

05,12

Морфологические и структурные особенности формирования наночастиц на основе оксида железа при вакуумно-дуговом распылении

© И.В. Карпов^{1,2}, А.В. Ушаков^{1,2}, Л.Ю. Фёдоров^{1,2}, Е.А. Дорожкина^{1,2}, О.Н. Карпова^{1,2},
А.А. Шайхадинов^{1,2}, В.Г. Дёмин^{1,2}, А.И. Демченко², М.В. Брунгардт², Е.А. Гончарова^{1,2}

¹ Красноярский научный центр СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: sfu-unesco@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2018 г.

В окончательной редакции 20 февраля 2019 г.

Принята к публикации 20 февраля 2019 г.

В плазме дугового разряда низкого давления получены наночастицы феррита (Fe_3O_4). Исследования показали, что полученные наночастицы имеют средний размер части 9.4 nm, кристаллическую фазу магнетита, обладают суперпарамагнетизмом при комнатной температуре, температурой блокировки 89 К. Обсуждаются особенности поведения наночастиц в магнитном поле связанные с большой удельной поверхностью.

Ключевые слова: магнетит, бимодальное распределение, наночастицы, вакуумно-дуговое распыление.

DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47831.284

1. Введение

В последнее время уделяется большое внимание исследованию магнитных наночастиц, которые благодаря их необычным свойствам становятся привлекательными как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для потенциального применения [1] в различных технологических областях. Среди них — фотонные кристаллы [2,3], катализаторы для разложения CO_2 [4,5], сенсоры на эффекте гигантского магнитосопротивления, магнитные затворы, магнитные холодильники, феррожидкости, электромагнитные экраны, биотехнология и медицина. В частности, магнитные оксиды железа (маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и магнетит Fe_3O_4) находят применение при целенаправленной доставке лекарств [6] и гипертермической обработке раковых клеток [7]. Поэтому простые и экономичные методы воспроизводимого производства наночастиц различных материалов являются чрезвычайно важными для развития нанотехнологии.

Широко распространенные химические методы [8,9] являются достаточно сложными в реализации, малопродуктивными, а получаемые наночастицы загрязнены продуктами химических реакций. Наиболее совершенными являются плазмохимические методы получения магнитных наночастиц [10,11]. Наличие в плазме сверхнасыщенных паров исходных соединений и высокие скорости их закалки при определённых условиях приводят к образованию наночастиц. Изменение энергии частиц в процессе конденсации позволяет получать различные структуры конкретного материала от аморфных до кристаллических, при этом размеры, форма кристаллов меняются в зависимости от энергии [12–16]. Настоящая ра-

бота направлена на выяснение особенностей структурно-фазового состояния и магнитных свойств наночастиц на основе ферритов, полученных в плазме дугового разряда низкого давления.

2. Методика эксперимента

Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов 30–120 deg по 2θ шагом 0.04 deg.

Микроструктура полученных наночастиц исследована методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 (при ускоряющем напряжении 200 keV). Образец для электронно-микроскопических исследований приготовлен следующим образом — порошок поместили в изопропиловый спирт, 2 min диспергировали в ультразвуковой ванне, затем каплю раствора капнули на углеродную пленку-подложку, находящуюся на электронно-микроскопической поддерживающей сеточке. Толщина углеродной пленки-подложки составляет 10–15 nm.

Исследования магнитных свойств нанопорошка методом вибрационной магнитометрии выполняли на универсальной высокополевой измерительной системе фирмы Стюгеніс при комнатной температуре в магнитных полях 0 ± 20000 Oe. Диапазон стабилизации поля 1 Oe. Значения намагниченности насыщения M_s определялись путем экстраполяции функции $M(H^{-1})$ при $1/H \rightarrow 0$, как это описано в [17].

