

05,12,16

Мессбауэровское исследование состояния атомов железа в модифицированном диоксиде хрома

© С.И. Бондаревский¹, В.В. Еремин², В.В. Панчук², В.Г. Семенов², М.Г. Осмоловский²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ereminvyacheslav@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2015 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe при температуре 298 К исследованы порошки модифицированного диоксида хрома, полученного гидротермальным методом. Количество модификатора — соединения ^{57}Fe — варьировалось от 2 до 10 mmol/mol Cr при содержании Sb 2.2 и 10 mmol/mol Cr. Установлено, что независимо от концентраций ионы Fe^{3+} распределяются между тремя магнитными твердыми растворами (секстеты): на основе CrO_2 (массивное вещество и обогащенный железом поверхностный слой), на основе Cr_2O_3 — и поверхностным $\beta\text{-CrOOH}$ (дублет). При этом замещение атомов хрома в зародышевой (размером 12 nm) фазе CrSbO_4 с точностью до коэффициента Мессбауэра не происходит. Сделано предположение, что регулятором коэрцитивной силы порошка кроме размерного фактора является концентрация железа в поверхностном слое CrO_2 .

1. Введение

Диоксид хрома CrO_2 является единственным оксидным ферромагнетиком при комнатной температуре. Начиная с 70-х годов нанопорошки на основе диоксида хрома находятся в ряду основных рабочих материалов носителей магнитной записи [1]. Благодаря установленному позднее [2] полуметаллическому характеру проводимости CrO_2 также исследуется как магниторезистивный материал [3], перспективный материал для спинтроники и как проводник-наполнитель сверхпроводящих композиций [4,5]. При этом получение однодоменных частиц диоксида хрома с максимально возможной величиной коэрцитивной силы H_C продолжает оставаться актуальной задачей, которая может быть решена только путем оптимального допирования соединениями железа [1] или дорогостоящего иридия [6]. Поэтому целью настоящей работы является исследование методом мессбауэровской спектроскопии форм, в которых атомы железа присутствуют в наночастицах CrO_2 .

Порошок из наночастиц диоксида хрома игольчатой формы получают гидротермальным способом. Промышленные методы основаны на гидротермальном разложении водной пасты из CrO_3 и Cr_2O_3 или CrO_3 и органических восстановителей, модифицирующих добавок [1]. Гидротермальное разложение CrO_3 в присутствии модифицирующих добавок позволяет регулировать размеры и характеристики частиц CrO_2 в очень широких пределах [7–9]. Сравнение процессов гидротермального разложения CrO_3 и смеси $\text{CrO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$, а также основные химические превращения и их температуры приведены нами в [8]. Кроме того, методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [10] получают слои диоксида хрома на ориентированных подложках. Такие слои от-

личаются образованием более крупных кристаллитов с незначительной анизотропией формы.

Принципиальными магнитными свойствами анизотропных наночастиц диоксида хрома являются однодоменность при толщине 20–35 nm, высокая коэрцитивная сила H_C за счет одноосной анизотропии [11], прямоугольная петля гистерезиса. Толщина и длина синтезируемых частиц CrO_2 в свою очередь связаны с размерами и количеством зародышевых частиц, создаваемых за счет применения при синтезе малых добавок, например, Sb, Te, Sn+Te, Mo+Sb. Зародышевые фазы, например CrSbO_4 , изоструктурны CrO_2 [1,11]. Присутствие при синтезе соединений железа — дополнительный фактор управления H_C порошка за счет образования твердых растворов $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ [12,13].

Поверхность частиц CrO_2 в ходе гидротермального синтеза частично диспропорционирует при взаимодействии с водой, при этом продуктом является дисперсный $\beta\text{-CrOOH}$ на поверхности частиц [14–16]. Кроме того, слой кристаллического $\beta\text{-CrOOH}$ получают специальной восстановительной обработкой синтезированного порошка, что обеспечивает его повышенную химическую стабильность [16]. Это соединение с $T_N = 120$ К не рассматривалось в литературе как носитель атомов железа [15].

