

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЛИНИИ ЭПР ($g \approx 4$) В МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ — ПРОЯВЛЕНИЕ ДВУХКВАНТОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ ГРАНУЛАХ

А. Б. Дровосеков ^{a*}, М. Ю. Дмитриева ^{a,b}, А. В. Ситников ^{c,d}, С. Н. Николаев ^d,
В. В. Рыльков ^{d,e,f}

^a Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000, Москва, Россия

^c Воронежский государственный технический университет
394026, Воронеж, Россия

^d Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^e Институт теоретической и прикладной электродинамики
Российской академии наук
125412, Москва, Россия

^f Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова
Российской академии наук
141190, Фрязино, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 21 мая 2024 г.,
после переработки 21 мая 2024 г.
Принята к публикации 23 мая 2024 г.

Методом электронного магнитного резонанса в широком диапазоне частот ($f = 7\text{--}37$ ГГц) и температур ($T = 4.2\text{--}360$ К) исследуются пленки металл-диэлектрических наногранулярных композитов M_xD_{100-x} с различным составом и процентным соотношением металлической и диэлектрической фаз ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{CoFeB}$; $D = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{ZrO}_2$; $x \approx 15\text{--}60$ ат. %). При концентрациях металлической ферромагнитной фазы ниже порога перколяции экспериментальные спектры, помимо обычного сигнала ферромагнитного резонанса, содержат дополнительный пик поглощения, характеризующийся удвоенным эффективным g -фактором $g \approx 4$. Появление такого пика в спектрах резонанса и его необычные свойства объясняются в рамках квантовомеханической модели «гигантского спина» возбуждением внутри магнитных наногранул «запрещенных» («двухквантовых») переходов с изменением проекции спина $\Delta m = \pm 2$.

DOI: 10.31857/S0044451024090086

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы и наногранулярные системы давно являются предметом интенсивных исследований, что обусловлено необычными физическими свойствами этих объектов, а также широкими возможностями практических применений [1–3]. С точки зрения фундаментальной физики магнитные наночастицы можно рассматривать как про-

межуточное звено между парамагнитными (ПМ) ионами и макроскопическими ферромагнетиками. В частности, ансамбли таких частиц проявляют так называемые суперпарамагнитные свойства, а магнитная динамика индивидуальных наночастиц в ряде случаев допускает описание как в рамках классического, так и квантового подходов [4, 5].

Магнитные металл-диэлектрические наногранулярные композиты (наноконпозиты) представляют собой массив ферромагнитных (ФМ) наногранул, беспорядочно расположенных в твердотельной ди-

* E-mail: drovosekov@kapitza.ras.ru

электрической среде (матрице). В наших предыдущих работах [6–10] изучались пленочные нанокompозиты различных составов M_xD_{100-x} на основе переходных ФМ-металлов $M = Fe, Co, CoFeB$ и диэлектриков $D = Al_2O_3, SiO_2, LiNbO_3$. Величина x в формуле M_xD_{100-x} отражает номинальное атомарное процентное содержание металлической фазы в нанокompозите, существенная часть которой формирует ФМ-наногранулы. Вместе с тем некоторая часть ФМ-фазы оказывается диспергированной в виде отдельных ПМ-ионов Fe и Co в изолирующем пространстве между гранулами [11, 12].

В работах [8–10] пленки нанокompозитов M_xD_{100-x} исследовались методом магнитного резонанса в широком диапазоне частот ($f = 7-37$ ГГц) и температур ($T = 4.2-360$ К). Помимо обычного сигнала ФМ-резонанса (ФМР), экспериментальные спектры демонстрировали дополнительный более слабый пик поглощения, характеризующийся эффективным g -фактором $g \approx 4.3$. Заметим, что подобный сигнал часто наблюдается при исследованиях наночастиц на основе железа в различных немагнитных средах [13–15] и связывается с электронным ПМ-резонансом (ЭПР) изолированных ионов Fe^{3+} , присутствующих в системе [16–18]. В некоторых случаях пик ЭПР ($g \approx 4.3$) проявляется также для ионов Co^{2+} [19–21]. Однако, в отличие от традиционного ЭПР ионов Fe^{3+}, Co^{2+} , в нашем случае наблюдаемый пик демонстрирует ряд необычных свойств:

- 1) гораздо лучше проявляется в продольной геометрии возбуждения резонанса;
- 2) при изменении концентрации x ФМ-фазы меняется характер температурной зависимости интенсивности пика $I(T)$: при малых x эта зависимость имеет убывающий вид, а при приближении к порогу перколяции становится возрастающей.

Подчеркнем, что необычные особенности дополнительного пика не позволяют связать его с неоднородностью состава образцов либо с возбуждением в пленках неоднородных мод магнитных колебаний, как, например, в работах [22–33].

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию природы аномального пика магнитного резонанса. Обнаружено, что, помимо нанокompозитов на основе ФМ-металлов Fe и Co, пик ЭПР ($g \approx 4.3$) проявляется также для систем Ni_xD_{100-x} ($D = Al_2O_3, ZrO_2$) на основе чистого никеля. Таким образом, появление данного пика в спектрах резонанса нельзя объяснить присутствием в системе изолированных ионов Fe^{3+} либо Co^{2+} . В этой связи предлагается альтернативное объяснение наблюдае-

мых эффектов, предполагающее квантовомеханический подход к описанию спектров магнитного резонанса ФМ-наногранул [4, 5].

