

05,12

Синтез и магнитные свойства наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ со структурой ядро/оболочка

© Д.А. Балаев¹, С.В. Семенов¹, А.А. Дубровский¹, А.А. Красиков¹, С.И. Попков¹,
С.С. Якушкин², В.Л. Кириллов², О.Н. Мартьянов²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 16 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 16 сентября 2019 г.

Принята к публикации 16 сентября 2019 г.

Методом соосаждения из растворов хлоридов железа и кобальта получены наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ со структурой типа ядро/оболочка средним размером 5 nm. Анализ магнитных свойств полученной системы и их сравнение с данными для однофазных наночастиц Fe_3O_4 (4 nm) и CoFe_2O_4 (6 nm) позволил сделать вывод о наличии заметного взаимодействия магнитомягкой (Fe_3O_4) и магнито жесткой (CoFe_2O_4) фаз, составляющих ядро и оболочку гибридных частиц.

Ключевые слова: оксидные наночастицы, структура ядро/оболочка, коэрцитивная сила.

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48874.581

1. Введение

Магнитные наночастицы с выраженной структурой ядро/оболочка широко применяются в медицине, катализе, включая системы для адресной доставки лекарственных препаратов [1], магнитоотделяемых катализаторов [2,3], магнитной гипертермии [4], магнитной памяти и спинтроники [5]. Магнитные свойства наноструктурированных систем определяются не только молекулярной формулой компонентов, но и наличием неоднородностей на наномасштабе [5]. Высокая чувствительность магнитных взаимодействий к структурным неоднородностям является ключевым фактором, который открывает широкие возможности для создания систем с уникальными свойствами [6–8], что и определяет повышенный интерес исследователей к данной области.

Одним из способов улучшения магнитных характеристик наночастиц является создание систем вида ядро/оболочка, состоящих из магнитомягкого материала с небольшим значением коэрцитивной силы и магнито жесткого, коэрцитивная сила которого больше. Магнитные и обменные взаимодействия внутри индивидуальной наночастицы наряду с межчастичными взаимодействиями имеют большое значение для формирования макроскопических свойств магнитной системы как целого, а также и для эффективного взаимодействия ее индивидуальных частиц с переменным электромагнитным полем. В рамках данной парадигмы, частицы типа $M\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ и core-shell наночастицы феррита типа ядро/оболочка, состоящие из магнито жесткой (CoFe_2O_4) сердцевинки и оболочки из магнетита (Fe_3O_4), исследовались в последнее время для проверки

эффективности их использования для гипертермии [9–15]. Магнитные измерения показывают, что покрытие магнито жесткой фазы (CoFe_2O_4) магнетитом обеспечивает достаточно большое значение коэрцитивной силы и, таким образом, приводит к большей эффективности магнитной гипертермии. В то же время, биологически безопасная внешняя оболочка магнетита делает такие системы более привлекательными для их использования в медицинских приложениях.

Наночастицы типа ядро/оболочка с „инверсным“ составом — в случае, когда Fe_3O_4 — ядро, а CoFe_2O_4 — оболочка не так широко исследовались [16,17]. В то же время подобные гибридные частицы перспективны не только в биомедицинских приложениях, но также являются отличной модельной системой для изучения наномангнетизма и магнитообменной связи. Действительно, взаимодействие спинов на интерфейсе различных магнитных фаз приводит, например, к эффекту обменного смещения (exchange-bias), либо эффекту обменной пружины (exchange spring) [18]. Эти явления часто объединяют термином „magnetic hysteresis loop tailoring“, когда тщательная подборка параметров сложной магнитной системы позволяет получить настраиваемые динамические магнитные свойства [19]. Примером может служить работа [20] в которой авторам удалось получить частицы с большим откликом на внешнее магнитное поле, характеризующиеся при этом нулевой остаточной намагниченностью, что критически важно для использования их при лечении онкологических заболеваний.