По первоначальным данным [7] продуктом гидротермального синтеза диоксида хрома в присутствии соединений Sb (или Te) и Fe является FeSbO_4 или Fe_2TeO_6 , и только избыток железа входит в CrO_2 с образованием твердого раствора $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. В дополнение к указанным продуктам в порошках, модифицированных большими количествами железа, методом рентгенофазового анализа регистрируется примесь $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ [1,9].

Таким образом, Fe^{3+} в модифицированном диоксиде хрома потенциально может находиться в зародышевых частицах, имеющих структуру типа рутила, в диоксиде хрома, оксигидроксида хрома на поверхности частиц, в побочном продукте $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$. Возможна также регистрация непрореагировавших остатков оксида железа. Знание характера распределения атомов железа в указанных фазах является важным при получении порошков с высокой H_C . Наиболее чувствительным аналитическим методом, позволяющим установить все перечисленные фазы, является ядерная гамма-резонансная (ЯГР) спектроскопия [17]. В ранней работе по ЯГР-спектроскопии на ^{57}Fe в CrO_2 были сделаны принципиальные выводы о том, что ионы Fe^{3+} могут растворяться в CrO_2 в количествах ~ 2 ат. % [18]. При этом их спины антипараллельны спином Cr^{4+} , а электронейтральность решетки обеспечивается образованием Cr^{5+} . Однако сложность синтеза препаратов перед измерениями, а также отсутствие статистической обработки спектров не дали возможности сделать более подробные и однозначные выводы о фазовом составе [18,19]. В частности, в работе [18] в спектре ЯГР наряду с секстетом наблюдалась значительная доля синглета или дублета, последовательно исчезающая при охлаждении до 110 К, которая предположительно отнесена к парамагнитному соединению или суперпарамагнитному CrO_2 .

По данным работы [1] при 20 К методом ЯГР-спектроскопии наблюдались три состояния ^{57}Fe при синтезе диоксида хрома, аппроксимированные дублетом и двумя секстетам. Дублет появляется после полного растворения модифицирующей добавки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и исчезает при повышении температуры синтеза к моменту начала кристаллизации CrO_2 и началу регистрации двух секстетов. В зависимости от конкретного варианта синтеза имеет место либо дублет с изомерным сдвигом (IS) 0.41 мм/с и квадрупольным расщеплением (QS) 0.95 мм/с, его источником считается фаза $\text{Fe}(\text{OH})\text{CrO}_4$ либо дублет с параметрами IS = 0.35 мм/с и QS = 0.76 мм/с. Второй ассоциируют с одновременной рентгенографической регистрацией фазы $\alpha\text{-CrOOH}$ [1]. Такое отнесение вызывает сомнение, так как $\alpha\text{-CrOOH}$ антиферромагнитен, имеет температуру Нееля 276 К [20] и при температуре измерения 20 К состояние железа в нем должно описываться секстетом. С другой стороны, потенциально возможные фазы FeSbO_4 и $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SbO}_4$ при 77 К в [21] характеризуются дублетом с IS = 0.44 мм/с и QS = 0.71 мм/с (при 298 К 0.37 и 0.71 мм/с соответственно), что отличается от параметров дублетов, приведенных в [1].

В работе [1] утверждается, что выделенные секстеты S_1 и S_2 отвечают твердым растворам $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ и $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$. Для S_1 сверхтонкое магнитное расщепление B_{eff} составляет 53 Т. Идентификация компонента S_2 основана на работе тех же авторов [22] по результатам анализа серии негидротермальных высокотемпературных твердых растворов $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$. Для температуры 10 К были найдены величины IS = 0.48 мм/с и

$B_{\text{eff}} = 52.3$ Т. При 293 К эти параметры равны 0.37 мм/с и 45.3 Т соответственно. Эта фаза рассматривается как „паразитная“. Количество фазы S_2 превышает количество фазы S_1 при температурах выше 310–320°С. Особенностью трактовки ЯГР-спектров в работе [1] является отсутствие упоминания о $\beta\text{-CrOOH}$, который безусловно присутствует на поверхности порошка и может включать атомы железа.