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленочные нанокompозиты M_xD_{100-x} толщиной около 1–3 мкм синтезированы методом ионно-лучевого распыления на ситалловых подложках с использованием составных мишеней [34, 35]. Мишень представляет собой пластину из ФМ-металла Fe, Co, Ni либо сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ (CoFeB), на которую крепится набор (12–15 шт.) прямоугольных полосок оксидов Al_2O_3, SiO_2 или ZrO_2 . Неравномерное расположение диэлектрических полосок на поверхности мишени позволяет формировать пленку нанокompозита M_xD_{100-x} с плавным контролируемым изменением концентрации x вдоль подложки в широком диапазоне $\Delta x \approx 30-40$ ат.%. В дальнейшем исследования проводятся на небольших кусочках выращенной пленки размером 5×5 мм², так что изменение x в пределах одного образца составляет менее 1 ат.%. Содержание металлической фазы в пленках определялось методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

По данным просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции полученные композиты представляют собой ансамбль кристаллических ФМ-наногранул, случайным образом расположенных внутри аморфной оксидной матрицы [35–40]. Гранулы имеют форму, близкую к округлой, а их средний размер (2–8 нм) плавно увеличивается с ростом содержания ФМ-фазы в нанокompозите (рис. 1).

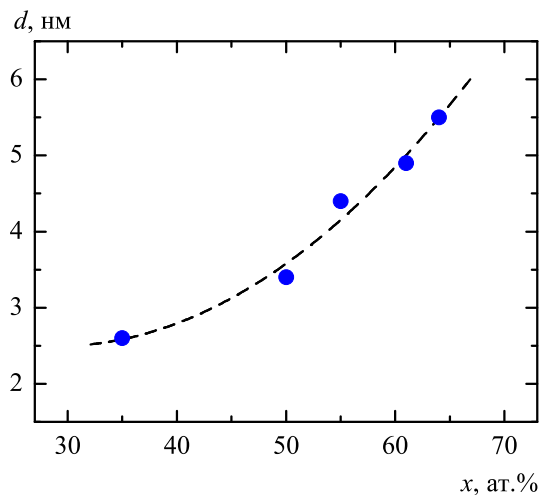


Рис. 1. Средний размер d ФМ-гранул как функция содержания ФМ-фазы в нанокompозите $Ni_x(Al_2O_3)_{100-x}$ по данным рентгеновской дифракции [39]

Порог перколяции для всех исследуемых композитов лежит в окрестности концентраций металлической фазы $x \simeq 50$ ат.%. При этом, согласно магнитным данным, приблизительно в этой же области концентраций либо несколько меньших происходит переход образцов от суперпарамагнитного к ферромагнитному поведению [33–39].

В настоящей работе образцы нанокompозитов исследуются методом магнитного резонанса в широком диапазоне частот ($f = 7\text{--}37$ ГГц) и температур ($T = 4.2\text{--}360$ К) с использованием лабораторного спектрометра проходного типа на основе прямоугольного и перестраиваемого цилиндрического резонаторов [8]. В используемой геометрии измерений внешнее статическое магнитное поле \mathbf{H} (до 17 кЭ) лежит в плоскости пленки. При этом имеется возможность ориентировать высокочастотное магнитное поле \mathbf{h} как перпендикулярно ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$), так и параллельно ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$) статическому («поперечная» и «продольная» геометрии возбуждения резонанса).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2, 3 показаны экспериментальные спектры магнитного резонанса, полученные для ряда исследуемых нанокompозитов M_xD_{100-x} при комнатной температуре. В обычной поперечной геометрии возбуждения резонанса ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$) для всех структур наблюдается интенсивный пик поглощения ФМР. Как было показано ранее [6, 8, 10], частотно-полевые диаграммы для этого пика, а также зависимости его положения от ориентации поля относительно плоскости пленки хорошо описываются обычными формулами Киттеля с учетом размагничивающего фактора $4\pi M$.

При изменении геометрии возбуждения резонанса на продольную ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$) интенсивность пика ФМР существенно падает. При этом в более слабом поле проявляется второй пик поглощения. В работах [8, 10] было продемонстрировано, что частотно-полевые и ориентационные зависимости для этого пика хорошо описываются простой формулой ЭПР

$$f = \gamma H_{eff}, \quad (1)$$

где гиромагнитное отношение γ соответствует эффективному g -фактору $g = 4.3 \pm 0.1$, а эффективное поле H_{eff} , помимо внешнего поля, включает магнитодипольные поля, создаваемые внутри пленки массивом ФМ-гранул.