В реальных дисперсных системах на основе наночастиц типа ядро/оболочка результирующий магнитный отклик будет определяться и взаимодействием спинов

интерфейса двух фаз [5,21], и магнитными межчастичными взаимодействиями [22], с учетом суперпарамагнитного поведения индивидуальных (изолированных) наночастиц. В этом ключе актуальным является получение наночастиц с заданным распределением по размерам и высокой степенью однородности. При этом важно, чтобы получаемые частицы представляли собой действительно структуру типа ядро/оболочка и не являлись смесью наночастиц двух типов. Недавно авторами был предложен новый метод синтеза наночастиц магнетита ультрамалых размеров (4 nm) методом соосаждения в смешанном растворителе вода-диметилсульфоксид (ДМСО) [23,24]. В данной работе этот метод был модифицирован для получения наночастиц типа ядро/оболочка ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$). Целью первого этапа данной работы стало получение частиц магнетита с характерным размером 4–6 nm и толщиной поверхностного слоя CoFe_2O_4 около 1 nm, исследование их структурных и магнитных свойств. Для корректного сравнения полученных данных были исследованы „реперные“ образцы наночастиц Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 с близкими размерами.

2. Эксперимент

Исследуемые в работе наночастицы были синтезированы методом соосаждения из растворов хлоридов железа и кобальта.

Для реперных образцов частиц магнетита (далее — образец *S1*) и кобальтового феррита (далее — образец *S3*) синтез проводился методом соосаждения пропиленоксидом (ПО) из раствора кристаллогидратов хлоридов железа (II и III) ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$) в ДМСО ($[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}] = 0.115 \text{ mol/l}$ и $\text{ПО/Cl} = 2.215$) в инертной атмосфере и из раствора кристаллогидратов хлоридов железа (III) и кобальта (II) ($\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 2$ (1.998) в этаноле-ректификате (93.2%) (при $[\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}] = 0.334 \text{ mol/l}$ и $\text{ПО/Cl} = 4.6$) соответственно.

Синтез частиц вида ядро/оболочка (далее — образец *S2*) проводился методом соосаждения из водного раствора хлоридов железа (III), (II) и кобальта (II) ($\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{2+}) = 2$) 20% водным раствором NH_3 ($[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{2+}] = 0.15 \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 9.5$). При взятом отношении $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+} = 7$ формируются частицы, размер ядра магнетита которых в 2 раза меньше их полного размера. В отличие от феррита, формирование фазы магнетита происходит при комнатной температуре, соответственно эта фаза образует центральную область частиц — ее ядро. Для завершения формирования оболочки феррита, герметично закрытая смесь, была выдержана 2 h при 70°C .

Изображения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) были получены с использованием микроскопа JEOL JEM-

Соотношение Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 в полученных образцах наночастиц, средний размер по данным HRTEM, а также рассчитанная толщина прослойки t_{shell} кобальтового феррита

Образец	Fe_3O_4 , Vol.%	CoFe_2O_4 , Vol.%	d , nm	d_{core} , nm	t_{shell} , nm
<i>S1</i> (Fe_3O_4)	100	0	~ 3.9	—	—
<i>S2</i> (1 : 7)	12.5	87.5	~ 5.0	~ 2.5	~ 1.25
<i>S3</i> (CoFe_2O_4)	0	100	~ 6.0	—	—

2010 при ускоряющем напряжении 200 kV с разрешением 1.4 \AA .

Измерения магнитных свойств проводились на вибрационном магнетометре [25] и установке PPMS-6000 Центра Коллективного Пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены микрофотографии частиц исследованных образцов, полученные методом HRTEM. Из этих снимков видно, что большинство частиц в исследованных образцах имеют размер менее 10 nm. Гистограммы распределения по размерам частиц, полученные с использованием представительного массива микрофотографий, подтверждают данный вывод — рис. 1. В таблице сведены значения средних размеров частиц, полученные на основе данных HRTEM, объемного соотношения Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 из условий синтеза, и, для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ — образец *S2*, рассчитанная толщина прослойки t_{shell} кобальтового феррита. Межплоскостные расстояния, определенные с помощью метода HRTEM, соответствуют структуре феррита шпинели. В то же время различие между параметрами решетки в Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 незначительно, и из данных HRTEM различить оболочку CoFe_2O_4 от ядра Fe_3O_4 для образца *S2* не представляется возможным. Для доказательства того, что образец *S2* не является смесью наночастиц Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 необходим сравнительный анализ магнитных свойств серии этих образцов.