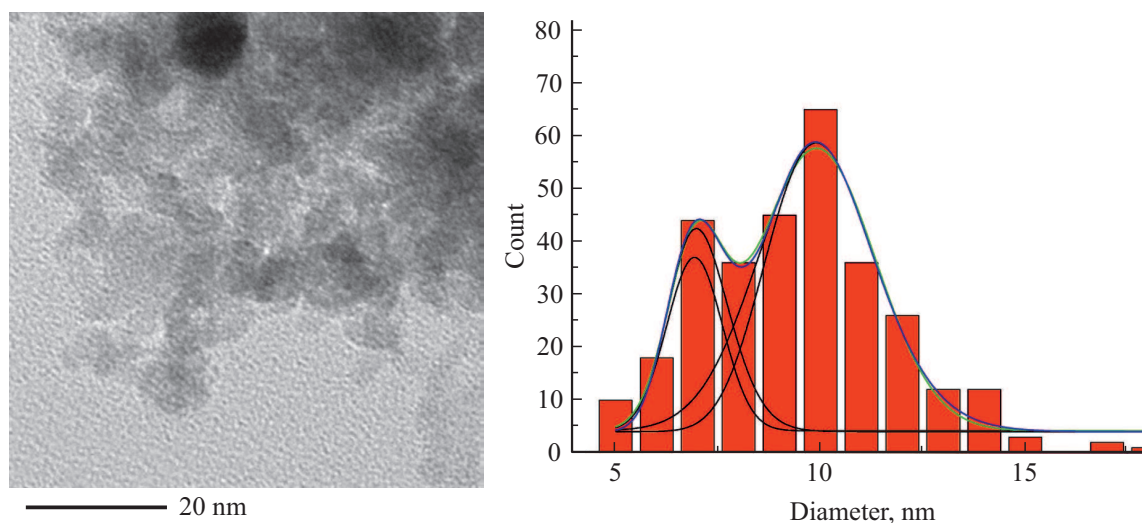


Рис. 1. ТЕМ-фотографии, гистограммы и функции плотности вероятности нанодисперсных порошков, полученные при давлении газовой смеси 30 vol.%O₂ + 70%Ag.

Мёссбауэровские исследования сплавов были проведены при 78 К и 294 К на ЯГР-спектрометре электродинамического типа в режиме постоянного ускорения с источником ⁵⁷Со в Rh. Для калибровки изомерных сдвигов и масштаба скорости, мы использовали фольгу α-Fe при 294 К.

Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются в [18]. Дуговой испаритель имел следующие характеристики: ток разряда 100 А, стабилизация дугового разряда на поверхности катода осуществлялась при помощи электростатического экрана. В качестве распыляемого катода был использован катод железа марки Э12. Для протекания плазмохимических реакций в камеру, после предварительной откачки до остаточного давления 1 мПа, напускалась смесь газов 30%O₂ + 70%Ag. Плазмохимический синтез производился при давлении газовой смеси 70 Па. Перед испарением катод нагревался до 500 К. Порошки, при указанных давлениях, нарабатывались в течение 10 min. Для конденсации и сбора полученных порошков использовалась охлаждаемая подложка из нержавеющей стали. Температура подложки поддерживалась постоянной 300 К. Ниже описаны рабочие параметры реактора в процессе синтеза.

Базовое давление в камере	10 ⁻³ Па
Ток дугового разряда	100 А
Напряжение	70 В
Мощность	10 kW
Подача плазмообразующего газа (аргон)	70 Па
Подача реакционного газа (кислород)	30 vol.% O ₂

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены снимки высокоразрешающей просвечивающей микроскопии, диаграммы распределения

частиц и функции плотности распределения по размерам полученных наночастиц.

Как следует из полученных результатов, полученный порошок представляет собой сильно агломерированные частицы сферической формы. Размеры частиц варьируются в диапазоне от 5 до 20 nm. Математический анализ показал, что полученный порошок имеет бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами 7.4 и 10 nm. Кроме того, для частиц характерно смешанное нормальное и логарифмически нормальное распределение частиц по размерам. Это говорит о двух конкурирующих механизмах конденсации частиц из пароплазменной фазы: кластерной и паровой. Приведена смешанная функция плотности распределения, представляющая собой сумму функций плотности логнормального и нормального распределения с подгоночными параметрами. Как видно из рисунка данная функция лучше описывает распределение частиц по размерам. Средний размер частиц составил 9.4 nm, среднемассовый размер 10.2 nm, среднеквадратичное отклонение 1.18.