Обратим внимание, что пик ЭПР ($g \approx 4$) проявляется для систем самого разного состава, включая нанокompозиты на основе чистых Co и Ni (рис. 2, 3), что не позволяет связать его с традиционным ЭПР

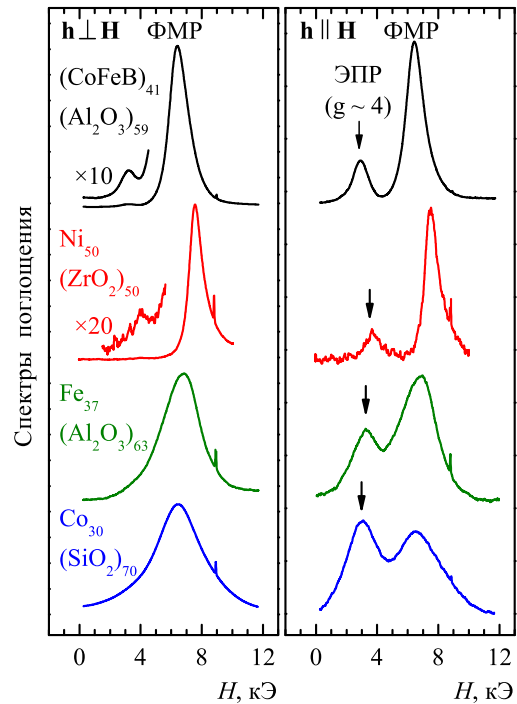


Рис. 2. Спектры магнитного резонанса в пленках нанокompозитов различного состава M_xD_{100-x} в поперечной ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$) и продольной ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$) геометрии возбуждения. Спектры получены на частоте $f \approx 25$ ГГц при комнатной температуре

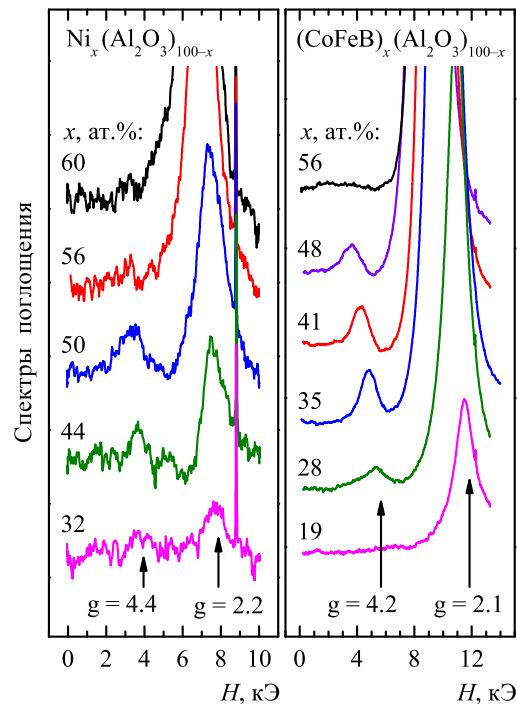


Рис. 3. Экспериментальные спектры для пленок нанокompозитов $Ni_x(Al_2O_3)_{100-x}$ на частоте $f \approx 24.6$ ГГц и $(CoFeB)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ ($f \approx 34.4$ ГГц), полученные при комнатной температуре в продольной геометрии возбуждения резонанса ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$)

ионов Fe^{3+} ($g \approx 4.3$). Вместе с тем можно заметить, что наблюдаемые эффективные g -факторы для пиков ФМР и ЭПР различаются примерно в 2 раза. Для линии ФМР в зависимости от состава пленок g -фактор варьируется в диапазоне $g \approx 2.1$ – 2.2 , что характерно для металлических Fe, Co, Ni и их сплавов [41]. Для линии ЭПР эта величина оказывается в 2 раза больше: $g \approx 4.2$ – 4.4 .

В качестве примера на рис. 4 приведены частотно-полевые диаграммы для двух резонансных пиков в нанокompозитах на основе Ni. В области высоких частот зависимости $f(H)$ описываются линейными функциями, наклоны которых различаются в 2 раза.

Отметим, что наиболее узкие резонансные пики наблюдаются для пленок $(CoFeB)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ и Ni_xD_{100-x} . Для этих структур пик ЭПР ($g \approx 4$) удается разрешить как в продольной, так и в поперечной геометрии возбуждения резонанса (см. рис. 2). При этом его амплитуда оказывается примерно одинаковой в обеих геометриях [8, 10].

Еще одна необычная особенность пика ЭПР ($g \approx 4$) заключается в аномальной зависимости его интенсивности от содержания ФМ-фазы в нанокompозите (см. рис. 3) и температуры (рис. 5–7). Заметим, что основной пик ФМР ведет себя в этом отношении вполне естественно — его интенсивность монотонно возрастает с увеличением концентрации

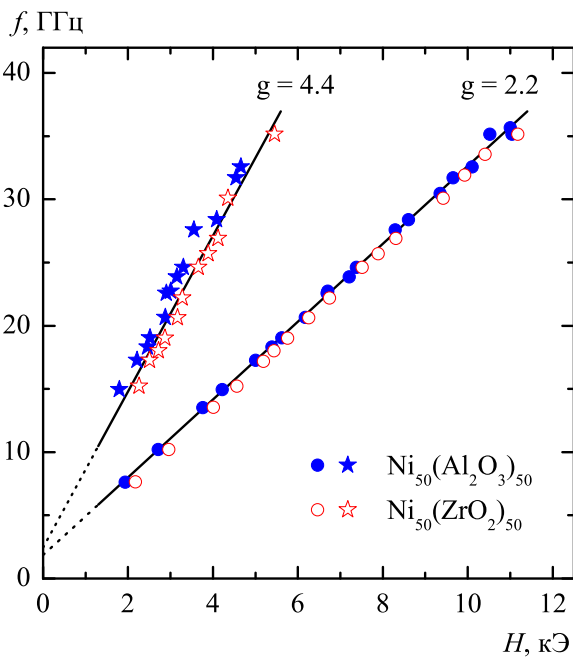


Рис. 4. Частотно-полевые зависимости для двух пиков резонанса в пленках $Ni_{50}(Al_2O_3)_{50}$ и $Ni_{50}(ZrO_2)_{50}$ при комнатной температуре. Символы — экспериментальные данные, наклон прямых линий соответствует эффективным g -факторам $g = 2.2$ и $g = 4.4$