На рис. 2 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ исследованных образцов в поле $H = 1 \text{ kOe}$. Зависимости были измерены в режимах охлаждения в нулевом внешнем поле (zfc) и во внешнем поле (fc). Все зависимости демонстрируют поведение, присущее суперпарамагнитным (SP) системам: наблюдается отчетливый максимум зависимости $M(T)_{\text{zfc}}$ (температура T_{max}) и обратимое поведение намагниченности (отсутствие влияния термомагнитной предыстории) в области температур, несколько больших T_{max} . Величины T_{max} в поле $H = 1 \text{ kOe}$ составляют $\approx 26 \text{ K}$, $\approx 160 \text{ K}$, и $\approx 296 \text{ K}$ для образцов *S1*, *S2* и *S3* соответственно. Отметим, что в общем случае температура T_{max} не совпадает с температурой SP блокировки T_B частиц среднего размера [26,27]. Средняя температура блокировки (T_B) определяется как максимум производной

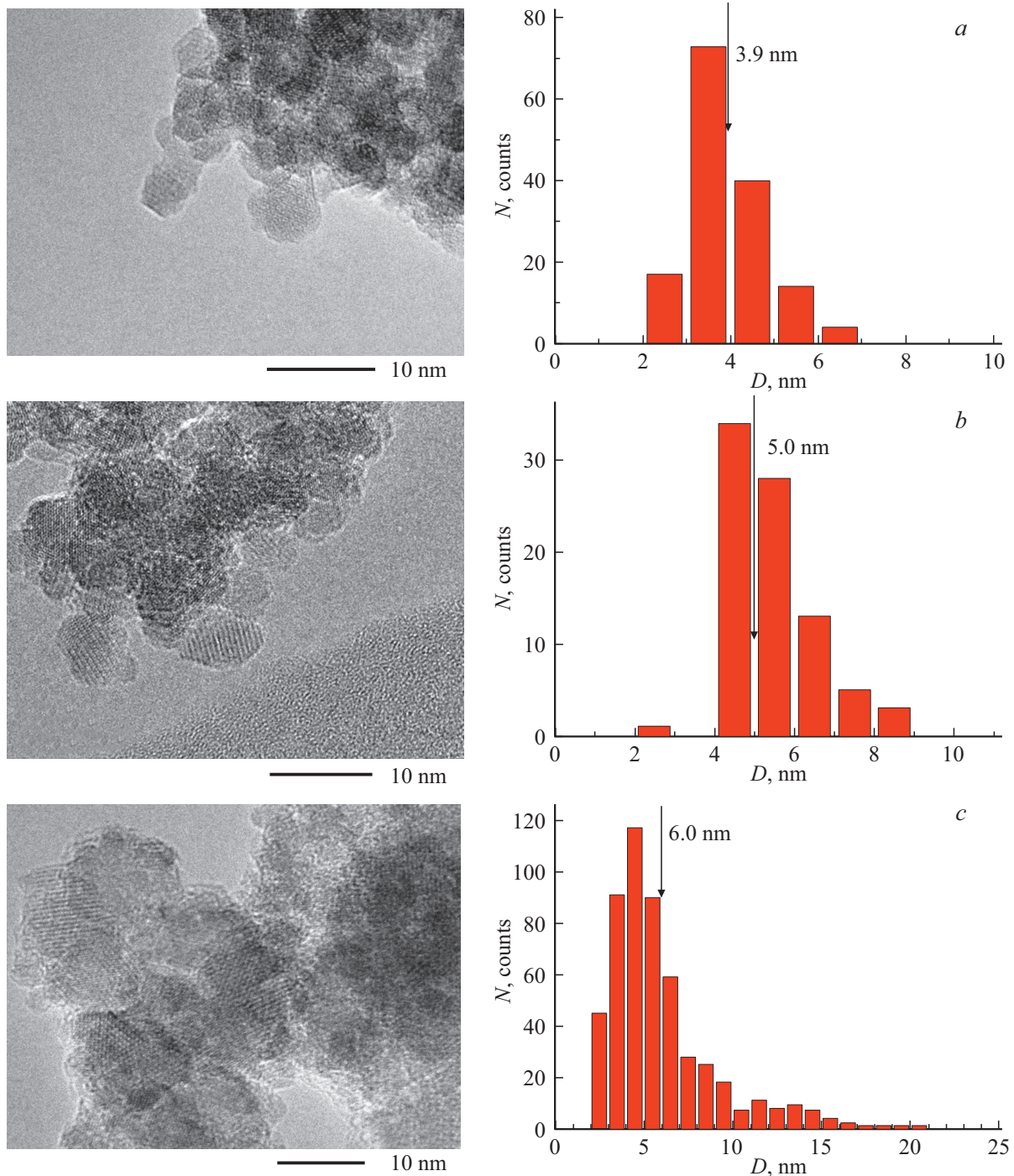


Рис. 1. Микрофотографии и распределение частиц по размерам для образцов S1 (a), S2 (b) и S3 (c).

$d\{M(T)_{\text{ZFC}} - M(T)_{\text{FC}}\}/dT$ [26–29]. Полученные описываемым образом значения $\langle T_B \rangle$ составили ≈ 60 К и 190 К для образцов S2 и S3 соответственно.