Для нанопорошков характерна высокая поверхностная энергия, которая компенсируется значительным агрегированием порошков, что вызывает существенное уменьшение удельной поверхности. Как известно [19], функция распределения частиц по размерам напрямую связана с процессом формирования наночастиц. Для разных методов получения нанопорошков функция распределения может существенно отличаться. Выделяется два основных механизма образования наночастиц: диффузионный и коагуляционный.

Поскольку в процессе синтеза наночастиц в плазмохимическом реакторе всегда идут химические процессы, то функция распределения наночастиц по размерам осложняется еще и продуктами этих реакций. При этом усложняется и морфология частиц, образуются частицы различного химического состава, взаимная диффузия

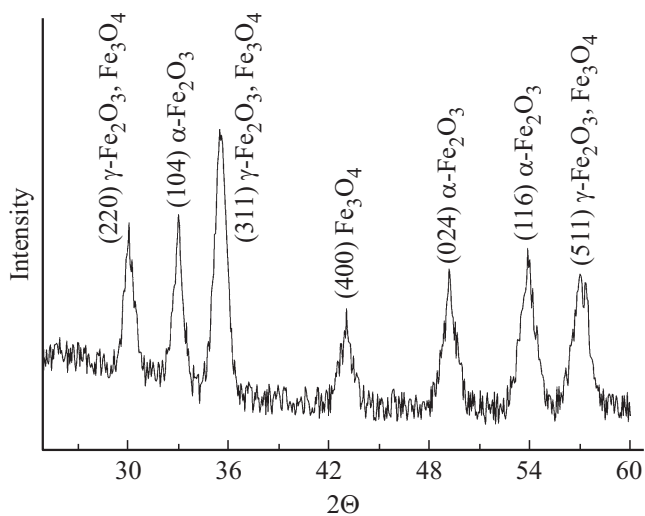


Рис. 2. Дифрактограмма полученного нанопорошка.

наночастиц в конденсированной фазе, а при достаточно высокой температуре идут несколько процессов одновременно при образовании сильной связи между наночастицами. При преобладании послойного роста наночастиц за счет адсорбции атомов и диффузионных процессов при атомном массопереносе на поверхности раздела фаз, опытные данные описываются нормальным распределением [20].

Рис. 2 показывает рентгеновские дифрактограммы полученных наночастиц для значений 2θ в интервале от 25 до 60 deg. На дифрактограмме наночастиц на фоне рентгеноаморфной фазы можно выделить рефлексы, соответствующие структуре маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PD #391346, пространственная группа $P2_13$) с параметром решетки $a = 8.339 \text{ \AA}$, гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF #330664 пространственная группа $R\bar{3}c$) с параметром решетки $a = 5.01 \text{ \AA}$, $c = 13.68 \text{ \AA}$, магнетита Fe_3O_4 (PDF #190629, пространственная группа $Fd3m$) с параметром решетки $a = 8.388 \text{ \AA}$. Других кристаллических структур не обнаружено. Присутствие рентгеноаморфной фазы связано с особенностью плазмохимического синтеза, при котором насыщение кислородом получаемых наночастиц происходит в термодинамически неравновесных условиях, с нарушением стехиометрии, больших остаточных напряжений и дефектностью кристаллической структуры.

Параметр решетки несколько меньше стандартного значения, что связано, скорее всего, с особенностями конденсации при пониженном давлении. Деформация в частицах может быть результатом воздействия капиллярных сил, причем наибольший вклад в среднеквадратичное смещение вносят статические смещения, обусловленные неоднородным характером деформации в малых частицах. Недостаточная завершенность процесса формирования кристаллической решетки и, соответственно, повышенная концентрация неравновесных вакансий вследствие скачкообразного характера кристаллизации; воздействие дополнительного поверхностного

