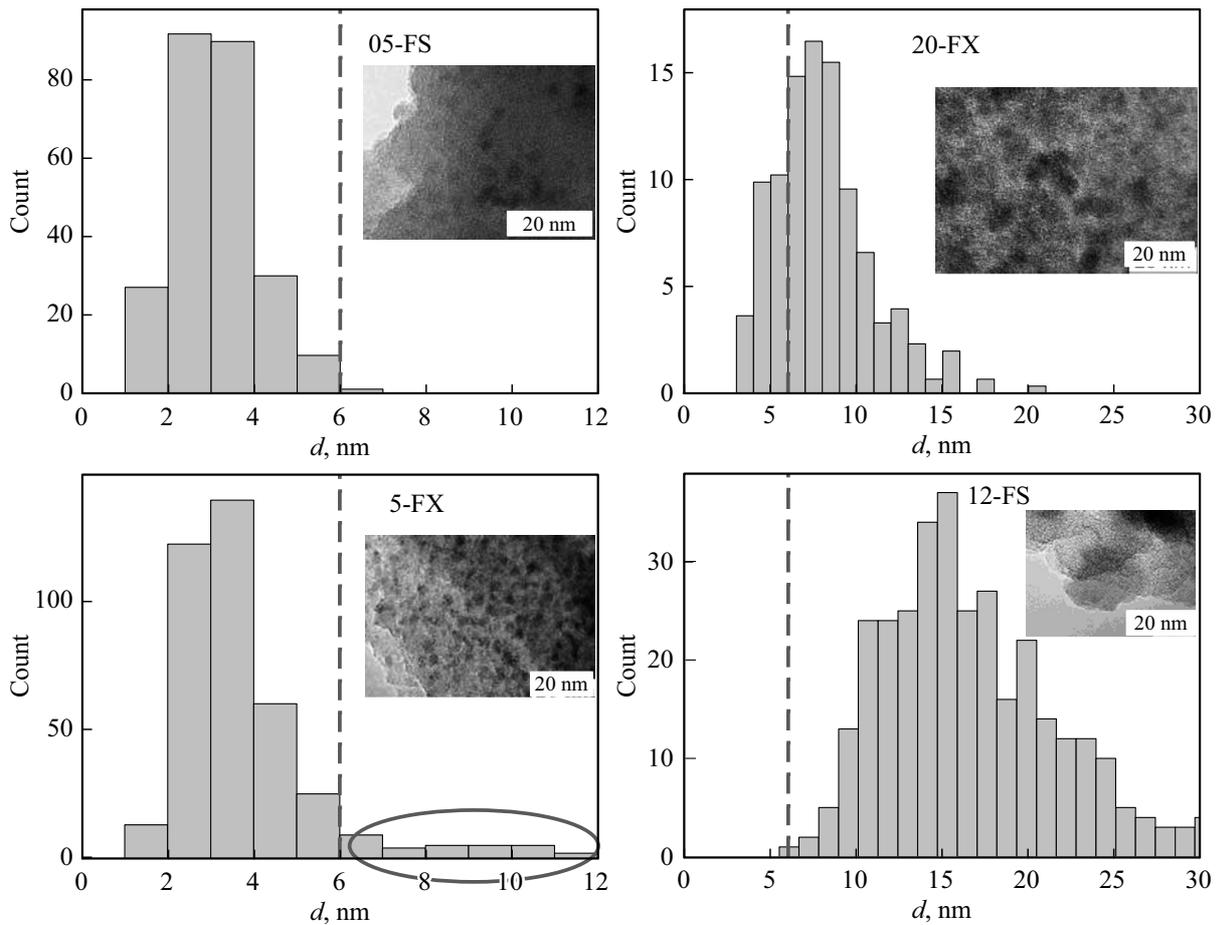
порах силикагеля наночастицы  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) показаны на рис. 1. В данном методе средний  $\langle d \rangle$  и максимальный  $d_{\text{max}}$  размеры частиц определяются количеством исходного сульфата  $\text{Fe(II)}$  и результирующей концентрацией железа (см. рис. 1). До концентрации  $\text{Fe} (x)$  12 wt.% образцы практически однофазны — количество „паразитной“ фазы гематита не превышает 4 wt.% (от всего количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при общем содержании железа в образце 12.5 wt.%, а при содержании  $\text{Fe}$  3.4 wt.% в образцах не наблюдается иной фазы оксида железа, кроме  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [33]. Эта серия образцов обозначена далее как  $x\text{-FS}$ .

Вторая методика приготовления  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  включает в себя внедрение солей  $\text{Fe(II)}$  в гидрогель  $\text{SiO}_2$  путем диффузного обмена с последующей сушкой и отжигом [34]. Образцы, полученные данным методом, являются объемными композитными материалами с низкой плотностью, в которых в порах ксерогеля  $\text{SiO}_2$  находятся наночастицы  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Эта серия образцов далее обозначена как  $x\text{-FX}$ . На рис. 1 приведены типичные результаты ПЭМ ВР и распределение по размерам для образцов серии  $x\text{-FX}$ . При значениях  $x$  до  $\approx 24\text{ wt.}\%$  паразитной фазы гематита не обнаружено.

Наличие железоксидной фазы  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (выше 95%) для образцов обеих серий было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа (пространственная группа  $Pna21$ ) и анализа мессбауровских спектров [33,34].

## 3. Коэрцитивная сила: зависимость от размера частиц и температуры

На рис. 2 приведены типичные петли магнитного гистерезиса для выбранных образцов серий FS и FX. Логично, что коэрцитивная сила больше для частиц большего размера, поскольку, даже частицы размером 30 nm находятся в однодоменном состоянии [7]. Для однодоменных частиц существенную роль начинают играть тепловые флуктуации, что носит известное название — эффект суперпарамагнетизма. В СПМ-состоянии кривая намагничивания моделируется функцией Ланжевена, и данные на рис. 2 для образца 05-FS были описаны функцией Ланжевена с учетом распределения по размерам частиц [35]. Распределение частиц по размерам сказывается и на величине экспериментально определяемого значения коэрцитивной силы, поскольку намагниченность — интегральный эффект. Присутствие в образце малых частиц, находящихся в СПМ-состоянии, приводит к специфическому виду петель гистерезиса — так называемой форме „осиной талии“ („wasp-shaped“) — сужению петли в области  $M \sim 0$ . Это проявляется в виде зависимостей  $M(H)$  для образцов 12-FS и 20-FX. В связи с этим, значение  $H_C$  для ансамбля частиц может не соответствовать коэрцитивной силе частиц среднего размера.