Отметим важный факт — для образца S2 наблюдается только один отчетливый максимум зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$. Это косвенно свидетельствует о том, что частицы в образце S2 проявляются в магнитных измерениях как одна система. Действительно, размер частиц магнетита в образце S1 составляет ≈ 4 нм. Это близко к размеру

ядра частиц Fe_3O_4 в образце S2. Следовательно, если частицы магнетита в образце S2 представляли бы отдельную SP подсистему (а частицы CoFe_2O_4 , соответственно, вторую подсистему), то это проявилось бы на температурных зависимостях намагниченности $M(T)_{\text{ZFC}}$ как дополнительный максимум в области низких температур. Измерения температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ в полях 100 Ое и 500 Ое, приведенные на рис. 3, подтверждают вышесказанное. Таким образом,

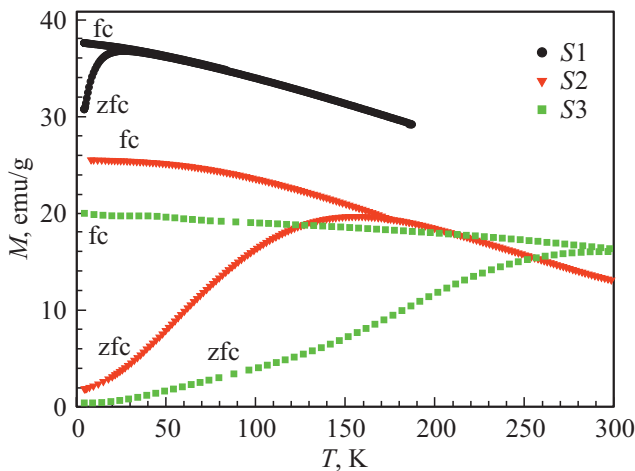


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ исследованных образцов в поле $H = 1$ kOe в режимах zfc и fc.

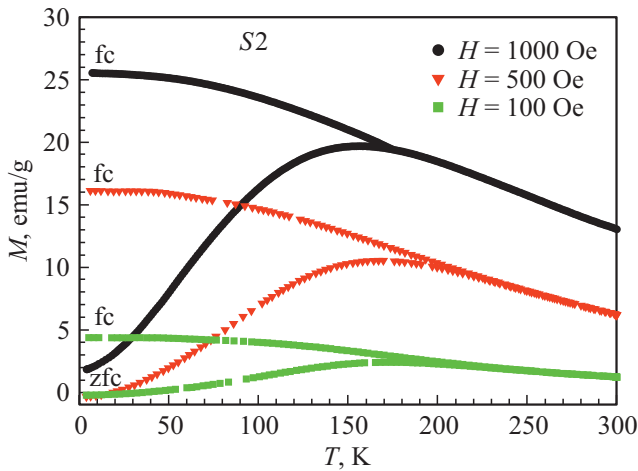


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образца S2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) при различных значениях внешнего поля и режимах zfc и fc.