Отметим также результаты работы [23], в которой приведены характеристики коммерческого порошка BASF, имеющего при 295 К $H_C = 52$ Ое. Здесь спектр ЯГР аппроксимирован при 294 К как совокупность секстета (IS = 0.48 мм/с, $B_{\text{eff}} = 44.9$ Т) и синглета, а при 80 К как единственный секстет (IS = 0.62 мм/с, $B_{\text{eff}} = 52.0$ Т).

2. Экспериментальная процедура и результаты

Для синтеза исследованных образцов диоксида хрома были использованы хромовый ангидрид CrO_3 (13.7 г), Cr_2O_3 , полученный термическим разложением $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5.29 г, удельная поверхность 46 м²/кг), дистиллированная вода (5.3 мл) и модификаторы. Тщательно перемешанные пасты переносили в пробирки из стекла. Пробирки одновременно устанавливали в автоклав, описанный в [8], в котором имитировались изменения парциальных давлений паров воды и кислорода, отвечающие штатной загрузке. Термопарный карман находился на уровне середины опытных образцов. Автоматическая система разогрева обеспечивала линейное возрастание температуры в области 100–320°С со скоростью 55°С/ч. После окончания синтеза происходило самопроизвольное охлаждение системы. Синтезированные образцы после извлечения из пробирок сушили при 110°С, перетирали и исследовали. В качестве модификаторов были использованы основной оксалат сурьмы $\text{SbC}_2\text{O}_4\text{OH}$, оксалат Fe^{2+} $^{57}\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гематит $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Синтез соединений, обогащенных ^{57}Fe , проводился из металлического железа параллельно с синтезом из реактива с природным соотношением изотопов. Неизотопные препараты использовались для контроля характеристик полученных соединений. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был получен взаимодействием щавелевой кислоты с раствором хлорида $\text{Fe}(\text{II})$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — посредством прокаливания гидроксида Fe^{3+} при 650°С в течение 2 ч. В результате был получен порошок гематита с удельной поверхностью 10 м²/г, состоящий из чешуйчатых частиц с поперечником около 1 мкм.

Спектры ЯГР регистрировались на спектрометре фирмы „WISSEL“ в режиме постоянного ускорения и при комнатной температуре. Источником являлся Co^{57} в матрице Rh. Калибровка скоростной шкалы осуществлялась с помощью фольги металлического железа ($\alpha\text{-Fe}$). Обработка экспериментальных спектров проводилась с использованием программного пакета MOSFIT, в основе

Таблица 1. Состав, дисперсность и коэрцитивная сила синтезированных препаратов

Номер образца	Sb, mmol/mol Cr	Fe, mmol/mol Cr	H_C , Ое	SSA, m^2/g	Средняя длина (ПЭМ), nm	Средняя толщина (ПЭМ), nm
1	2.2	Нет	390	31	239	28
2	2.2	2.0	388	26	296	30
3	2.2	3.0	404	20	274	33
4	2.2	5.0	426	25	323	39
5	2.2	7.0	444	26	287	29
6	10.0	10.0	400	36	289	28

Примечание. В случае образца № 6 железо введено в виде гематита, для образцов № 2–5 — в виде растворимого оксалата.

которого лежит линейаризованный метод наименьших квадратов. Величины химических сдвигов приведены относительно сдвига α -Fe.

Магнитные характеристики порошков были измерены на вибрационном магнитометре конструкции МГУ. Напряженность магнитного поля составляла 10 кОе, частота колебаний образца 77 Hz.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3. Удельная поверхность (SSA) определена методом термодесорбции аргона с хроматографической регистрацией. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получены с использованием прибора BS-613 Tesla, увеличение при съемке составляло 10–30 тыс. Средние размеры частиц определяли, основываясь на 30–100 измерениях. Этими методами, а также дериватографически были исследованы, кроме того, модифицирующие соединения железа и сурьмы.