**Рис. 1.** Распределения по размерам частиц некоторых образцов серий  $x$ -FS и  $x$ -FX. В поле гистограмм приведены типичные микрофотографии ПЭМ ВР. Овал на гистограмме внизу слева иллюстрирует отличие в распределениях для образцов 05-FS и 5-FX.

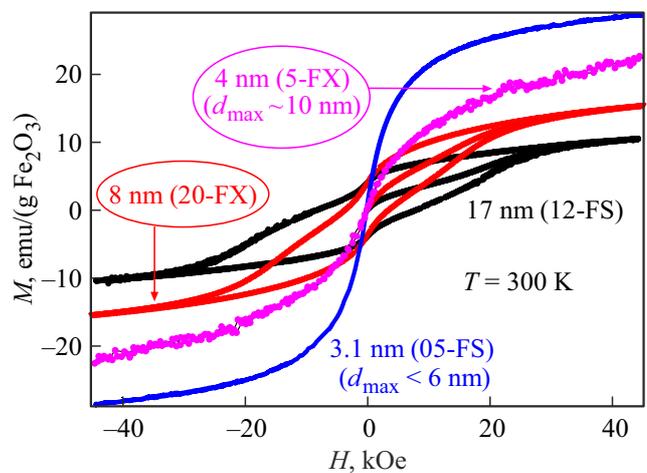
Авторы работы [36] получили зависимость  $H_C(d)$  для большого количества образцов с различными размерами частиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, эти данные приведены на рис. 3. На этом же рисунке мы также приводим данные для образцов серий  $x$ -FS и  $x$ -FX. Некоторое несоответствие значений  $H_C$  образцов серии  $x$ -FS (при  $x = 12$  и  $16$  vol.%) данным работы [36] вызвано влиянием частиц меньшего размера.

В СПМ-состоянии направление магнитного момента однодоменной частицы меняется с частотой  $\sim 1/\tau$ , при этом температура „замораживания“ магнитного момента в энергетическом потенциале  $K \cdot V$  ( $V$  — объем частицы) или, температура СПМ-блокировки  $T_B$  определяются соотношением Нееля–Брауна:

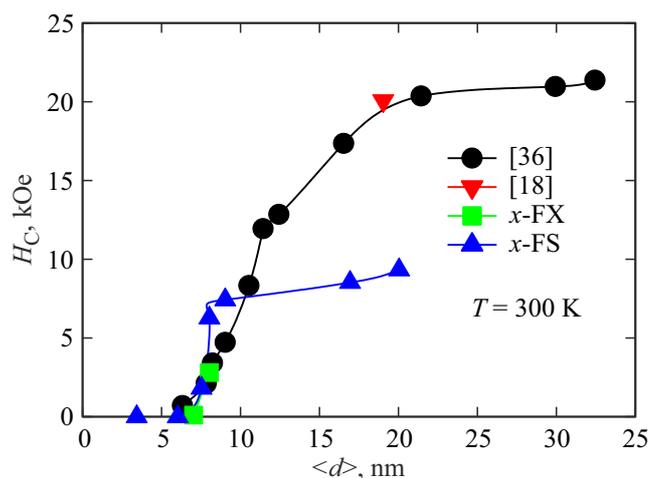
$$T_B = K \cdot V / \ln(\tau/\tau_0). \quad (1)$$

В выражении (1)  $\tau_0$  — характерное время релаксации магнитного момента частицы ( $\tau_0$  — находится в пределах  $10^{-9}$ – $10^{-13}$  s). Если  $\tau$  совпадает с характерным временем измерительной методики  $\tau_m$ , то соотношение (1) предсказывает зависимость  $T_B$  от  $V$ . Также, из выражения (1) можно найти критический объем (и, соответственно, критический размер частицы) для так на-

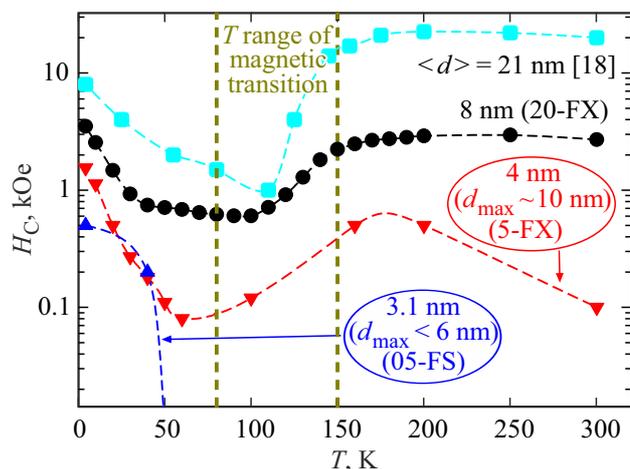
зываемого суперпарамагнитного предела при определенной температуре. Для квазистатической магнитометрии  $\tau_m = \tau_{mVSM} \sim 1$ – $100$  s, следовательно, если  $T \approx T_B$ , то



**Рис. 2.** Зависимости  $M(H)$  при  $T = 300$  K выбранных образцов; указаны средние максимальные (для двух образцов) размеры частиц.



**Рис. 3.** Зависимость коэрцитивной силы от среднего размера частиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при  $T = 300\text{ K}$  по данным работ [36,18] и для образцов серий  $x\text{-FS}$  и  $x\text{-FX}$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости коэрцитивной силы  $H_C(T)$  для образцов наночастиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  указанных размеров (данные работы [18]) и образцы серий  $x\text{-FS}$  и  $x\text{-FX}$ . Вертикальные штриховые линии указывают температурный диапазон, в котором происходит магнитный переход в  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

реализуется состояние суперпарамагнитного предела и гистерезиса на кривой намагничивания не будет ( $H_C$  будет равна нулю). По совокупности данных рис. 3 можно заключить, что значение критического размера для  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре составляет порядка 6–7 nm.