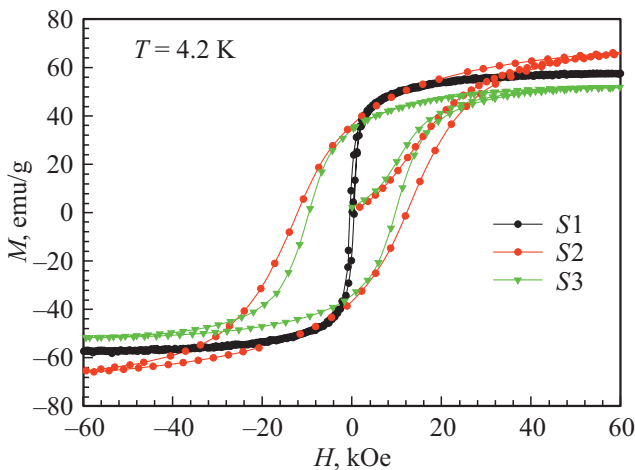


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса $M(H)$ исследованных образцов при $T = 4.2$ K.

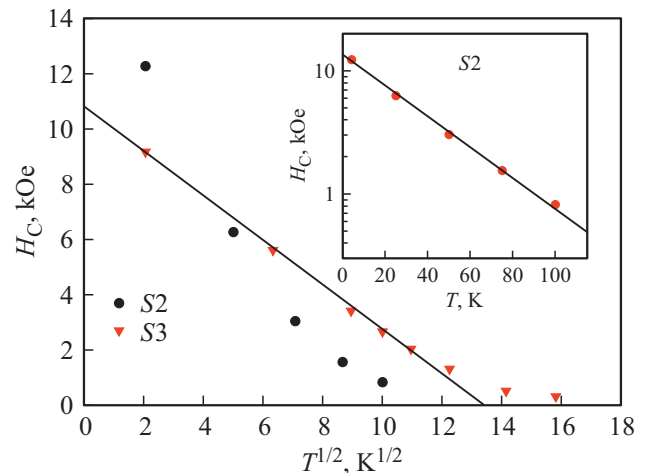


Рис. 5. Зависимости коэрцитивной силы H_C образцов S2 и S3 от $T^{1/2}$. Вставка: $H_C(T)$ образца S2 в полулогарифмических координатах. Сплошные линии построены по выражениям (1) и (2), см. текст.

на основании анализа зависимостей $M(T)$ полученных образцов, можно говорить о косвенном подтверждении структуры ядро/оболочка ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) в образце S2.

На рис. 4 приведены петли магнитного гистерезиса $M(H)$ исследованных образцов, полученные при $T = 4.2$ K. Для магнитомягкого магнетита величина коэрцитивной силы H_C сравнительно небольшая ($H_C \approx 450$ Oe), что типично для наночастиц такого размера [30,24]. Для образцов S2 и S3 значения H_C составляют уже ≈ 12.65 kOe и ≈ 9.2 kOe соответственно. Логично сравнить температурное поведение коэрцитивной силы этих магнито жестких образцов.

Известно, что температурная зависимость $H_C(T)$ систем однодоменных ферро- и ферритмагнитных частиц может быть описана следующим выражением [31,32]:

$$H_C(T) = H_C(T = 0) \cdot [1 - (T/T_B)^{0.5}], \quad (1)$$

где T_B — температура SP блокировки. На рис. 5 приведены зависимости $H_C(T)$ образцов S2 и S3 в координатах $H_C, T^{1/2}$. Для образца S3 точки неплохо ложатся на прямую. Точка пересечения этой прямой с осью абсцисс составляет ≈ 190 K (при $H_C(T = 0) = 10.8$ kOe), что соответствует средней температуре блокировки (T_B), см. выше. Отклонение от зависимости (1) при более высоких температурах вызвано влиянием частиц наибольших размеров (хвоста функции распределения) [33,34].

Из рис. 5 также видно, что для образца S2 экспериментальные точки не подчиняются линейной зависимости, предсказываемой выражением (1). Анализ зависимости $H_C(T)$ показал, что ее можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью

$$H_C(T) = H_C(T = 0) \cdot \exp(-\beta \cdot T). \quad (2)$$

На вставке рис. 5 зависимость $H_C(T)$ образца S2 приведена в полулогарифмических координатах. Эксперимен-