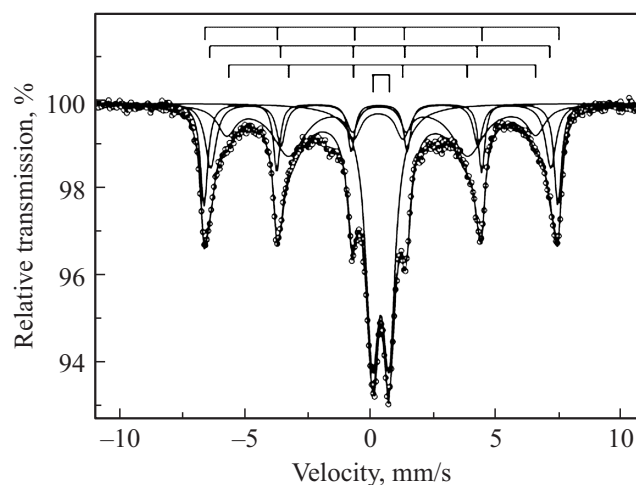
3. Обсуждение результатов

Данные о размерах частиц, удельной поверхности и магнитных характеристиках синтезированных образцов приведены в табл. 1. Максимальная удельная намагниченность препаратов составляла около 68.2 emu/g. По нашим данным при комнатной температуре удельная намагниченность крупнодисперсных (толщина более 1 μm) гидротермальных порошков составляет 96 emu/g. Разность величин связана в первую очередь с присутствием поверхностных соединений (преимущественно β -CrOOH). По оценочным расчетам масса поверхностных соединений составляет не более 29%. В предположении, что толщина слоя порядка 1.5 nm, т.е. около 3–4 элементарных ячеек, а размеры частицы 30 nm, масса поверхностного слоя будет близка к 19%.

Из данных табл. 1 следует, что присутствие железа способствует повышению H_C , увеличению толщины и снижению SSA. Коэрцитивная сила порошков практически линейно возрастает при увеличении содержания железа. Рост удельной поверхности и падение средней толщины частиц образца № 6 вызваны увеличением содержания сурьмы в исходной пасте, т.е. увеличением числа зародышей. Как следствие, уменьшается H_C , видимо за счет перераспределения концентраций железа в различных участках частицы.

Все полученные нами ЯГР-спектры аппроксимированы как совокупность дублета и трех секстетов. Пример полученного спектра приведен на рисунке, а основные характеристики даны в табл. 2 и 3. В том случае, когда при синтезе был использован гематит (см. рисунок), в продукте синтеза не наблюдался подспектр с $B_{\text{eff}} \approx 51$ Т. Следовательно, гематит (аналогично маггемиту [1]) растворялся при температуре ниже 320°C и атомы железа полностью включались в другие фазы.

Характеристики дублетов (табл. 2) совпадают в пределах погрешности для всех исследованных порошков. Средний IS составляет 0.36 mm/s, QS = 0.60 mm/s, полуширина линии 0.63 mm/s. Как показано выше, источником дублета могут быть содержащие железо твердые растворы на основе CrSbO₄, а также парамагнитное при комнатной температуре соединение β -CrOOH. Хотя установленные нами величины близки к известным для системы FeSbO₄–CrSbO₄ (IS = 0.37 mm/s, QS = 0.71 mm/s), доля железа в немагнитной фазе при общей концентрации железа 2–5 mmol/mol Cr оказалась постоянной. Следовательно, отсутствует преимущественное замещение атомов хрома атомами железа в фазе CrSbO₄.



Мессбауэровский спектр образца № 6 (параметры спектра представлены в табл. 2, 3). В верхней части рисунка показаны наборы сверхтонких структур на ядрах железа и соответствующие им положения отдельных линий.