Перейдем к температурной зависимости коэрцитивной силы частиц различных размеров. На рис. 4 приведены зависимости  $H_C(T)$  для частиц со средним размером 20 nm (по данным работы [18]), 8 nm (образец 20-FX), 4 nm (образец 5-FX) и 3.1 nm (образец 05-FS). Как видно, для большинства приведенных на рис. 4 данных имеет место немонотонное поведение  $H_C(T)$ , а именно, с уменьшением температуры, ниже 150 K

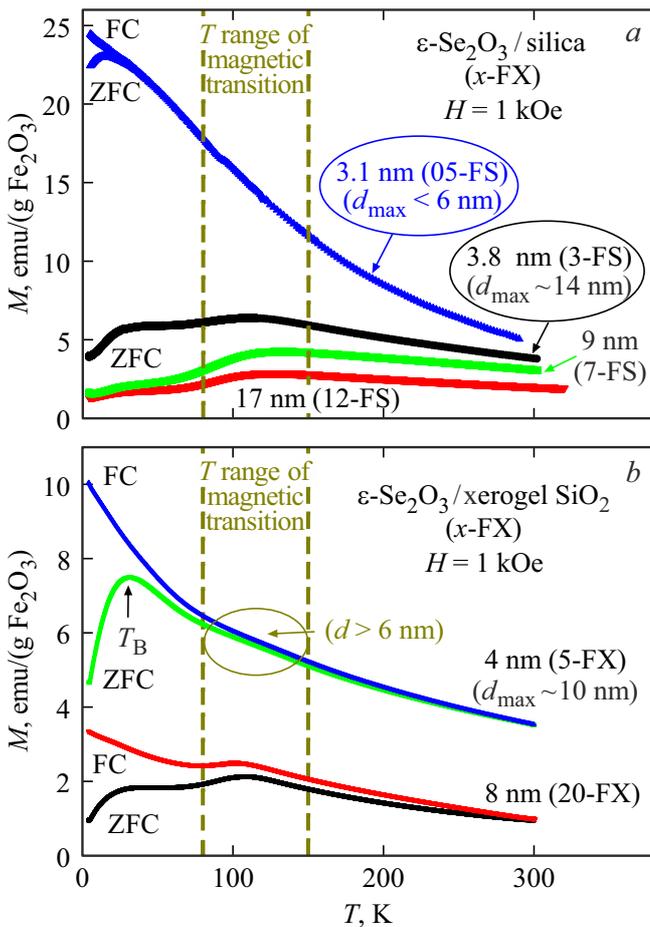
происходит резкое (на порядок) уменьшение величины коэрцитивной силы. Это связано с упомянутым выше (во Введении) магнитным переходом в  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , происходящим в интервале  $\sim 80\text{--}150\text{ K}$  [1,7,18–20]. Данный магнитный переход является „визитной карточкой“  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в указанном температурном интервале происходят искажения кристаллической структуры [20], изменение ряда параметров, проявляющих связь с магнитной структурой [37–41]. В результате, можно считать, что в области низких температур формируется несоразмерная магнитная структура спирального типа [1,20,41,42], хотя этот вопрос во многом остается открытым. В настоящем обзоре мы заостряем внимание на самом наличии этого перехода в частицах ультрамалых размеров, см. следующий раздел.

#### 4. Магнитный переход в частицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и суперпарамагнитное состояние

Как видно из рис. 4, для образца 05-FS коэрцитивная сила становится пренебрежимо малой выше 50 K и ее возрастания после магнитного перехода (в интервале  $\sim 80\text{--}150\text{ K}$ ) с ростом температуры уже нет. Сравнивая распределения по размерам образцов 05-FS и 5-FX, можно заметить, что в образце 5-FX присутствует небольшое количество частиц от 6 до 10 nm (см. рис. 1), из чего можно сделать вывод, что именно частицы указанного размера и дают вклад в немонотонное поведение  $H_C(T)$  образца 5-FX.

Кроме такого критерия СПМ-состояния, как  $H_C = 0$ , наиболее часто используемым методом определения температуры блокировки является изучение температурных зависимостей намагниченности в условиях охлаждения в нулевом внешнем поле (ZFC) и охлаждения в магнитном поле некоторой величины (FC). При этом зависимость  $M(T)_{\text{ZFC}}$  демонстрирует максимум в окрестности температуры  $T_B$ , а расхождение зависимости  $M(T)_{\text{ZFC}}$  с зависимостью  $M(T)_{\text{FC}}$  при некоторой температуре  $T_{\text{ит}}$  (как правило,  $T_{\text{ит}} > T_B$ ) соответствует блокировке частиц наибольшего размера. В случае наночастиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  необходимо отличать блокировку магнитных моментов частиц от проявления в поведении намагниченности магнитного перехода в интервале  $\sim 80\text{--}150\text{ K}$ .

На рис. 5 приведены зависимости  $M(T)$  для образцов серий  $x\text{-FS}$  (a) и  $x\text{-FX}$  (b). На этом рисунке отмечены (вертикальными штриховыми линиями) температурные интервалы магнитного перехода (характерного для  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и указаны значения среднего размера частиц образцов. Если обратиться к данным рис. 5, a, то можно заключить, что для образцов 3-FS, 7-FS и 12-FS аномалии в поведении намагниченности наблюдаются в интервале, соответствующем магнитному переходу. Однако для образца 05-FS зависимость  $M(T)$  ведет себя монотонно в указанном интервале температур (также, монотонно и в



**Рис. 5.** Температурные зависимости намагниченности в поле  $H = 1$  кОе (указаны режимы ZFC и FC) образцов серий  $x$ -FS (a) и  $x$ -FX (b). Вертикальными штриховыми линиями отмечен температурный диапазон, в котором происходит магнитный переход в „крупных“ частицах  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

высоких температурах). В то же время, в области низких температур зависимости  $M(T)_{\text{ZFC}}$  и  $M(T)_{\text{FC}}$  для этого образца демонстрируют поведение, типичное для процессов перехода от СПМ-состояния к заблокированному состоянию (наличие максимума зависимости  $M(T)_{\text{ZFC}}$ ). Для образца 05-FS максимальный размер не превышает 6 нм (см. рис. 1), следовательно, можно заключить, что в частицах  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  таких ультрамалых размеров магнитный переход отсутствует.