тальные точки хорошо укладываются на прямую (при $H_C(T=0) = 13.5 \text{ kOe}$, $\beta = 0.029 \text{ K}^{-1}$), подтверждая зависимость (2). Необходимо отметить, что зависимость коэрцитивной силы от температуры, более резкая, чем предсказываемая стандартным выражением (1), наблюдалась на системах ферромагнитных наночастиц [35–38]. Экспоненциальная зависимость $H_C(T)$ типа (2) была получена на частицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 10 nm [35] (значение константы β в выражении (2) $= 0.02 \text{ K}^{-1}$), Fe_3O_4 размером 10 nm [36] (при $\beta = 0.014\text{--}0.019 \text{ K}^{-1}$), а также на частицах $Fe_3O_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ структуры ядро/оболочка размерами $6\text{--}12 \text{ nm}$ [37]. Авторы работ [36] и [35] на весьма качественном уровне объясняли такую необычную зависимость $H_C(T)$ влиянием магнитных межчастичных взаимодействий.

Влияние межчастичных взаимодействий на свойства системы магнитных наночастиц — явление достаточно частое [22], в то время как зависимость типа (2) наблюдается крайне редко. В нашем случае при близких размерах частиц и значениях намагниченности насыщения (рис. 4) в образцах $S2$ и $S3$ можно считать, что межчастичные взаимодействия близки по величине. Следовательно, логично заключить, что наблюдаемое отличие в температурном поведении $H_C(T)$ для этих образцов вызвано различной структурой составляющих частиц. Можно предположить, что нетипично быстрое уменьшение коэрцитивной силы с ростом температуры в образце $S2$ вызвано зависящими от температуры процессами, связанными с взаимодействием магнитных фаз ядра (Fe_3O_4) и оболочки ($CoFe_2O_4$) внутри гибридной частицы.

4. Заключение

В данной работе предложен новый метод получения наночастиц типа ядро/оболочка и получена система $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ (размер ядра Fe_3O_4 — 2.5 nm , размер оболочки $CoFe_2O_4$ — 1.25 nm) с узким распределением частиц по размерам. Исследования и анализ магнитных свойств полученных гибридных частиц и „реперных“ Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ показали, что полученные наночастицы $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$, действительно, представляют собой систему ядро/оболочка. Кроме того, авторы заостряют внимание на нетипичной экспоненциальной (выражение (2)) зависимости коэрцитивной силы от температуры, наблюдаемой для частиц типа ядро/оболочка, что может быть связано с особенностями взаимодействия магнитных фаз ядра и оболочки.

Полученные результаты дают основания применять разработанный метод для синтеза и исследования высокодисперсных оксидных систем на основе наноразмерных частиц типа оболочка (магнитомягкий материал)/ядро (магнитожесткий материал) и наоборот, различных размеров и поиска эффектов, связанных со взаимодействием магнитных фаз ядра и оболочки.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 17-12-01111.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.K. Gupta, M. Gupta. *Biomaterials* **26**, 3995 (2005).
- [2] M.B. Gawande, P.S. Branco, R.S. Varma. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3371 (2013).
- [3] T. Dang-Bao, D. Pla, I. Favier, M. Gómez. *Catalysts* **7**, 207 (2017).
- [4] B. Thiesen, A. Jordan. *Int. J. Hyperth.* **24**, 467 (2008).
- [5] M.-H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, S. Chandra, K. Stojak Repa, Z. Nemati, R. Das, Ó. Iglesias, H. Srikanth. *Nanomaterials* **6**, 221 (2016).
- [6] R. Skomski. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R841 (2003).
- [7] S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, Y.V. Knyazev, O.A. Bayukov, V.L. Kirillov, R.D. Ivantsov, I.S. Edelman, O.N. Martyanov. *Ceram. Int.* **44**, 17852 (2018).
- [8] S.S. Yakushkin, A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **111**, 44312 (2012).
- [9] S.L. Viñas, K. Simeonidis, Z.-A. Li, Z. Ma, E. Myrovali, A. Makridis, D. Sakellari, M. Angelakeris, U. Wiedwald, M. Spasova, M. Farle. *J. Magn. Magn. Mater.* **415**, 20 (2016).
- [10] J.-H. Lee, J.-t. Jang, J.-s. Choi, S.H. Moon, S.-h. Noh, J.-w. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K.I. Park, J. Cheon. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 418 (2011).
- [11] D. Psimadas, G. Baldi, C. Ravagli, M. Comes Franchini, E. Locatelli, C. Innocenti, C. Sangregorio, G. Loudos. *Nanotechnology* **25**, 025101 (2014).
- [12] S.H. Moon, A.-H. Noh, J.-H. Lee, T.-H. Shin, Y. Lim, J. Cheon. *Nano Lett.* **17**, 800 (2017).
- [13] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari, C. Nayek. *Письма ЖТФ* **45**, 6 (2019).
- [14] A.C. Камзин, A.A. Валиуллин, H. Khurshid, Z. Nemati, H. Srikanth, M.H. Phan. *ФТТ* **60**, 375 (2018).
- [15] A.C. Камзин, D.S. Nikam, S.H. Pawar. *ФТТ* **59**, 149 (2017).
- [16] J. Robles, R. Das, M. Glassell, M.H. Phan, H. Srikanth. *AIP Advances* **8**, 056719 (2018).
- [17] F. Fabris, E. Lima Jr., C. Quinteros, L. Necer, M. Granada, M. Sirena, R.D. Zysler, H.E. Troiani, V. Leborán, F. Rivadulla, E.L. Winkler. *Phys. Rev. Appl.* **11**, 054089 (2019).
- [18] D.S. Schmool. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **3**, 515 (2011).
- [19] S.H. Moon, S. Noh, J.-H. Lee, T.-H. Shin, Y. Lim, J. Cheon. *Nano Lett.* **17**, 800 (2017).
- [20] R. Mansell, T. Vemulkar, D.C.M.C. Petit, Y. Cheng, J. Murphy, M.S. Lesniak, R.P. Cowburn. *Sci. Rep.* **7**, 4257 (2017).
- [21] Z. Nemati, H. Khurshid, J. Alonso, M.H. Phan, P. Mukherjee, H. Srikanth. *Nanotechnology* **26**, 405705 (2015).
- [22] 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).

