

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+537.6

МАГНЕТИЗМ НАНОЧАСТИЦ “НЕМАГНИТНЫХ” МАТЕРИАЛОВ;
РОЛЬ ДЕФЕКТОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. С. П. Губин^а, Ю. А. Кокшаров^б, Ю. В. Иони^{а, с, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

*e-mail: acidldj@mail.ru

Поступила в редакцию 03.08.2020 г.

После доработки 29.08.2020 г.

Принята к публикации 31.08.2020 г.

Проведен анализ экспериментальных и теоретических работ, посвященных недавно открытому явлению высокотемпературного ферромагнетизма в немагнитных материалах. Основное внимание уделено наночастицам немагнитных материалов, в которых это явление благодаря особенностям поверхностной дефектной структуры выражено наиболее отчетливо. Кроме традиционных теоретических моделей дефектно-индуцированного ферромагнетизма (“зонного” или “локализованного”) и нетривиальной теории гигантского орбитального магнетизма в обзоре рассмотрена ферронная модель, успешно применяемая для анализа свойств современных магнитных материалов с “фазовым расслоением”.

Ключевые слова: магнетизм, ферромагнетизм, наночастицы, дефекты, дефектно-индуцированный магнетизм, углеродные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X21010037

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Введение

Раздел 1. Краткая история поиска высокотемпературного ферромагнетизма немагнитных материалов

Раздел 2. Связь между структурными дефектами и свойствами материалов

2.1. О типах дефектов и дефектных материалов

2.2. Поверхность наночастиц – особый тип дефектов в наноматериалах

2.3. О влиянии дефектности на магнетизм наночастиц ферромагнитных материалов

Раздел 3. Экспериментальные исследования ВФНМ

3.1. ВФНМ в наночастицах полупроводников и диэлектриков

3.2. ВФНМ в наночастицах благородных металлов

3.3. ВФНМ в углеродных наноструктурах

Раздел 4. Теоретические модели ВФНМ

Заключение

Магнетизм до сих пор преподносит немало сюрпризов исследователям свойств материалов. Это обусловлено, в частности, тем, что теория магнитных явлений, как и теория конденсированного состояния вещества в целом, несмотря на более чем столетнюю историю и значительные достигнутые успехи, еще не всегда может дать определенный ответ на вопрос, будет ли вещество с известным химическим строением, включая пространственное расположение атомов, обладать интересующими исследователя физическими свойствами. Часто обнаружение новых магнитных материалов с улучшенными характеристиками обусловлено скорее “эмпирическими” соображениями, нежели предсказаниями строгой теории. Например, ферромагнетизм среди материалов, состоящих из атомов одного типа, наблюдается (для объемных фаз, стабильных при обычных условиях) только в восьми случаях, а именно: для Fe, Co, Ni, Gd, Te, Dy, Ho, Er, причем при комнатной температуре только для первых четырех элементов [1]. Восемь упомянутых ферромагнитных элементов можно назвать “магнитными” в узком смысле. В широком смысле к “магнитным” целесообразно относить элементы,

объемные фазы которых проявляют и другие коллективные магнитные свойства, в частности антиферромагнетизм; к таковым относятся, например, марганец и хром. В дальнейшем, называя элемент немагнитным, мы будем понимать это в широком смысле. “Сильными” магнетиками мы будем называть, как это принято [2], магнетики с кооперативным упорядочением, среди которых наиболее распространены (и наиболее практически значимы) ферромагнетики, ферримагнетики и антиферромагнетики.