давления вследствие большого вклада поверхностной энергии в полную свободную энергию малых частиц, при этом структурные деформации могут быть неоднородными по объему частицы. Микроструктурные характеристики и параметры элементарной ячейки определялись с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда [21]. Особенности формы пиков рентгенограммы указывали на присутствие в образце двух фракций, различающихся по размеру кристаллитов. Данный вывод был сделан на основании того, что при большой интегральной ширине дифракционные максимумы имели аномально острые вершины. Такая сложная форма могла быть объяснена лишь суперпозицией двух пиков, существенно различающихся по ширине. Поэтому, при полнопрофильном уточнении в модель были введены две фракции с различным размером кристаллитов и различным процентным содержанием. Полнопрофильное уточнение микроструктурных параметров позволило установить, что основная масса образца ($\sim 98\%$) представляет фракцию со средним размером кристаллитов 9 nm, что хорошо согласуется с данными, полученными из микроскопических исследований. Для уточнения дисперсности полученного порошка было проведено исследование удельной поверхности свежесозданных наночастиц методом БЭТ по удельным удерживаемым объемам, определенным из газовых хроматограмм тепловой десорбции. Согласно формуле для определения среднего значения диаметра частиц $D_{\text{ср}} = 6/\rho \cdot S_{\text{уд}}$ нанополучено значение 2 nm. Таким образом, полученные наночастицы имеют весьма развитую поверхность, что характерно в условиях конденсации из пересыщенных пароплазменных потоков.

Точная интерпретация рентгенограммы затруднена из-за широких перекрывающихся пиков и возможного присутствия фаз маггемита и магнетита, положения рефлексов которых совпадают. Для более определенного решения вопроса о фазовом составе порошков целесообразно проведение дополнительного исследования методом мёссбауэровской спектроскопии. Как известно [22], мёссбауэровские спектры на ядрах железа фаз Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существенно различаются прежде всего из-за того, что в первом оксиде присутствуют двух- и трехвалентные ионы железа, а в маггемите — только трехвалентные. На рис. 3, а приведен экспериментальный спектр полученного порошка при комнатной температуре.

Математический анализ экспериментальных мёссбауэровских спектров наночастиц (рис. 3) показал, что спектры состоят из зеемановских секстетов, принадлежащих Fe_3O_4 .

Анализ показал, что спектры полученных нанопорошков, содержащих дисперсные частицы со средним размером около 9 nm, были достаточно симметричными относительно их „центра“ и характеризовались большой шириной линий. Обработка спектра проводилась путем одновременной модельной расшифровки квадрупольного дублета и восстановления распределения сверхтонкого

Параметры сверхтонких взаимодействий, полученные при математической обработке экспериментальных мёссбауэровских спектров образцов

300 K	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , T	S_i , %
	0.326 ± 0.002	0.016 ± 0.001	49.843 ± 0.053	30.5
	0.521 ± 0.001	0.022 ± 0.006	44.014 ± 0.074	23.8
	0.241 ± 0.001	0.710 ± 0.013	—	11.5
	0.271 ± 0.004	2.334 ± 0.027	—	34.2
78	0.506 ± 0.014	0.116 ± 0.003	52.376 ± 0.036	57.1
	0.522 ± 0.008	0.005 ± 0.001	48.061 ± 0.048	42.9
4.2	0.505 ± 0.012	0.002 ± 0.001	52.901 ± 0.025	68.4
	0.523 ± 0.007	0.003 ± 0.002	50.711 ± 0.023	31.6

магнитного поля (таблица). Мёссбауэровский спектр представляет суперпозицию интенсивного дублета, расположенного в центральной части, дублета малой интенсивности и двух секстетов малой интенсивности, характерные для суперпарамагнитных частиц. Интенсивный дублет со средними параметрами $\langle IS \rangle = 0.24$ mm/s и $\langle QS \rangle = 0.71$ mm/s соответствует позициям атомов трехвалентного железа в тетраэдрическом окружении атомов кислорода и дублет малой интенсивности со средними параметрами $\langle IS \rangle = 0.27$ mm/s и $\langle QS \rangle = 2.33$ mm/s соответствует позициям атомов двухвалентного железа. Такая ситуация может быть в случае неравновесного распределения катионов, характеризуемого двумя состояниями ионов железа — магнитоупорядоченным и магнитоупорядоченным, приводящим как к усилению, так и к ослаблению величины обменного взаимодействия.