Таблица 2. Экспериментальные параметры дублетов

Номер образца	Fe, mmol/mmol Cr	Sb, mmol/mmol Cr	S_r , %	Γ , mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s
2	2.0	2.2	13.4	0.65	0.32	0.59
3	3.0	2.2	12.2	0.67	0.40	0.62
4	5.0	2.2	13.6	0.54	0.37	0.54
5	7.0	2.2	21.1	0.70	0.36	0.62
6	10.0	10.0	38.2	0.59	0.37	0.66

Примечание. S_r — относительная площадь дублета, Γ — ширина линий дублета на полувысоте, IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление. Погрешности в определении перечисленных величин не превышают 5%.

Таблица 3. Мессбауэровские параметры секстетов, относящихся к магнитоупорядоченным фазам

Номер образца	Fe, mmol/mmol Cr	S_r , %			Сумма интенсивностей, %	B_{eff} , Т		
		Секстет 1	Секстет 2	Секстет 3		Секстет 1	Секстет 2	Секстет 3
2	2.0	46.84	23.71	16.01	86.6	43.2	40.7	36.6
3	3.0	31.95	38.33	17.55	87.8	44.0	42.7	39.5
4	5.0	32.25	22.39	31.76	86.4	44.0	42.5	38.9
5	7.0	37.14	23.89	17.87	78.9	43.8	42.2	39.3
6	10.0	21.92	16.11	23.65	61.7	43.9	42.2	38.7
Среднее		34.02	24.89	21.37		43.8	42.1	38.6

При росте количества Sb в синтезированном образце № 6 в 4.6 раза также не происходит принципиальных изменений характеристик дублета. Если сделать чрезвычайно грубое предположение о равенстве коэффициентов Мессбауэра всех фаз, то при примерном равенстве концентраций Fe и Sb в образце № 2 отношение Sb/Fe в зародышевых (12 nm) частицах $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SbO}_4$ не превысит 8. Однако очевидно, что значительная часть дублета описывает состояние Fe^{3+} в немагнитной оболочке $\beta\text{-CrOON}$.

При малом содержании железа дублет составляет 12–14% спектра, что ниже весовой доли (до 30 mass%) немагнитной оболочки. При содержании железа 7 и 10 mmol/mol Cr весовая доля дублета близка к ожидаемой доле поверхностной фазы и увеличивается до 38% при росте SSA. Если в эти соотношения внести поправку на вероятную малую величину коэффициента Мессбауэра для Fe^{3+} в $\beta\text{-CrOON}$, то поверхность частиц должна быть обогащена соединениями железа, что мы и наблюдали экспериментально методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для порошка, содержащего около 30 mmol Fe/mol Cr [24]. Это означает, что железо не включается (или практически не включается) в зародышевую фазу CrSbO_4 с образованием соответствующего твердого раствора. При малых концентрациях (менее 7 mmol/mol Cr) железо преимущественно поглощается растущими частицами CrO_2 , а его концентрация в поверхностном слое не превышает среднюю концентрацию в частице. При больших концентрациях происходит обогащение поверхностных слоев соединениями железа.

На рисунке представлен типичный спектр порошка № 6. Спектр получен при наборе 1.88 миллионов импульсов на канал и отвечает образцу, содержащему максимальное количество железа. Особенностью спектра являются широкие линии суммарного секстета и визуальная возможность разложения его на составляющие.