Кажется естественным искать новые ферромагнетики среди соединений, содержащих Fe, Co, Ni или Gd. Плодотворность такого подхода подтверждает, к примеру, обнаружение рекордных магнитных характеристик в сплавах состава Nd–Fe–B, в основном используемых для получения постоянных магнитов [3]. Другим примером служит обнаружение гигантского магнитокалорического эффекта в соединении Gd(Si,Ge) [4]. Эмпирический подход основан на интуитивном предположении, что после объединения магнитных элементов в структуру магнетизм сохраняется. В самом деле, атомы переходных и редкоземельных элементов в свободном состоянии обладают парамагнитными свойствами, и можно ожидать, что содержащее их химическое соединение сохранит или даже усилит магнитные свойства за счет коллективных эффектов. Однако история изучения магнетизма опровергает предположение, что коллективный магнетизм (ферро-, антиферро- и др.) возможен только в соединениях, содержащих атомы переходных или редкоземельных элементов. Поскольку магнетизм обусловлен на микроскопическом уровне электронами, а электроны есть в любом веществе, априори нельзя, например, исключать проявление ферромагнетизма в соединениях, содержащих атомы, немагнитные в свободном состоянии, имея в виду отсутствие у атомов постоянного магнитного момента, так как, строго говоря, все атомы обладают магнитными свойствами в форме диамагнетизма, при котором магнитный момент индуцируется внешним магнитным полем. К немагнитным можно отнести, например, атомы легких элементов – углерода, водорода, азота и др. Нельзя исключать, что при объединении немагнитных элементов “сильный” магнетизм может появиться благодаря коллективным эффектам. Поиск ферромагнетизма в соединениях, содержащих только атомы немагнитных элементов, существенно активизировался в последние годы, что обусловлено усовершенствованием методов измерения магнитных свойств, в частности, появлением элементно-чувствительных разновидностей рентгеновской спектроскопии, а также использованием высокочувствительных приборов, таких как сверхпроводящий квантовый интерферометр (СКВИД). Это привело к значительному росту числа экспери-

ментальных работ, в которых декларировалось подтверждение реальности этого явления, причем даже при комнатной и более высоких температурах. Для объяснения необычных результатов этих работ использовались как традиционные теоретические подходы, общепринятые при описании свойств магнитных материалов, так и новые нетривиальные теоретические модели. В итоге все это – экспериментальные свидетельства необычного ферромагнетизма и попытки их теоретического осмысления – может привести к существенному углублению понимания ферромагнетизма как физического явления в целом. Кроме того, эти работы могут привести к созданию новых практически полезных материалов, в частности, для использования в спинтронике.

Более 10 лет назад были опубликованы обзорная статья [5] и коллективная монография [6], посвященные изменениям, происходящим при переходе от компактных (“объемных”) образцов традиционных магнитных материалов к наночастицам (НЧ) того же состава. В них было показано, что основные количественные характеристики ферромагнетизма (температура Кюри, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, величина магнитокристаллической анизотропии) для НЧ могут заметно изменяться по сравнению с объемным материалом. Это обусловлено многими причинами: размерными, поверхностными, морфологическими и др. В частности, в статье [7] проанализированы особенности магнетизма НЧ на основе кобальта в рамках популярной модели ядро–оболочка, активно применяемой для описания строения реальных НЧ. Предлагаемый обзор инициирован интересом авторов к проблеме изменения магнитных свойств вещества при переходе от макроскопического к наноразмерному состоянию, но уже не для традиционных ферромагнетиков, а для материалов, содержащих только немагнитные атомы.

РАЗДЕЛ 1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ПОИСКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФЕРРОМАГНЕТИЗМА НЕМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ферромагнитные соединения, не содержащие магнитных элементов, были обнаружены в середине прошлого века. Первым был интерметаллид $ZrZn_2$ ($T_C \approx 21$ K) [8], чуть позже ферромагнетизм обнаружили в сплаве Sc_3In ($T_C \approx 5.5$ K) [9]. По своим магнитным свойствам эти соединения относятся к классу так называемых “коллективизированных ферромагнетиков” (itinerant ferromagnets) [10]. Недавно был обнаружен “коллективизированный антиферромагнетик” $TiAu$ ($T_N \approx 36$ K), также не содержащий магнитных элементов [11]. Еще один пример необычного антиферромагнетика – молекулярный твердый кислород ($T_N \approx 24$ K)

[12]. Как известно [13], молекула O_2 парамагнитна, хотя содержит только s - и p -электроны, причем их число четное. Антиферромагнетизм проявляют щелочные гипероксиды KO_2 , RbO_2 и CsO_2 , также не содержащие $3d$ -металлы [14].