Появление квадрупольного дублета, по всей видимости, связано с формированием новой фазы на поверхности частиц наноконкрета, однако нельзя исключать и вклада за счет суперпарамагнитной релаксации.

Для более точной идентификации фаз атомов железа были проведены измерения мёссбауэровских спектров при температуре 4.2 K (рис. 3, c). Обработка спектров осуществлялась в модели, состоящей из двух зеемановских секстетов и квадрупольного дублета. Зеемановский секстет со средним значением сдвига мёссбауэровской линии $\langle IS \rangle = 0.48$ соответствует позициям атома трехвалентного железа в тетраэдрическом окружении кислорода, и $\langle IS \rangle = 0.55$ — атомам двухвалентного и трехвалентного железа в октаэдрическом окружении атомов кислорода [23]. Отметим, что относительная интенсивность линий первого и второго секстетов в Fe_3O_4 в соответствии с распределением атомов по позициям в решетке должна быть близка к 1 : 2. Однако в исследуемых порошках относительная интенсивность этих линий резко отличалась от указанной. Одной из причин этого может быть нестехиометричность состава фазы, реально описываемого формулой $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, где x — доля вакансий [20]. Наличием таких структурных дефектов, вероятно, можно объяснить обнаруженное различие в относительных интенсивностях некоторых

линий на экспериментальных и модельных (расчетных) дифрактограммах порошков.

Были проведены мёссбауэровские измерения при температуре 78 K (рис. 3, b). Спектры представляют собой зеемановские секстеты с уширенными линиями, характерные для суперпарамагнитных частиц. Обработ-