ФМ-фазы и с понижением температуры. Другая картина наблюдается для пика ЭПР. Спектры, измеренные при комнатной температуре, демонстрируют немонотонное поведение интенсивности пика ЭПР ($g \approx 4$) от содержания ФМ-фазы в нанокompозите, x (рис. 3). С увеличением x пик сначала растет, однако при переходе за порог перколяции $x \gtrsim 50$ ат. % уменьшается и исчезает.

При изменении содержания ФМ-фазы в нанокompозите меняется также характер температурной зависимости интенсивности пика ЭПР (рис. 5–7). При низких концентрациях ФМ-фазы $x \lesssim 25$ ат. % интенсивность пика $I(T)$ монотонно увеличивается с понижением температуры по обычному закону Кюри $I(T) \propto 1/T$. Однако с ростом x зависимость $I(T)$ приобретает немонотонный характер с наличием максимума по температуре. При этом по мере увеличения x максимум интенсивности смещается в область высоких температур. Наконец, в пределе высоких концентраций ФМ-фазы наблюдается лишь приблизительно линейный рост $I(T) \propto T$ (рис. 6) [9].

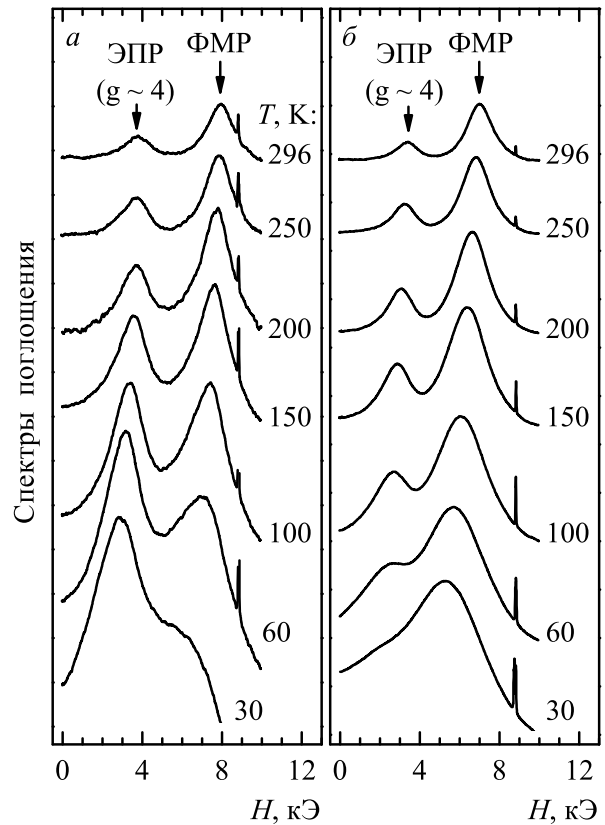


Рис. 5. Спектры пленок $(CoFeB)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ с концентрацией $x \approx 25$ ат. % (а), 35 ат. % (б) при различных температурах $T = 30$ – 296 К, полученные на частоте $f \approx 25$ ГГц в продольной геометрии возбуждения резонанса ($h \parallel H$)

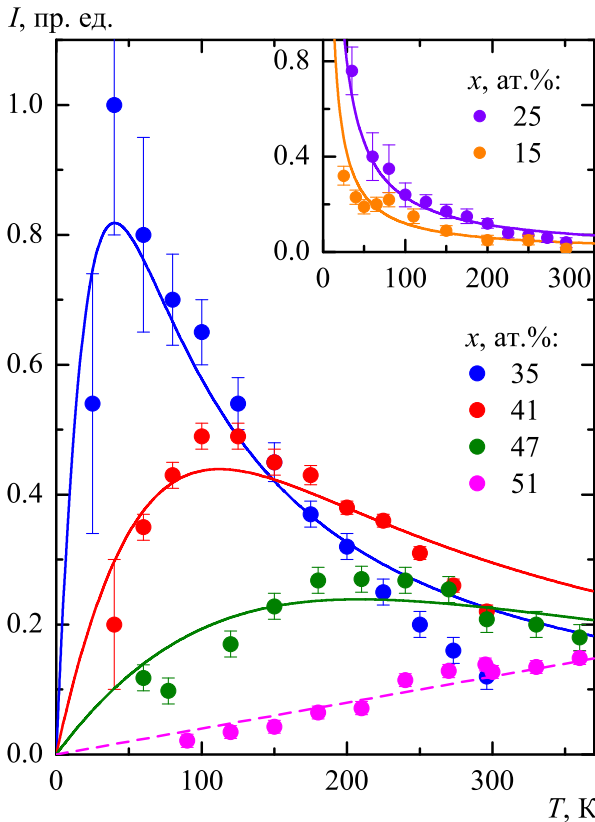


Рис. 6. Температурные зависимости интегральной интенсивности $I(T)$ линии ЭПР ($g \approx 4$) для пленок нанокompозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$. Символы — экспериментальные данные на частоте $f \approx 25$ ГГц, сплошные линии — расчет в модели «гигантского спина», штрихи — линейная зависимость. Линии на вставке — закон Кюри $I(T) \propto 1/T$