Анализ данных на рис. 5, b подтверждает вышесказанное. В образце 20-FX подавляющее большинство частиц имеют размер более 6 нм (рис. 1), и магнитный переход в интервале  $\sim 80$ – $150$  К проявляется отчетливо. В образце 5-FX доля частиц размером более 6 нм мала (рис. 1). И, видимое на рис. 5, b изменение (хотя и достаточно слабое) характера температурной зависимости намагниченности в интервале  $\sim 80$ – $150$  К (отмечено овалом) обусловлено именно этими частицами ( $d > 6$  нм). В то же время, за процессы СПМ-блокировки (максимум зависимости  $M(T)_{\text{ZFC}}$ ) для об-

разца 5-FX в области низких температур „ответственны“ частицы размером менее 6 нм.

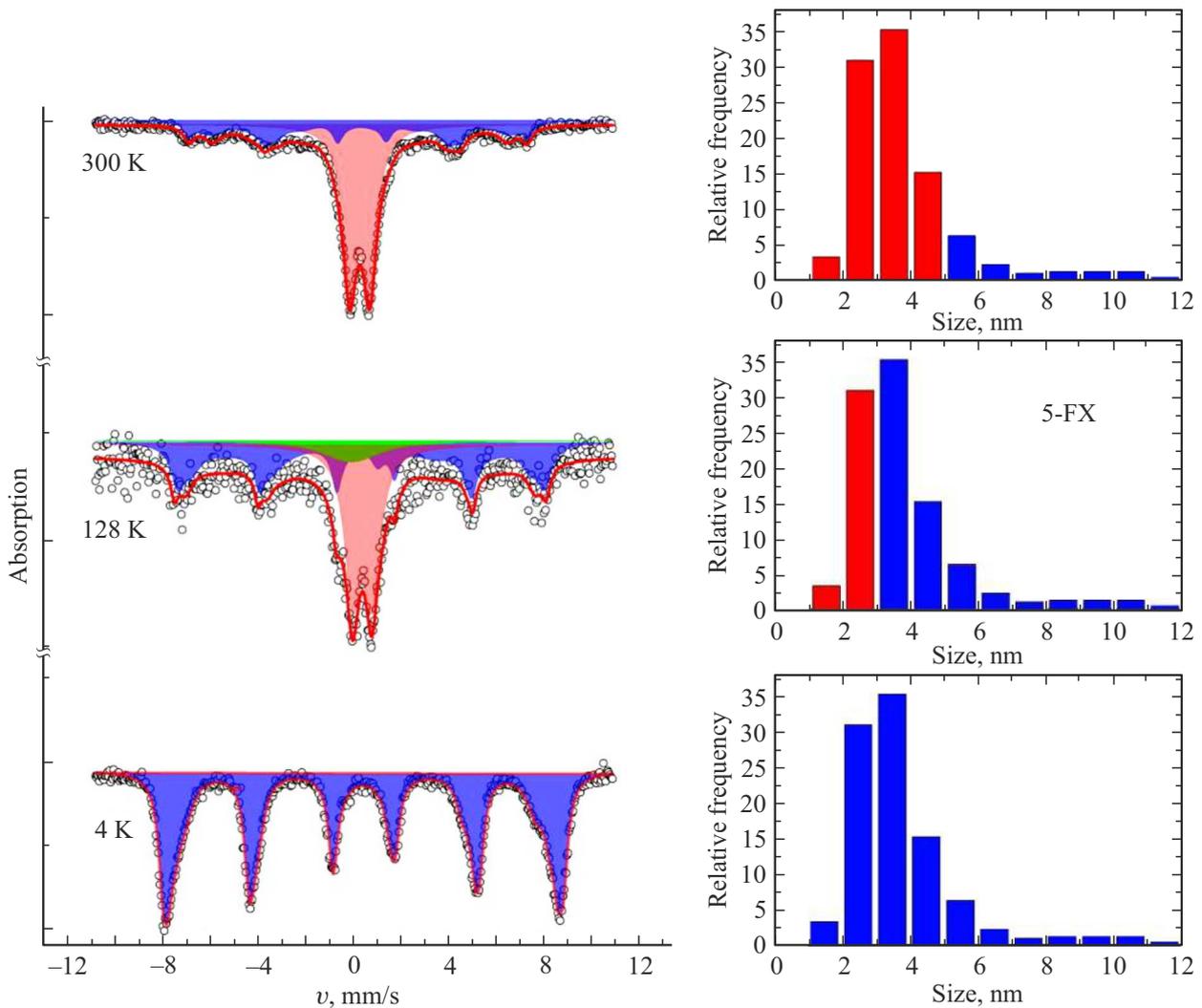
Данные для образца 3-FS (рис. 5, a) не противоречат нашим рассуждениям. Хотя средний размер частиц образца 3-FS мал ( $\langle d \rangle \approx 3.8$  нм), распределение достаточно широкое [42] ( $d_{\text{max}} \sim 14$  нм), и частицы большого размера проявляют магнитный переход ( $\sim 80$ – $150$  К). СПМ-блокировка частиц малых размеров проявляется на зависимости  $M(T)_{\text{ZFC}}$  как „плато“ в области низких температур.

Таким образом, сравнительный анализ температурных зависимостей намагниченности образцов серий  $x$ -FS и  $x$ -FX показал, что магнитный переход в  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  отсутствует для частиц размером менее 6 нм. Это можно считать проявлением размерного эффекта, подобного уменьшению значений характерных температур Морина для гематита [25–27] и Вервея для магнетита [28–30] (и полному отсутствию этих переходов) при уменьшении размеров частиц. Для частиц  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  размером менее 6 нм наблюдаются процессы СПМ-блокировки магнитных моментов.

## 5. Суперпарамагнитная блокировка в различных методиках и константа магнитной анизотропии частиц $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Приведенные в предыдущем разделе данные позволяют из совместного анализа зависимостей  $M(T)_{\text{ZFC}}$  и  $M(T)_{\text{FC}}$  (рис. 5) и распределений по размерам частиц (рис. 1) получать значения температур  $T_B$  и  $T_{\text{irr}}$  (температура  $T_{\text{irr}}$  наблюдается только для образца 05-FS и соответствует блокировке частиц наибольшего размера — 6 нм, см. рис. 5, a). Однако, кроме квазистатической намагниченности возможно применение других методик с другими характерными временами измерения  $\tau_m$ . Для мессбауэровской спектроскопии величина  $\tau_m = \tau_{\text{mMS}}$  составляет  $\sim 10^{-8}$  с [43], следовательно, для одного и того же размера частиц температуры блокировки для намагниченности и эффекта Мессбауэра, согласно выражению (1), будут различаться в несколько раз (множитель  $\sim \ln(\tau_{\text{mVSM}}/\tau_{\text{mMS}})$ ). Для наночастиц в заблокированном состоянии мессбауэровский спектр представляет собой секстет (с параметрами, близкими к таковым объемного материала), в то время как разблокированное состояние магнитных моментов частиц характеризуется дублетом [44–46]. По своим параметрам СПМ-дублет подобен парамагнитному поведению спинов ядер железа, однако нужно понимать, что в СПМ-состоянии магнитный порядок внутри частицы остается, а магнитный момент частицы меняет свое направление с частотой, большей  $1/\tau_{\text{mMS}}$ .