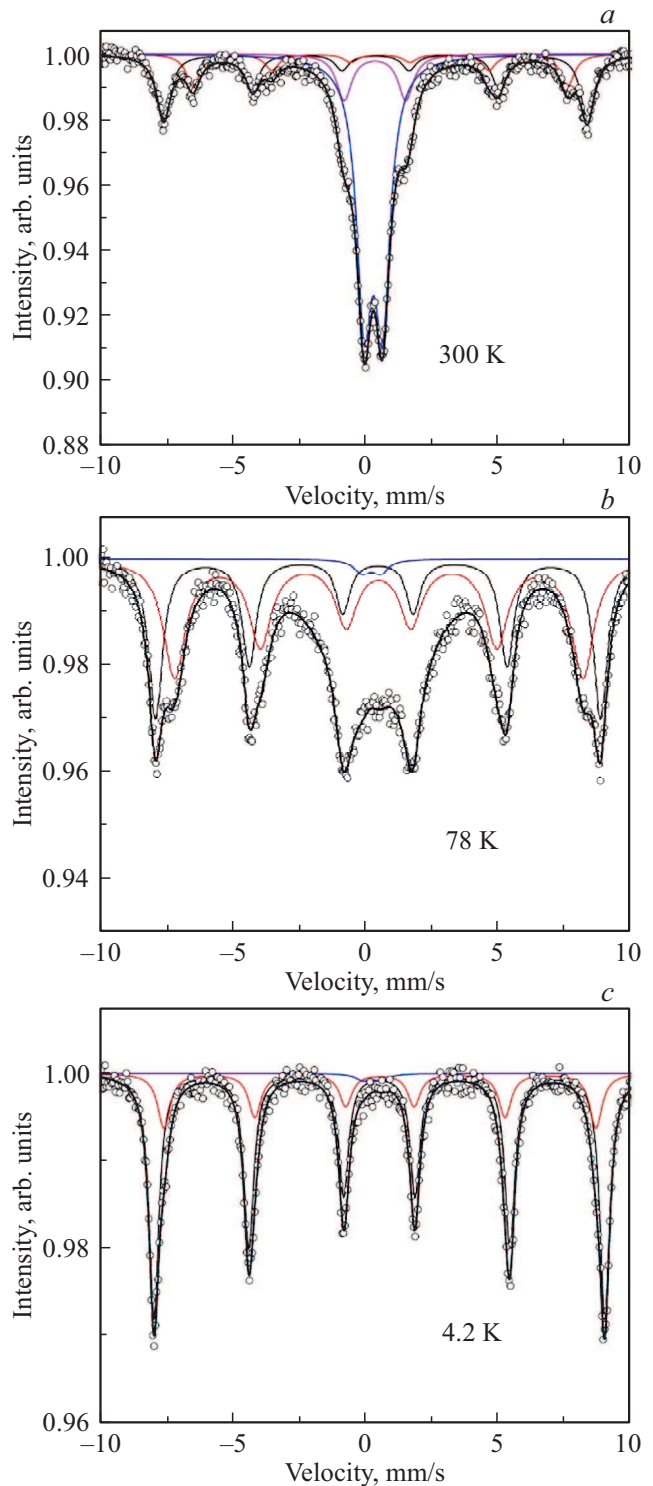


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре наночастиц при различных температурах.

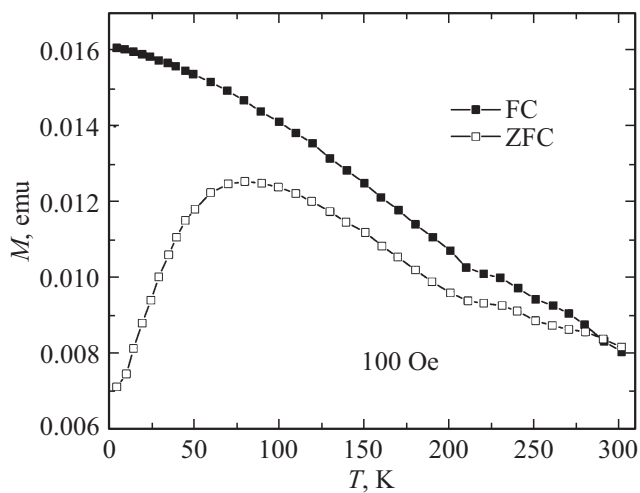


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности образцов в режиме *FC* и *ZFC* в поле 100 Ое.

ка спектров осуществлялось в ранее представленной модели: путем одновременной модельной расшифровки с использованием квадрупольного дублета и восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра. С увеличением температуры измерения спектра наблюдается уширение линий магнитной сверхтонкой структуры, что объясняется увеличением частоты суперпарамагнитной релаксации вследствие увеличения энергии тепловых колебаний магнитного момента.

Анализ спектров показал, что происходит уменьшение эффективного магнитного поля на ядре, что характеризуется смещением компонент сверхтонкой структуры к центру спектра. Наблюдается характерное смещение положения максимума распределения сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра.

Таким образом математический анализ экспериментальных мёссбауэровских спектров наночастиц показал, что все линии принадлежат Fe_3O_4 , никаких других фаз не обнаружено.

Из низкотемпературных исследований были получены значения сверхтонкого параметра α , равного отношению энергии магнито-кристаллической анизотропии к энергии тепловых колебаний магнитного момента $K_{\text{eff}}V/k_B T$. На основании этих значений была проведена оценка размеров частиц. В рамках модели сферических частиц с диаметром d и, используя модель для эффективной константы анизотропии [24], были получены следующие оценки размеров частиц наноконкомпозита $d = 10.5 \pm 0.1$ nm.

Исследована температурная зависимость намагниченности образцов в режиме *FC* и *ZFC* в поле 100 Ое (рис. 4).

Поведение кривой *ZFC* характерно для микромагнетизма суперпарамагнитных частиц с температурой блокировки $T_b = 86$ К. Особенностью кривых является

отсутствие температуры бифуркации в исследуемом диапазоне, что говорит о блокировке магнитных моментов при комнатной температуре. В суперпарамагнитных системах температура бифуркации кривых намагничивания в режиме *ZFC* и *FC* $T_{bf} \geq T_b$. T_{bf} можно интерпретировать как точку начала формирования намагничивания наночастиц для состояний типа спинового стекла и суперпарамагнетизма.

Отметим, что большое значение температуры блокировки и широкий пик на температурной *ZFC*-зависимости намагниченности соответствует среднему размеру наночастиц, распределению по размерам и отсутствию магнитного взаимодействия в ансамбле наночастиц, а излом кривых намагничивания в режиме *ZFC* и *FC* при 220 К свидетельствует о бимодальном характере распределения частиц по размерам.