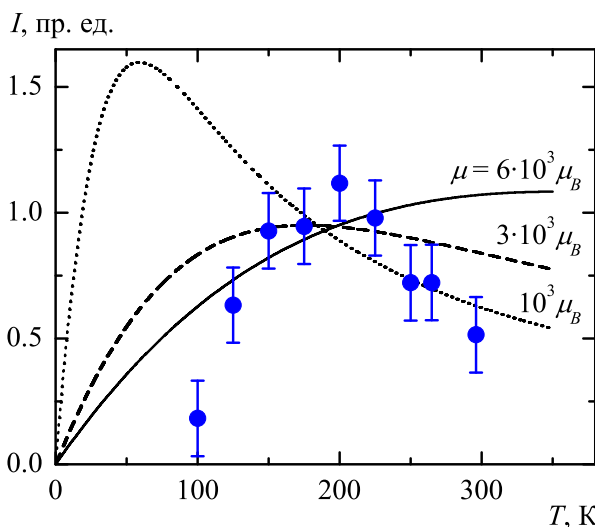


Рис. 7. Температурная зависимость интегральной интенсивности $I(T)$ линии ЭПР ($g \approx 4$) для пленки $\text{Ni}_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$. Символы — экспериментальные данные на частоте $f \approx 18$ ГГц, линии — расчет в модели «гигантского спина» с разными значениями магнитного момента гранул μ

4. МОДЕЛЬ «ГИГАНТСКОГО СПИНА»

Появление в спектрах резонанса пика с удвоенным эффективным g -фактором можно объяснить в рамках модели «гигантского спина» возбуждением внутри ФМ-наногранул «двухквантовых» переходов с изменением проекции спина $\Delta m = \pm 2$ [42–46]. В рамках этого подхода можно объяснить более яркое проявление пика с $g \approx 4$ в продольной геометрии возбуждения резонанса [44–46], а также аномальную температурную зависимость его интенсивности [42, 44, 45].

В модели гигантского спина ФМ-наногранула трактуется как ПМ-центр с очень большим спином $S \sim 10^2\text{--}10^4$. Во внешнем поле происходит зеемановское расщепление уровней энергии этого спина по его проекции на направление поля $m = -S \dots + S$. Вынужденные переходы с изменением проекции спина $\Delta m = \pm 1$ под действием переменного поля в классическом пределе соответствуют возбуждению обычной моды ФМР. Номинально «запрещенные» («двухквантовые») переходы с $\Delta m = \pm 2$ становятся «разрешенными» с учетом дополнительных возмущений в системе, например, при наличии магнитной анизотропии гранул либо диполь-дипольных взаимодействий между ними [19, 47].

Рассмотрим простейший случай наличия слабой одноосной анизотропии гранул с эффективным полем H_A . Такая анизотропия может возникать в гранулах, например, при отклонении их формы от сферической. В этом случае квантовомеханическая вероятность переходов между уровнями $m \pm 1$ гранулы в рамках теории возмущений оценивается выражением [48, 49]

$$f_{m \pm 1} \propto \left(\frac{H_A}{H} \right)^2 \frac{(U_m^{m-1} U_{m+1}^m)^2}{S^2}, \quad (2)$$

где

$$U_m^{m-1} = \sqrt{S(S+1) - m(m-1)}.$$

Отметим, что для произвольной ориентации оси анизотропии относительно направления поля вероятности возбуждения таких переходов поперечным и продольным переменными полями оказываются сравнимы между собой [49], что согласуется с экспериментально наблюдаемым поведением пика ЭПР ($g \approx 4$).

Обратим внимание, что, согласно формуле (2), вблизи основного состояния гранулы, $m = -S$, вероятность переходов с $\Delta m = \pm 2$ стремится к нулю. Напротив, максимальные вероятности этих переходов реализуются при малых значениях $|m| \ll S$. Однако соответствующие уровни энергии лежат выше основного состояния $m = -S$ на величину порядка

μH , где μ — магнитный момент гранулы. Поэтому в условиях низких температур ($k_B T \ll \mu H$, k_B — константа Больцмана), когда гранулы переходят в основное состояние, интенсивность «двухквантовой» линии $I(T)$ уменьшается. В пределе высоких температур ($k_B T \gg \mu H$) выравнивание заселенностей энергетических уровней гранулы приводит к выходу зависимости $I(T)$ на закон Кюри $I(T) \propto 1/T$. Таким образом, максимум интенсивности линии с $g \approx 4$ ожидается при температуре $T \sim \mu H/k_B$. С увеличением концентрации ФМ-фазы в нанокompозите магнитный момент гранул растет, что объясняет смещение максимума в область высоких температур. Выше порога перколяции гранулы начинают объединяться в макроскопические кластеры, μ резко возрастает, и двухквантовая линия полностью исчезает.