На рис. 6 (слева) приведены мессбауэровские спектры образца 5-FX при различных температурах. Для



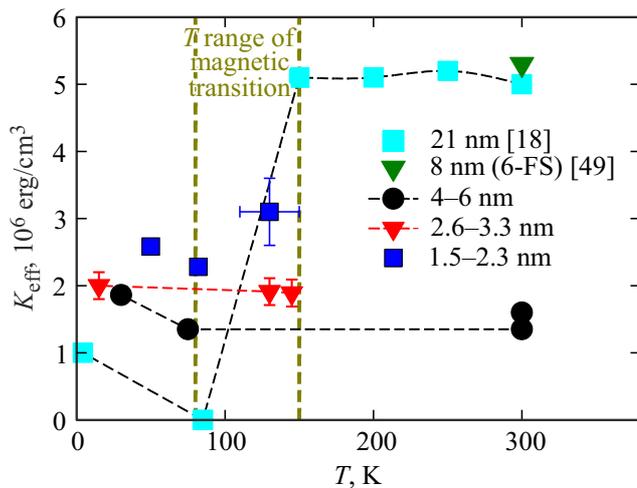
**Рис. 6.** Мёсбауэровские спектры образца 5-FX при указанных температурах (слева). Сплошные линии — результаты обработки спектров (парциальные составляющие — секстет, дублет и одиночная релаксационная линия выделены цветом, см. текст раздела 5). Справа: распределение по размерам частиц, в котором цветом показано, какие частицы (при данной температуре) находятся в СПМ (красный цвет) состоянии, а какие в заблокированном состоянии (синий цвет).

температуры 4 К магнитные моменты частиц заблокированы, и спектр представляет собой секстет. По мере повышения температуры в спектре появляется дублет, доля которого увеличивается с ростом температуры. При этом также была выделена широкая линия в спектрах, которая соответствует тем частицам, для которых выполнялось условие  $\tau_{mMS} \sim \tau_0$ . Обработка спектров [47] позволяет выделить соотношения долей магнитно-расщепленной (секстет)  $A_{sex}$  и СПМ-составляющей  $A_{dou}$  спектров (на рис. 6 выделено соответствующим цветом). Очевидно, что  $A_{sex}/A_{dou}$  примерно равно отношению суммарных объемов  $V_{blocked}/V_{SPM}$  частиц, находящихся в заблокированном ( $V_{blocked}$ ) и разблокированном ( $V_{SPM}$ ) состоянии. Это позволяет определить ту часть распределения по размерам, в которой магнитные моменты частиц находятся в СПМ-состоянии (другая часть — в заблокированном состоянии) для

каждой температуры, что наглядно проиллюстрировано (выделено цветом) на рис. 6 (справа).

Отметим также, что в ферромагнитном резонансе величина  $\tau_m = \tau_{mFMR} \sim 1/f$  ( $f$  — частота СВЧ излучения). В работе [48], на основании сравнения спектров ( $f = 9.4$  GHz) образцов серии  $x$ -FS, и моделирования спектров, было получено, что температура СПМ-блокировки частиц менее  $\sim 2$  nm составляет  $\sim 110$ – $130$  К.

При известных значениях размера частиц и температуры СПМ-блокировки, используя выражение (1), возможно получить величину константы магнитной анизотропии  $K$ . Отметим, что выражение (1) справедливо только для магнитно-невозмущенных частиц, однако полученные оценки величины  $K$  были сделаны для пористых образцов с малой объемной концентрацией  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$ , поэтому магнитными межчастичными взаимо-



**Рис. 7.** Температурные зависимости эффективной константы магнитной анизотропии  $K_{\text{eff}}$  наночастиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  различных размеров (указано в легенде); для размера 20 nm использованы данные работы [18]. Вертикальные штриховые линии указывают температурный диапазон, в котором происходит магнитный переход в „крупных“ частицах.

действиями можно пренебречь. Кроме того, здесь и далее, вместо обозначения  $K$  для константы магнитной анизотропии, мы вводим обозначение  $K_{\text{eff}}$ , имея в виду эффекты, связанные с вкладом поверхностной магнитной анизотропии — в этом случае, особенно для частиц малого размера, имеет смысл говорить о константе эффективной магнитной анизотропии  $K_{\text{eff}}$ .

Полученные из анализа температур перехода в СПМ-состояние данные — значения  $K_{\text{eff}}$  и  $T$  для различных методик, приведены на рис. 7. На этом рисунке данные для малых частиц сгруппированы по интервалу размеров (4–6 nm, 2.6–3.3 nm, 1.5–2.3 nm) частиц и объединены типом символа (как указано в легенде). Для образца 6-FS ( $\langle d \rangle \approx 8$  nm) значение  $K_{\text{eff}}$  было получено в работе [49] из анализа зависимости коэрцитивной силы от скорости перемагничивания. Также на рис. 7 приведены данные, полученные в работе [18]. В указанной работе на основании метода приближения кривой намагничивания к насыщению была получена величина константы магнитной анизотропии, равная  $5 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> при  $T = 300$  K. Кроме того, в работе [18] были проведены оценки константы анизотропии при температурах 80 K и 4 K. Значения  $K_{\text{eff}}$  при температурах 250, 200 и 150 K были вычислены нами из данных  $H_C$  и  $M_S$  (намагниченность насыщения) [18], используя соотношение  $H_C \approx 2K/M_S$ .