На рис. 5 представлена зависимость намагничивания от приложенного магнитного поля при температурах 10 и 150 К. Видно, что при температуре 10 К наблюдается петля магнитного гистерезиса, характерная для ферромагнитных материалов, с коэрцитивной силой $H_c = 360$ Ое и отношением величины остаточной намагниченности к намагниченности насыщения $R = M_R/M_S$ около 0.26. Повышение температуры измерения приводит к уменьшению коэрцитивной силы до нуля, при этом образец проявляет суперпарамагнитные свойства.

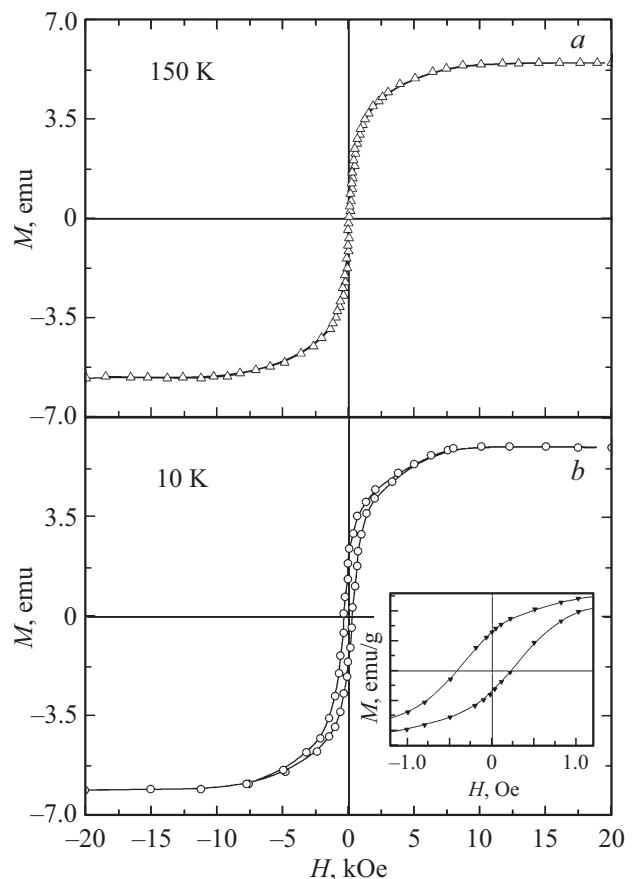


Рис. 5. Петли гистерезиса при температурах 10 и 150 К.

Относительно низкая величина R согласно [25] означает, что система должна быть антиферромагнитной и существует взаимодействие между наночастицами. Кроме того, величина M_s у полученных наночастиц меньше, чем у объемных частиц. Авторы [26] обнаружили линейную зависимость между M_s и размерами наночастиц, объясняя это развитой поверхностью. Согласно исследованиям удельной поверхности, на каждой наночастице существует слой из кластеров размером ~ 2 нм, который затрудняет диполь-дипольное взаимодействие между частицами, несмотря на сильную агломерацию.