Для количественной оценки интенсивности линии учтем разность заселенностей уровней $m \pm 1$ при конечной температуре T :

$$\Delta\rho_{m\pm 1}(T) = Z_S^{-1} \left(e^{-2(m-1)\varkappa} - e^{-2(m+1)\varkappa} \right),$$

где Z_S — статистическая сумма, задаваемая известным выражением [50]

$$Z_S = \frac{\text{sh}[(2S+1)\varkappa]}{\text{sh}(\varkappa)}, \quad \varkappa = \frac{\mu_B H_{\text{eff}}}{k_B T}$$

(μ_B — магнетон Бора). Эффективное поле H_{eff} в приведенных уравнениях, помимо внешнего поля, включает магнитодипольные поля, создаваемые внутри пленки массивом ФМ-гранул. В соответствии с формулой (1) это поле определяется простым соотношением $H_{\text{eff}} = f/\gamma$. С учетом вероятностей двухквантовых переходов (2) интегральная интенсивность линии ЭПР ($g \approx 4$) пропорциональна величине

$$I(T) \propto \sum_{m=1-S}^{S-1} f_{m\pm 1} \Delta\rho_{m\pm 1}(T). \quad (3)$$

На рис. 6, 7 представлено сравнение экспериментальных зависимостей $I(T)$ для пика ЭПР ($g \approx 4$) в пленках разного состава с результатами численного расчета в описанной модели. Подгоночными параметрами являются вертикальный масштаб функции (3) и спин частицы S (соответствующий магнитный момент $\mu = 2S\mu_B$), который определяет положение максимума $I(T)$ по температуре.

На качественном уровне экспериментальные данные согласуются с теорией. Вместе с тем можно заметить и систематические количественные расхождения. По сравнению с расчетом, экспериментальные зависимости $I(T)$ демонстрируют

более «острые» максимумы. Это несоответствие в большей мере проявляется для нанокompозита на основе Ni (рис. 7). Как показано на рис. 7, наблюдаемое поведение можно формально приписать уменьшению магнитного момента μ гранул при повышении температуры. Действительно, с учетом конечной температуры Кюри T_C вещества гранул, в условиях $T \lesssim T_C$ эффект уменьшения $\mu(T)$ вполне ожидаем. В случае гранул Ni этот эффект должен сильнее проявляться благодаря более низкой T_C по сравнению с CoFeB. Заметим также, что при понижении температуры магнитные взаимодействия между наногранулами могут играть важную роль и приводить к формированию более крупных магнитоупорядоченных кластеров, вызывая дополнительный рост эффективной величины μ [51]. Однако рассмотренная простейшая модель полностью пренебрегает подобными эффектами межгранульных взаимодействий и не учитывает наличия возбужденных состояний наночастиц с уменьшенным значением полного спина при $T \lesssim T_C$, а потому является лишь качественным приближением реальной ситуации.

На рис. 8 представлены результаты оценки магнитного момента μ гранул из зависимостей $I(T)$ для пика ЭПР ($g \approx 4$) в пленках $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$. Для сравнения приведены значения μ по результатам аппроксимации функцией Ланжевена кривых $4\pi M(H)$, полученных из данных ФМР при

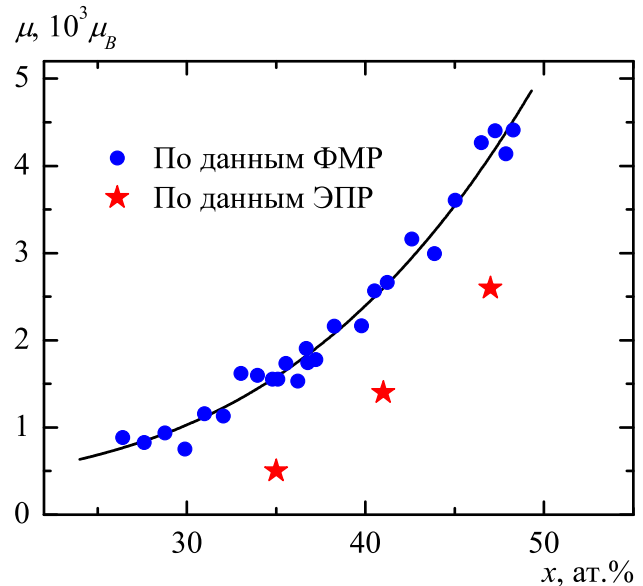


Рис. 8. Магнитный момент гранулы как функция концентрации ФМ-фазы в нанокompозите $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, полученный из аппроксимации зависимостей $4\pi M(H)$ (по данным ФМР) и по температурным зависимостям интенсивности пика ЭПР