Из рис. 7 можно видеть, резкое уменьшение (по данным работы [18] до  $\sim 10^2$  erg/cm<sup>3</sup>) константы магнитной анизотропии „крупных“ (20 nm) частиц при понижении температуры от 150 K до 80 K, что отражает изменение магнитной структуры при магнитном переходе. С дальнейшим понижением температуры величина  $K_{\text{eff}}$  несколько возрастает. Однако для частиц размерами

до 6 nm полученные данные не проявляют подобной тенденции в температурной эволюции: значения  $K_{\text{eff}}$  принимают промежуточные значения между величинами  $K_{\text{eff}}$  „крупных“ частиц при 300 и 4 K. В данном случае следует рассматривать уже зависимость  $K_{\text{eff}}$  от размера частиц, что сделано нами в следующем разделе обзора.

## 6. Проявление вклада поверхностной магнитной анизотропии

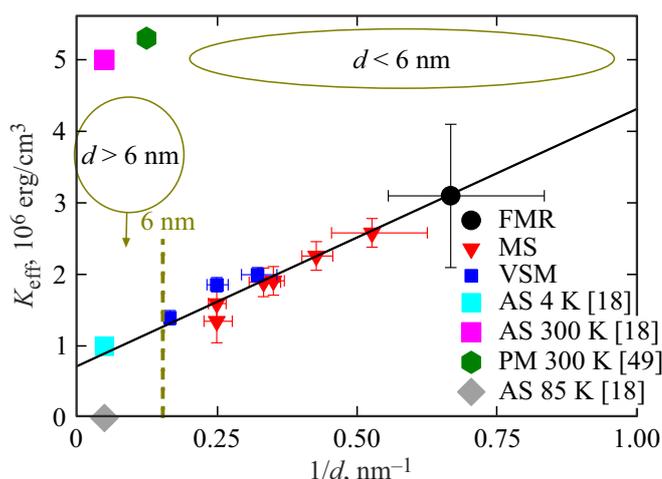
Одним из ярких проявлений поверхностных эффектов в магнитных свойствах частиц малых размеров является вклад поверхностной магнитной анизотропии. Этот вклад вызван большой долей атомов, находящихся в нестехиометрическом („не полном“) окружении на поверхности частиц [50,51]. Соответствующая дополнительная энергия магнитной анизотропии может быть записана как  $K_S \cdot S$ , где  $K_S$  — константа магнитной анизотропии,  $S$  — площадь поверхности частицы [52]. Комбинируя энергию объемной анизотропии  $K_V \cdot V$  ( $K_V$  — константа объемной магнитокристаллической анизотропии) и поверхностной анизотропии  $K_S \cdot S$ , можно прийти к выражению  $K_{\text{eff}} \cdot V = (K_V + 6K_S/d) \cdot V$  [53]. Здесь  $K_{\text{eff}}$  — константа эффективной магнитной анизотропии (она соответствует константе  $K_{\text{eff}}$ , введенной в разделе 5) и ее связь с величинами  $K_V$  и  $K_S$  выражается в следующем виде:

$$K_{\text{eff}} = K_V + 6K_S/d. \quad (2)$$

Выражение (2) предсказывает увеличение эффективной константы анизотропии при уменьшении размеров частиц. В ряде работ на различных системах наночастиц [53–62] были получены результаты, свидетельствующие о правомочности рассмотрения вклада поверхностной магнитной анизотропии, согласно выражению (2).

На рис. 8 значения  $K_{\text{eff}}$  для  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (см. раздел 5) приведены в зависимости от обратного размера частиц  $1/d$ . На этом рисунке данные для частиц размерами менее 6 nm для каждой конкретной методики объединены одинаковыми символами (см. легенду и подпись рис. 8). Видно, что в использованных координатах эти данные хорошо укладываются на прямую линию, в соответствии с выражением (2). Это свидетельствует о том, что рост величины  $K_{\text{eff}}$  при уменьшении размера частиц, действительно, вызван увеличением вклада поверхностной магнитной анизотропии. Прямая линия на рис. 8 построена при значениях  $K_V = 7.2 \cdot 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>,  $K_S = 0.06$  erg/cm<sup>2</sup>; можно указать относительную погрешность этих величин как 5–7%.

Из рис. 8 можно также видеть, что на полученную зависимость выражения (2) укладывается и значение  $K_{\text{eff}}$  при  $T = 4$  K для частиц 20 nm. В то же время, величины  $K_{\text{eff}}$  при  $T = 300$  K для „крупных“ частиц значительно превышают значения  $K_{\text{eff}}$  частиц менее 6 nm, а  $K_{\text{eff}}$  при 80 K (для размера 20 nm) гораздо



**Рис. 8.** Зависимость эффективной константы магнитной анизотропии  $K_{\text{eff}}$  от обратного размера частиц ( $1/d$ ). Обозначения в легенде: VSM — квазистатистические магнитные измерения, MS — мёссбауэровская спектроскопия, FMR — ферромагнитный резонанс, AS — приближение намагниченности к насыщению, PM — импульсное перемагничивание. Также использованы данные указанных в легенде работ. Вертикальная штриховая линия соответствует размеру  $d = 6$  nm.

меньше  $K_{\text{eff}}$  малых частиц. Коллинеарная магнитная структура в  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  реализуется в диапазоне температур от 150 до 500 K [63–65]. В области низких температур магнитная структура стабилизируется не сразу после перехода (80–150 K), и об этом косвенно свидетельствует поведение ряда экспериментально определяемых параметров [20,37–41,66]. Приведенные экспериментальные факты можно связать с тем, что, магнитная структура в малых частицах близка к магнитной структуре „крупных“ частиц при 4 K. Действительно, можно констатировать, совпадение величин  $K_V$  для „крупных“ частиц при 4 K и малых частиц (уже для всего температурного диапазона).

Отметим также, что из рис. 8 можно достаточно просто оценить вклад энергии поверхностной магнитной анизотропии. Фактически, это разница между значением  $K_{\text{eff}}$  (ординатой) и  $K_V$  (точкой пересечения прямой линии с осью ординат). Для частиц размером 4 nm ( $1/d = 0.25 \text{ nm}^{-1}$ ) энергия поверхностной магнитной анизотропии примерно такая же, что и величина  $K_V \cdot V$ . Для частиц меньшего размера вклад от поверхностной магнитной анизотропии преобладает. Для частиц размером 20 nm этот вклад при  $T = 4$  K составляет около 20%. Однако, при температуре 300 K, когда  $K_{\text{eff}} = 5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , вклад от поверхностной анизотропии будет всего около 4%. Отметим, что приведенная здесь величина  $K_S \approx 0.06 \text{ erg/cm}^2$  достаточно близка к значению  $K_S \approx 0.1 \text{ erg/cm}^2$ , полученному в работе [49] из анализа процессов импульсного перемагничивания частиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  размером 8 nm.