4. Заключение

Выявлены особенности плазмохимического синтеза низкого давления наночастиц феррита, связанные со смешанным характером конденсации. При помощи просвечивающей микроскопии показано, что полученный порошок имеет бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами 7.4 и 10 нм, а измерение удельной поверхности показало, что частицы имеют развитую поверхность толщиной 2 нм. Мёссбауэровские исследования при температурах 4.2 К, 78 К и 300 К подтвердили фазовый и гранулометрический состав полученных наночастиц и показали, что частицы в широком диапазоне температур сохраняют суперпарамагнитные свойства. При помощи вибрационной магнитометрии выявлен переход от ферромагнитного к суперпарамагнитному состоянию наночастиц и установлена температура блокировки 89 К, коэрцитивная сила $H_c = 360$ Ое. Исследование температурной зависимости намагниченности образцов в режиме FC и ZFC в поле 100 Ое показали отсутствие точки бифуркации в исследуемом диапазоне.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-48-242005), Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки (доп. соглашение № 11/18) в рамках научного проекта „Математическое моделирование взаимосвязанных физических процессов в динамических плазменных системах вакуумно-дугового реактора“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I.Ul Haq, A.R. Phull, J.S. Ali, A. Hussain. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **9**, 49 (2016). doi: 10.2147/NSA.S99986.
- [2] I. Skumiel. *JMMM* **307**, 85 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.03.045>.
- [3] A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, R. Felix. *JMMM* **255**, 118 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00801-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00801-6).
- [4] M.H. Khedr, A.A. Farghali. *Appl. Catal. B* **61**, 219 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.05.004>.
- [5] I.N. Reddy, A. Sreedhar, Ch.V. Reddy, J. Shim, M. Cho, D. Kim, J.S. Gwag, K. Yoo. *J. Solid State Electrochem.* **22**, 3535 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4054-4>.
- [6] K.R. Wierzbinski, T. Szymanski, N. Rozwadowska, J.D. Rybka, A. Zimna, T. Zalewski, K. Nowicka-Bauer, A. Malcher, M. Nowaczyk, M. Krupinski, M. Fiedorowicz, P. Bogorodzki, P. Grieb, M. Giersig, M.K. Kurpisz. *Sci. Rep.* **8**, 3682 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22018-0>.
- [7] N.V. Srikanth Vallabani, S. Singh. *Biotech.* **8**, 279 (2018). doi: 10.1007/s13205-018-1286-z.
- [8] M.M. Lin, D.K. Kim, A.J. El Haj, J. Dobson. *IEEE Transact. on Nanobioscie.* **7**, 298 (2008). <http://dx.doi.org/10.1109/TNB.2008.2011864>.
- [9] J.B. Mamani, L.F. Gamarra, G.E. de Souza Brito. *Mat. Res.* **17** (2014). <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000050>.
- [10] A.B. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев. *ФТТ* **57**, 2251 (2015).
- [11] A.A. Lepeshev, A.V. Ushakov, I.V. Karpov, D.A. Balaev, A.A. Krasikov, A.A. Dubrovskiy, D.A. Velikanov, M.I. Petrov. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30** 931 (2017). doi: 10.1007/s10948-016-3885-4.
- [12] А.А. Лепешев, Е.А. Рожкова, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров. *ФТТ* **55**, 2406 (2013).
- [13] А.А. Лепешев, О.А. Баюков, Е.А. Рожкова, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров. *ФТТ* **57**, 243 (2015).
- [14] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев. *ЖТФ* **86**, 105 (2016).
- [15] А.А. Lepeshev, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, L.Yu. Fedorov, A.A. Shaikhadinov. *Int. J. Nanosci.* **15**, 1550027 (2016). doi: <http://dx.doi.org/10.1142/S0219581X15500271>.
- [16] Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев. *Неорган. материалы* **51**, 1 (2015).
- [17] S.R. Ahmed, S.B. Ogale, G.C. Papaefthymiou, R. Ramesh, P. Kofinas. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1616 (2002). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1456258>.
- [18] И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров. *ЖТФ* **87**, 140 (2017). doi: 10.21883/JTF.2017.01.1851.
- [19] A.N. Kolmogorov. *USSR Rep. Academ. Sci.* **31** 99 (1941).
- [20] D.I. Ryzhonkov. *Ultra-dispersed medium. Production of nanopowders by chemical dispersion and their properties.* M. (2007).
- [21] H.M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [22] I.P. Suzdalev. *Dinamic effects in gamma-resonance spectroscopy.* M. (1979).
- [23] G.F. Goya, T.S. Berquo, F.C. Fonseca, M.P. Morales. *J. Appl. Phys.* **94**, 3520 (2003). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1599959>.
- [24] F. Bodker, S. Morup, S. Linderoth. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.282>.
- [25] R.K. Zheng, H. Gu, B. Xu, X.X. Zhang. *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 5905 (2006). <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/18/26/010>.
- [26] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. *Phil. Transact. Royal Soc. A* **240**, 599 (1948). doi: 10.1098/rsta.1948.0007.

Редактор Т.Н. Василевская