В табл. 3 сведены относительные интенсивности трех выделенных секстетов-подспектров при различных исходных концентрациях железа и величины B_{eff} , совпадающие для каждого из секстетов в пределах погрешности регистрации спектра. Секстету 1 отвечает $\text{IS} = 0.35$ mm/s и $\text{QS} = -0.075$ mm/s. Секстету 2 0.33 и -0.06 mm/s соответственно, а секстету 3 0.33 и -0.12 mm/s соответственно. Для всех вариантов секстетов при различных концентрациях железа указанные значения совпадают в пределах погрешности. Наблюдаемую совокупность секстетов можно рассматривать как непрерывный ряд соединений, для каждого из которых существует функция распределения типов окружения атомов железа, что должно соответствовать наборам твердых растворов различной концентрации. Полуширина линий увеличивается при переходе от секстета 1 к секстету 3. Характерной особенностью всех секстетов является отрицательное значение квадрупольного расщепления (одинаковый характер тетрагонального искажения октаэдра). Кроме того, выходящее за пределы погрешности изменение классического соотношения интенсивностей компонентов 3:2:1 с ростом интенсивности промежуточной линии соответствует увеличению доли плоско лежащих частиц (игл, брусков) относительно направления гамма-квантов. Одной из причин

увеличения ширины линий секстетов (помимо влияния окружения атомов железа) могут быть собственные поля ферромагнитных частиц.

Ориентируясь на результаты работы [22], для твердых растворов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре можно ожидать величины $V_{\text{эф}}$, равные 45.3 Т при изомерном сдвиге 0.37 mm/s. Эти величины несколько превышают значения, полученные нами для секстета 1. Причиной, видимо, является наноразмерность фазы, локализованной вблизи поверхности. Совместное соединение Cr^{3+} и Fe^{3+} , описываемое секстетом 1, видимо, является компонентом поверхностной фазы, как и $\beta\text{-CrOON}$. В этом случае поверхностный слой включает более половины введенного железа независимо от его средней концентрации в системе. Увеличение концентрации этой фазы при увеличении длительности гидротермальной обработки, описанной в [1], видимо, является кажущимся и связано с процессами роста размера кристаллитов на поверхности.

Если считать, что в работе [1] секстету, ответственному за диоксид хрома, отвечает значение $V_{\text{эф}}$ в 53 Т, то на основании температурной зависимости удельной намагниченности насыщения можно оценить величину $V_{\text{эф}}$ при комнатной температуре. Примем удельную намагниченность при 0 К равной 133 emu/g, а при 298 К — равной 96 emu/g. Тогда при 298 К $V_{\text{эф}}$ составит 38.3 Т, что хорошо совпадает с результатами для секстета 3 в табл. 3.

Наконец, секстет 2 с промежуточной величиной $V_{\text{эф}}$ можно рассматривать как компонент на основе диоксида хрома, появление которого вызвано увеличением концентрации атомов железа в диоксиде хрома при приближении к поверхности частицы. Видимо, именно на основании величины этого секстета можно оценивать коэрцитивную силу модифицированного атомами Fe^{3+} порошка, которая, по нашему мнению [9], контролируется составом магнитного поверхностного слоя, концентрацией в нем атомов железа. Значительное снижение интенсивности этого подспектра в образце № 6 одновременно с ростом удельной поверхности в 1.4 раза приводит к снижению H_C .

4. Заключение

В ходе проведенной работы установлено, что при модифицировании гидротермального порошка диоксида хрома малыми количествами соединений железа (от 2 до 10 mmol/mol Cr) атомы железа не входят в зародышевую фазу. Регистрируемый при 298 К интенсивный мессбауэровский дублет связан с присутствием в поверхностном слое $\beta\text{-CrOON}$. Компонентом поверхностного слоя является также высокодисперсный твердый раствор $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$, аппроксимируемый антиферромагнитным секстетом. Менее половины введенного железа включается непосредственно в диоксид хрома в виде твердого раствора $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. Большая ширина линий

позволяет аппроксимировать его спектр как два секстета. Доля атомов железа, включенных в твердые растворы на основе диоксида хрома, в рассмотренных пределах концентраций не связана с его количеством в системе. Предполагается, что рост H_C диоксида хрома за счет атомов железа связан в первую очередь с концентрацией железа в поверхностном слое ферромагнитной фазы.