## 7. Заключение

Подытоживая описанные в данном кратком обзоре эксперименты, связанные с проявлением размерных и поверхностных эффектов в  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , можно сказать следующее. Магнитный переход в интервале 80–150 K, являющийся „визитной карточкой“  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , не наблюдается для частиц менее 6 nm. Частицы указанных размеров проявляют переходы из суперпарамагнитного в заблокированное состояние, что фиксируется в методиках с различными характерными временами измерения (магнитометрия, мёссбауэровская спектроскопия). В магнитных свойствах таких частиц существенную роль начинает играть поверхностная магнитная анизотропия. Полученные данные позволили, в рамках известного соотношения  $K_{\text{eff}} = K_V + 6 \cdot K_S/d$ , разделить вклады энергии объемной и поверхностной магнитной анизотропии и получить величины  $K_V$  и  $K_S$ . Величина  $K_S$  ( $0.06 \text{ erg/cm}^2$ ) типична для оксидных материалов. Значение  $K_V$  ( $7.2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ) для малых частиц оказалось значительно меньше константы магнитной анизотропии „крупных“ частиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре ( $5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ). Однако, полученное значение  $K_V$  хорошо согласуется с таковым для „крупных“ частиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при низкой температуре. Последнее косвенно указывает на схожесть магнитной структуры частиц малых размеров с низкотемпературным магнитным состоянием „крупных“ частиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Суперпарамагнитный предел (для магнитометрии) при комнатной температуре для  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  составляет около 7 nm. И этот размер находится „на грани“ перехода от „квазиобъемного“ состояния („крупные“ частицы)  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  к описанному выше магнитному состоянию частиц ультрамалых размеров.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, S. Ohkoshi. Chem. Mater. **22**, 6483 (2010).
- [2] J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, R. Zbořil. Sci. Rep. **5**, 15091 (2015).
- [3] H. Forrester, G.C. Guioit-Guillain, C.R. Acad. Science (Paris) 199, 720 (1934).
- [4] E. Tronc, N. Chaneac, J.P. Jolivet. J. Solid State Chem. **139**, 93 (1998).
- [5] V.N. Nikolic, M. Tadic, M. Panjan, L. Kopanja, N. Cvjeticanin, V. Spasojevic. Ceram. Int. **43**, 3147 (2017).
- [6] V.N. Nikolic, V. Spasojevic, M. Panjan, L. Kopanja, A. Mrakovic, M. Tadic. Ceram. Int. **43**, 7497 (2017).
- [7] S. Ohkoshi, H. Tokoro. Bull. Chem. Soc. Jpn. **86**, 897907 (2013).
- [8] А.И. Дмитриев, О.В. Коплак, А. Namai, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Р.Б. Моргунов. ФТТ **56**, 1735 (2014).