комнатной температуре, как это описано в работе [10]. Как видно, величины магнитного момента гранул, определенные двумя способами, оказываются одного порядка. Однако данные ЭПР систематически показывают более низкие значения μ по сравнению с данными ФМР. Можно предположить, что это различие обусловлено разбросом ФМ-гранул по размерам. При этом пик ФМР главным образом определяется резонансом в крупных гранулах, а пик ЭПР ($g \approx 4$) более эффективно возбуждается в мелких магнитных частицах.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электронного магнитного резонанса исследованы пленки металл-диэлектрических наногранулярных композитов M_xD_{100-x} с различным составом ($M = Fe, Co, Ni, CoFeB$; $D = Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2$) и содержанием металлической ФМ-фазы $x \approx 15-60$ ат.%. Экспериментальные спектры, помимо обычного сигнала ФМР, содержат дополнительный пик поглощения с удвоенным эффективным g -фактором $g \approx 4$, демонстрирующий ряд необычных особенностей. Появление в спектрах такого пика и его свойства можно объяснить в рамках квантовомеханической модели «гигантского спина», рассматривающей ФМ-наногранулы как ПМ-центры с очень большим спином $S \sim 10^2-10^4$. Наблюдаемая линия ЭПР ($g \approx 4$) связывается с возбуждением в этих ПМ-центрах двухквантовых переходов с изменением проекции спина $\Delta m = \pm 2$. В рамках такого подхода на качественном уровне объясняется немонотонная температурная зависимость интенсивности необычного пика, нестандартные условия его возбуждения продольным высокочастотным магнитным полем, а также исчезновение пика при содержании ФМ-фазы выше порога перколяции нанокompозита.

Таким образом, наблюдаемые особенности магнитного резонанса наногранулярных композитов подчеркивают «дуализм» классических и квантовых свойств ФМ-наночастиц. Поведение основной линии ФМР хорошо описывается в рамках классических представлений о возбуждении прецессии вектора намагниченности ансамбля наногранул. В то же время свойства дополнительного пика объясняются на квантовомеханическом языке возбуждением переходов ЭПР между спиновыми состояниями индивидуальных наногранул.

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00171).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Dormann and D. Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*, Elsevier, Amsterdam (1992).
2. S. P. Gubin, ed., *Magnetic Nanoparticles*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2009).
3. S. Bedanta, A. Barman, W. Kleemann, O. Petravic, and T. Seki, *J. Nanomater.* **2013**, 952540 (2013).
4. N. Noginova, F. Chen, T. Weaver, E. P. Giannelis, A. B. Bourlinos, and V. A. Atsarkin, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 246208 (2007).
5. V. A. Atsarkin and N. Noginova, *Appl. Magn. Reson.* **51**, 1467 (2020).
6. A. B. Drovosekov, N. M. Kreines, A. S. Barkalova, S. N. Nikolaev, V. V. Rylkov, and A. V. Sitnikov, *J. Magn. Magn. Mater.* **495**, 165875 (2020).
7. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, А. С. Баркалова, С. Н. Николаев, А. В. Ситников, В. В. Рыльков, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 88 (2020).
8. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, О. А. Ковалев, А. В. Ситников, С. Н. Николаев, В. В. Рыльков, *ЖЭТФ* **161**, 853 (2022).
9. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, О. А. Ковалев, А. В. Ситников, С. Н. Николаев, В. В. Рыльков, *ЖЭТФ* **162**, 426 (2022).
10. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, Д. А. Зигануров, А. В. Ситников, С. Н. Николаев, В. В. Рыльков, *ЖЭТФ* **164**, 650 (2023).
11. V. Rylkov, A. Sitnikov, S. Nikolaev, A. Emelyanov, K. Chernohlazov, K. Nikiruy, A. Drovosekov, M. Blinov, E. Fadeev, A. Taldenkov, V. Demin, A. Vedenev, A. Bugaev, and A. Granovsky, *IEEE Magn. Lett.* **10**, 2509504 (2019).
12. В. В. Рыльков, А. В. Емельянов, С. Н. Николаев, К. Э. Никируй, А. В. Ситников, Е. А. Фадеев, В. А. Демин, А. Б. Грановский, *ЖЭТФ* **158**, 164 (2020).
13. Yu. A. Koksharov, D. A. Pankratov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, and A. M. Tishin, *J. Appl. Phys.* **89**, 2293 (2001).
14. A. Jitianu, M. Crisan, A. Meghea, I. Rau, and M. Zaharescu, *J. Mater. Chem.* **12**, 1401 (2002).
15. I. Edelman, O. Ivanova, R. Ivantsov, D. Velikanov, V. Zablude, Y. Zubavichus, A. Veligzhanin, V. Zaiakovskiy, S. Stepanov, A. Artemenko, J. Curély, and J. Kliava, *J. Appl. Phys.* **112**, 084331 (2012).
16. T. Castner, G. S. Newell, W. C. Holton, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **32**, 668 (1960).
17. H. H. Wickman, M. P. Klein, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **42**, 2113 (1965).