- [23] V.L. Kirillov, S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, Y.V. Knyazev, O.A. Bayukov, D.A. Velikanov, D.A. Yatsenko, O.N. Martyanov. *Mater. Chem. Phys.* **225**, 292 (2019).
- [24] V.L. Kirillov, D.A. Balaev, S.V. Semenov, K.A. Shaikhutdinov, O.N. Martyanov. *Mater. Chem. Phys.* **145**, 75 (2014).
- [25] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталеv. ПТЭ **3**, 167, (1985).
- [26] J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang. *Phys. Rev. B* **65**, 064422 (2002).
- [27] D. Tobia, E. Winkler, R.D. Zysler, M. Granada, H.E. Troiani, D. Fiorani. *J. Appl. Phys.* **106**, 103920 (2009).
- [28] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, R.S. Iskhakov, V.P. Ladygina, R.N. Yaroslavtsev. *J. Magn. Magn. Mater.* **410**, 71 (2016).
- [29] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Р.Н. Ярославцев, О.А. Баюков, А.М. Воротынов, М.Н. Волочаев, А.А. Дубровский. ФТТ **58**, 9, 1724 (2016).
- [30] D. Caruntu, G. Caruntu, C.J. O'Connor. *J. Phys. D* **40**, 5801 (2007).
- [31] L. Neel. *Ann. Geophysique* **5**, 99 (1949).
- [32] W.F. Brown. *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
- [33] С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, А.Д. Балаев, А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб, С.И. Смирнов. ФТТ **49**, 700 (2007).
- [34] С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, А.Д. Балаев, А.В. Окотруб, А.Г. Кудашов, Н.А. Момот, С.И. Смирнов. ФТТ **51**, 2155 (2009).
- [35] V. Sreeja, P.A. Joy. *Materials Research Bulletin* **42**, 1570 (2007).
- [36] J. Lee, Y.-H. Choa, J. Kim, K.H. Kim. *IEEE Transact. Magn.* **47**, 2874 (2011).
- [37] Y. Hwang, S. Angappane, J. Park, K. An, T. Hyeon, J.-G. Park. *Current Appl. Phys.* **12**, 808 (2012).
- [38] A.P. Safronov, I.V. Beketov, S.V. Komogortsev, G.V. Kuryandskaya, A.I. Medvedev, D.V. Leiman, A. Larrañaga, S.M. Bhagat. *AIP Advances* **3**, 052135 (2013).

Редактор Д.В. Жуманов