- [9] M. Gich, J. Gazquez, A. Roig, A. Crespi, J. Fontcuberta, J.C. Idrobo, S.J. Pennycook, M. Varela, V. Skumryev, M. Varela. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 112508 (2010).
- [10] S.M. Sutorin, A.M. Korovin, A.A. Sitnikova, D.A. Kirilenko, M.P. Volkov, P.A. Dvortsova, V.A. Ukleev, M. Tabuchi, N.S. Sokolov. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **22**, 86 (2021).
- [11] A. Philip, J.-P. Niemela, G.C. Tewari, B. Putz, T.E.J. Edwards, M. Itoh, I. Utke, M. Karppinen. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 21912 (2020).
- [12] Edelman, J. Kliava, O. Ivanova, R. Ivantsov, D. Velikanov, V. Zaikovskii, E. Petrakovskaja, Y. Zubavichus, S. Stepanov. *J. Non-Crystalline Solids* **506**, 68 (2019).
- [13] O.S. Ivanova, R.D. Ivantsov, I.S. Edelman, E.A. Petrakovskaja, D.A. Velikanov, Y.V. Zubavichus, V.I. Zaikovskii, S.A. Stepanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 880 (2016).
- [14] R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, A.V. Shestakov, I.I. Fazlizhanov, T.P. Gavrilova, F.O. Milovich, A.L. Zinnatullin, F.G. Vagizov, I.F. Gilmudinov, P.S. Shirshnev, D.I. Sobolev, N.V. Nikonorov. *J. Phys. Chem. Solids* **133**, 7 (2019).
- [15] H. Xu, S. Lee, H. Xu. *Am. Mineralog.* **102**, 711 (2017).
- [16] L. Wang, Y. Wang, M. Zhang, Q. Li, J. Wu, Z. Liu, L. Li, X. Wie. *Anal. Chem.* **91**, 13054 (2019).
- [17] Y. Kusano, H. Nakata, Z. Peng, R.S.S. Maki, T. Ogawa, M. Fukuhara. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 38491 (2021).
- [18] M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D.M. Marero, J. Nogués. *J. Appl. Phys.* **98**, 044307 (2005).
- [19] M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orlans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky. *Chem. Mater.* **17**, 1106 (2005).
- [20] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins. *Chem. Mater.* **18**, 3889 (2006).
- [21] S. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshikiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umetsu, K. Nakagawa, H. Tokoro. *Sci. Rep.* **6**, 27212 (2016).
- [22] E. Gorbachev, M. Soshnikov, M. Wu, L. Alyabyeva, D. Myakishev, E. Kozlyakova, V. Lebedev, E. Anokhin, B. Gorshunov, O. Brylev, P. Kazin, L. Trusov. *J. Mater. Chem. C*, **9**, 6173 (2021).
- [23] S. Ohkoshi, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, K. Tamazaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki. *Angew. Chem.* **128**, 1 (2016).
- [24] S. Bedanta, W. Kleemann. *J. Phys. D* **42**, 013001 (2009).
- [25] C. Díaz-Guerra, L. Pérez, J. Piqueras, M.F. Chioncel. *J. Appl. Phys.* **106**, 104302 (2009).
- [26] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli, M. Godinho. *Phys. Rev. B* **68**, 212408 (2003).
- [27] M. Tadic, D. Markovic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, M. Remskar, J. Pirnat, Z. Jaglic. *J. Alloys Comp.* **441**, 291 (2007).
- [28] D. Sarkar, M. Mandal, K. Mandal. *J. Appl. Phys.* **112**, 064318 (2012).
- [29] X.b. Jiang, B.b. Xiao, H. yu Yang, X. y. Gu, H.ch. Sheng, X.h. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 203110 (2016).
- [30] R.N. Bhowmik, A. Saravanan. *J. Appl. Phys.* **107**, 053916 (2010).
- [31] G.A. Bukhtiyarova, M.A. Shuvaeva, O.A. Bayukov, S.S. Yakushkin, O.N. Martyanov. *J. Nanopart. Res.* **13**, 5527 (2011).
- [32] Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартъянов, С.С. Якушкин, М.А. Шувеева, О.А. Баюков. *ФТТ* **52**, 4, 771 (2010).
- [33] S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, K.A. Shaikhutdinov, M.A. Kazakova, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, O.A. Bayukov. *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 1209 (2017).
- [34] S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, Yu.V. Knyazev, O.A. Bayukov, V.L. Kirillov, R.D. Ivantsov, I.S. Edelman, O.N. Martyanov. *Ceram. Int.* **44**, 17852 (2018).
- [35] D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, K.A. Shaykhutdinov, O.A. Bayukov, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **114**, 163911 (2013).
- [36] S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Torora, K. Nakagawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, S. Oka, H. Tokoro. *Sci. Rep.* **5**, 14414 (2015).
- [37] Y.Ch. Tseng, N.M. Souza-Neto, D. Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. van Veenendaal, J. Nogués. *Phys. Rev. B* **79**, 094404 (2009).
- [38] E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet. *J. Appl. Phys.* **98**, 053901 (2005).
- [39] J. Kohout, P. Brázda, K. Závěta, D. Kubániová, T. Kmječ, L. Kubíčková, M. Klementová, E. Šantavá, A. Lančok. *J. Appl. Phys.* **117**, 17D505 (2015).
- [40] Ю.В. Князев, А.И. Чумаков, А.А. Дубровский, С.В. Семенов, С.С. Якушкин, В.Л. Кириллов, О.Н. Мартъянов, Д.А. Балаев. *Письма ЖЭТФ* **110**, 614 (2019).
- [41] Yu.V. Knyazev, A.I. Chumakov, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, I. Sergueev, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, D.A. Balaev. *Phys. Rev. B* **101**, 094408 (2020).
- [42] S.S. Yakushkin, A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **111**, 4, 044312 (2012).
- [43] S. Mørup, D.E. Madsen, C. Frandsen, C.R.H. Bahl, M.F. Hansen. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
- [44] J. Fock, M.F. Hansen, C. Frandsen, S. Mørup. *J. Magn. Magn. Mater.* **445**, 11 (2018).
- [45] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, R.N. Yaroslavtsev, V.P. Ladygina, D.A. Velikanov, R.S. Iskhakov. *J. Alloys Comp.* **851**, 156753 (2021).
- [46] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, S.V. Stolyar, A.A. Krasikov, O.A. Bayukov, M.N. Volochaev, R.N. Yaroslavtsev, V.P. Ladygina, D.A. Velikanov, R.S. Iskhakov. *J. Alloys Comp.* **889**, 161623 (2021).
- [47] Ю.В. Князев, Д.А. Балаев, В.Л. Кириллов, О.А. Баюков, О.Н. Мартъянов. *Письма ЖЭТФ* **108**, 558 (2018).
- [48] A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, O.A. Bayukov, O.N. Pletnev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **118**, 213901 (2015).
- [49] D.A. Balaev, I.S. Poperechny, A.A. Krasikov, K.A. Shaikhutdinov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, A.D. Balaev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, Yu.L. Raikher. *J. Appl. Phys.* **117**, 063908 (2015).
- [50] C. Chen, O. Kitakami, Y. Shimada. *J. Appl. Phys.* **84**, 2184 (1998).
- [51] V.P. Shilov, J.-C. Bacri, F. Gazeau, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher. *J. Appl. Phys.* **85**, 6642 (1999).
- [52] A. Aharoni. *J. Appl. Phys.* **61**, 3302 (1987).
- [53] F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).
- [54] R.D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani. *Eur. Phys. J. B* **41**, 171 (2004).

- [55] M.P. Proenca, C.T. Sousa, A.M. Pereira, P.B. Tavares, J. Ventura, M. Vazquez, J.P. Araujo. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 9561 (2011).
- [56] X. Batlle, A. Labarta. *J. Phys. D* **35**, R15 (2002).
- [57] C.-R. Lin, R.-K. Chiang, J.-S. Wang, T.-W. Sung. *J. Appl. Phys.* **99**, 08N710 (2006).
- [58] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, S.I. Popkov, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, D.A. Velikanov, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **515**, 167307 (2020).
- [59] D.A. Balaev, S.V. Semenov, A.A. Dubrovskiy, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 199 (2017).
- [60] И.Г. Вазенина, Р.С. Исхаков, Л.А. Чеканова. *ФТТ* **60**, 2, 287 (2018).
- [61] D.A. Balaev, I.S. Poperechny, A.A. Krasikov, S.V. Semenov, S.I. Popkov, Y.V. Knyazev, V.L. Kirillov, S.S. Yakushkin, O.N. Martyanov, Y.L. Raikher. *J. Phys. D* **54**, 275003 (2021).
- [62] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, S.I. Popkov, S.V. Semenov, M.N. Volochaev, D.A. Velikanov, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **539**, 168343 (2021).
- [63] Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, С.С. Якушкин, Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартьянов. *ФТТ* **61**, 478 (2019).
- [64] J.L. Garcia-Munoz, A. Romaguera, F. Fauth, J. Nogues, M. Gich. *Chem. Mater.* **29**, 9705 (2017).
- [65] R. Jones, R. Nickel, P.K. Manna, J. Hilman, J. van Lierop. *Phys. Rev. B* **100**, 094425 (2019).
- [66] A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, Yu.V. Knyazev, S.I. Popkov, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, D.A. Balaev. *IEEE Magn. Lett.* **10**, 6110103 (2019).

*Редактор К.В. Емцев*