18. Я. Г. Клява, *ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел*, Зинатне, Рига (1988).
19. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).
20. C. Legein, J. Y. Buzaré, and C. Jacoboni, *J. Non-Cryst. Sol.* **161**, 112 (1993).
21. O. Raita, A. Popa, D. Toloman, M. Stan, A. Darabont, and L. Giurgiu, *Appl. Magn. Res.* **40**, 245 (2011).
22. W. Wang, Z. Jiang, and Y. Du, *J. Appl. Phys.* **78**, 6679 (1995).
23. N. A. Lesnik, R. Gontarz, G. N. Kakazei, A. F. Kravets, P. E. Wigen, and J. Dubowik, *Phys. St. Sol. (a)* **196**, 157 (2003).
24. J. Gómez, A. Butera, and J. A. Barnard, *Phys. Rev. B* **70**, 054428 (2004).
25. G. N. Kakazei, Yu. G. Pogorelov, M. D. Costa, V. O. Golub, J. B. Sousa, P. P. Freitas, S. Cardoso, and P. E. Wigen, *J. Appl. Phys.* **97**, 10A723 (2005).
26. M. J. M. Pires, J. C. Denardin, E. C. da Silva, and M. Knobel, *J. Appl. Phys.* **99**, 063908 (2006).
27. С. А. Вызулин, Ю. Е. Калинин, Г. Ф. Копытов, Е. В. Лебедева, А. В. Ситников, Н. Е. Сырьев, *Изв. вузов, Физика* **49**, 47 (2006).
28. G. N. Kakazei, X. M. Liu, J. Ding, V. O. Golub, O. Y. Salyuk, R. V. Verba, S. A. Bunyaev, and A. O. Adeyeye, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 232402 (2015).
29. O. N. Martyanov, D. A. Balaev, O. V. Pylypenko, L. V. Odnodvoretz, S. V. Chernov, S. A. Nepijko, H. J. Elmers, C. M. Schneider, and G. Schönhense, *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 3587 (2015).
30. Е. Н. Каблов, О. Г. Оспенникова, В. П. Пискорский, Д. В. Королев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, Е. И. Куницына, А. Д. Таланцев, В. Л. Бердинский, Р. Б. Моргунов, *ФТТ* **58**, 1086 (2016).
31. N. Neugebauer, A. Fabian, M. T. Elm, D. M. Hofmann, M. Czerner, C. Heiliger, and P. J. Klar, *Phys. Rev. B* **101**, 104409 (2020).
32. Л. Н. Котов, М. П. Ласёк, В. К. Турков, Д. М. Холотов, В. С. Власов, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, *Изв. РАН, сер. физическая* **84**, 1255 (2020).
33. Е. А. Denisova, S. V. Komogortsev, R. S. Iskhakov, L. A. Chekanova, Yu. E. Kalinin, and A. V. Sitnikov, *Acta Phys. Polon. A* **134**, 623 (2018).
34. О. В. Стогней, А. В. Ситников, А. Д. Аль-Малики, *Вестник Воронежского государственного технического университета* **10**, 7 (2014).
35. Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней, *Альтернативная энергетика и экология* **54**, 9 (2007).
36. V. V. Rylkov, S. N. Nikolaev, K. Yu. Chernoglazov, V. A. Demin, A. V. Sitnikov, M. Yu. Presnyakov, A. L. Vasiliev, N. S. Perov, A. S. Vedeneev, Yu. E. Kalinin, V. V. Tugushev, and A. V. Granovsky, *Phys. Rev. B* **95**, 144202 (2017).
37. О. В. Стогней, А. В. Ситников, *ФТТ* **52**, 2356 (2010).
38. И. М. Трегубов, М. Ю. Смолякова, Д. Н. Клименко, М. А. Каширин, О. В. Стогней, *Изв. вузов, Порошковая металлургия и функциональные покрытия* **2**, 37 (2013).
39. О. В. Стогней, А. Д. Аль-Малики, А. А. Гребенников, К. И. Семенов, Е. О. Буловацкая, А. В. Ситников, *ФТП* **50**, 725 (2016).
40. M. S. Filatov, O. V. Stognei, and M. S. Antonova, *J. Phys. Conf. Ser.* **872**, 012029 (2017).
41. M. A. W. Schoen, J. Lucassen, H. T. Nembach, T. J. Silva, B. Koopmans, C. H. Back, and J. M. Shaw, *Phys. Rev. B* **95**, 134410 (2017).
42. N. Noginova, T. Weaver, E. P. Giannelis, A. B. Bourlinos, V. A. Atsarkin, and V. V. Demidov, *Phys. Rev. B* **77**, 014403 (2008).
43. N. Noginova, B. Bates, and V. A. Atsarkin, *Appl. Magn. Res.* **47**, 937 (2016).
44. M. Fittipaldi, R. Mercatelli, S. Sottini, P. Ceci, E. Falvo, and D. Gatteschi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 3591 (2016).
45. A. Cini, P. Ceci, E. Falvo, D. Gatteschi, and M. Fittipaldi, *Z. Phys. Chem.* **231**, 745 (2017).
46. N. E. Domracheva, V. E. Vorobeva, M. S. Gruzdev, Y. N. Shvachko, and D. V. Starichenko, *Inorg. Chim. Acta* **465**, 38 (2017).
47. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
48. C. Marti, R. Romestain, and R. Visocekas, *Phys. St. Sol. (b)* **28**, 97 (1968).
49. V. Clerjaud, *Phys. St. Sol. (b)* **72**, K33 (1975).
50. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва (1968).
51. С. Н. Николаев, К. Ю. Черноглазов, А. В. Емельянов, А. В. Ситников, А. Н. Талденков, Т. Д. Пацаев, А. Л. Васильев, Е. А. Ганьшина, В. А. Демин, Н. С. Аверкиев, А. Б. Грановский, В. В. Рыльков, *Письма в ЖЭТФ*, **118**, 46 (2023).