Список литературы

- [1] J. Ensling, Ph. Gütlich, R. Klinger, W. Maisel, H. Jachow, E. Schwab. *Hyperfine Interact.* **111**, 143 (1998).
- [2] K. Schwars. *J. Phys. F* **16**, 9, 211 (1986).
- [3] B.I. Belevtsev, N.V. Dalakona, M.G. Osmolowsky, E.Yu. Beliayev, A.A. Selutin. *J. Alloys Comp.* **479**, 1–2, 11 (2009).
- [4] G.M. Müller, J. Walowski, M. Djordjevic, G.-X. Miao, A. Gupta, A.V. Ramos, K. Gerhke, V. Moshnyaga, K. Samwer, J. Schmalhorst, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, J.S. Mooder, M. Münzenberg. *Nature Mater.* **8**, 56 (2009).
- [5] R.S. Keizer, S.N.B. Goennenwein, T.M. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, A. Gupta. *Nature.* **439**, 825 (2006).
- [6] M. Amemiya, S. Asada, Y. Ishinose. *J. Can. Ceram. Soc.* **42**, 45 (1973).
- [7] T. Mihara, T. Kawamoto, Y. Terada, E. Hirota. In: *Ferrites. Proc. Int. Conf. on ferrites/ Ed. Y. Hoshino. Univ. Park Press, Baltimore (1971)*. P. 476.
- [8] М.Г. Осмоловский, И.И. Кожина, Л.Ю. Иванова, О.Л. Байдакова. *ЖПХ* **74**, 1, 3 (2001).
- [9] О.М. Осмоловская, Д.И. Архипов, С.В. Гордеев, Э.Л. Дзидзигури, М.Г. Осмоловский. *ЖОХ* **85**, 4, 682 (2015).
- [10] M. Rabe, J. Dreßen, D. Dahmen, J. Pommer, H. Stahl, U. Rüdiger, G. Güntherodt, S. Senz, D. Hesse. *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 314 (2000).
- [11] М.Г. Осмоловский, О.К. Бондаренко, С.В. Гордеев, А.Ю. Откупщиков, С.И. Королёв, А.И. Кобелев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **72**, 8, 1169 (2008).
- [12] Patent EP-A 0548642. BASF (1993).
- [13] М.Г. Осмоловский, Л.Ю. Иванова, С.М. Козьмина, С.А. Боршевский, А.В. Перерва, Е.А. Ворошило, Э.А. Кузельва. Патент RU № 2022718. Бюл. № 21 (1994).
- [14] Y. Shibusaki, F. Kanamura, M. Koizumi. *Mater. Res. Bull.* **8**, 559 (1973).
- [15] A.N. Christensen. *Acta Chem. Scand. A* **30**, 2, 133 (1976).
- [16] M. Essig, M.W. Müller, E. Schwab. *IEEE Transact. Magn.* **26**, 1, 69 (1990).
- [17] В.Г. Семенов, Л.Н. Москвин, А.А. Ефимов. *Успехи химии* **75**, 4, 354 (2006).
- [18] T. Shinjo, T. Takada, N. Tamagawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 6, 1404 (1969).
- [19] K. Haneda, H. Kojima, A.H. Morrish, P.J. Picone, K. Wakai. *J. Appl. Phys.* **53**, 3, 2686 (1982).
- [20] R.C. Maiseheimer, I.D. Swalen. *Phys. Rev.* **123**, 831 (1961).
- [21] F.J. Berry, M.I. Sarson. *Polyhedron* **12**, 13, 1581 (1993).
- [22] R. Klinger, J. Ensling, H. Jachow, W. Meisel, E. Schwab, P. Gütlich. *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, 277 (1995).
- [23] R. Keller, E. Schmidbauer. *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, 160 (1998).
- [24] А.А. Селютин, М.Г. Осмоловский, О.К. Бондаренко, Н.П. Бобрышева, А.И. Вейнгер. *Изв. РАН. Сер. физ.* **70**, 7, 1008 (2006).