История поиска, обнаружения и исследования высокотемпературных (с критической температурой выше комнатной) сильных магнетиков без переходных и редкоземельных металлов включает в себя три перекрывающихся во времени и идейно связанных этапа, ни один из которых пока нельзя считать завершенным. Исторически первым был этап поиска органических магнетиков, сильные магнитные свойства которых обусловлены свободными стабильными органическими радикалами [15]. Во многих неметаллических материалах, как органических, так и неорганических, часто обнаруживается парамагнетизм стабильных свободных радикалов, некоторые из которых обусловлены молекулами с нечетным числом электронов, а другие возникают благодаря дефектам структуры (вакансиям, примесям, комплексам с переносом заряда и т.д.), приводящим к образованию ненасыщенных химических связей. В связи с этим возникает вопрос о возможности существования органических сильных магнетиков – соединений, содержащих только легкие атомы (углерод, кислород, азот, сера), но и проявляющих коллективные магнитные эффекты [16–21]. Органические сильные магнетики были действительно обнаружены [15], однако критические температуры для таких соединений невысоки (максимальная $T_C \approx 36$ К в p -NC · C₆F₄-CNSSN [22]).

Второй этап связан с “молекулярными” магнетиками. Пример кислорода показывает, что возможен молекулярный магнетизм – кооперативный магнетизм в соединениях, структурными единицами которых выступают молекулы, обладающие некомпенсированным магнитным моментом. Наиболее изученные молекулы такого типа содержат от двух до нескольких десятков атомов переходных металлов, каждый из которых обладает локализованным магнитным моментом [23]. Взаимодействие между магнитными моментами описывается моделью косвенного обмена, поэтому такие молекулы часто называют обменно-связанными кластерами. Синтез новых молекулярных магнетиков в основном основан на подборе различных типов ионов металлов (в последнее время наиболее активно исследуются молекулярные магнетики с редкоземельными ионами) и лигандов, обеспечивающих косвенный магнитный обмен [24]. Температуру ферромагнитного упорядочения выше комнатной ($T_C \approx 400$ К) удалось обнаружить пока только в соединении $V(TCN)_x \cdot y(CH_2Cl_2)$ ($x = 2$; $y = 1/2$), которое устойчиво только до 350 К [25].

Существование высокотемпературных молекулярных сильных магнетиков, содержащих эле-

менты только основных групп таблицы Менделеева (немагнитных), пока экспериментально не доказано. Исследования возможного высокотемпературного ферромагнетизма в полимерах фуллеренов окончательно этот вопрос не прояснили [26].

И наконец, третий этап, имеющий прямое отношение к теме настоящего обзора. В начале 2000-х годов теоретическое предсказание возможности высокотемпературного ферромагнетизма в допированных переходными металлами широкозонных полупроводниках – фактически диэлектриках (в основном оксидах [27]) дало толчок их активному исследованию. Некоторые авторы даже сравнивают бум исследовательской активности с ситуацией, возникшей после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в 80-х годах прошлого века [28]. Довольно быстро выяснилось, что высокотемпературный ферромагнетизм в магниторазбавленных диэлектриках (diluted magnetic dielectrics, DMD) действительно возникает, однако при существенно меньших концентрациях магнитных ионов (ниже перколяционного предела), чем предсказывается теорией. Более того, ферромагнетизм может обнаруживаться даже в образцах без магнитных примесей. Для обозначения этого класса необычных магнитных явлений в 2005 г. был введен термин “ d^0 -магнетизм” [29], подчеркивающий отсутствие в новых материалах ионов переходных металлов.

За последние 10–15 лет накопился обширный экспериментальный материал, касающийся различных сторон d^0 -магнетизма [30–32]. Было замечено, что для реализации d^0 -магнетизма необходима существенная дефектность структуры, чаще встречающаяся в низкоразмерных системах (тонких пленках и наноструктурах) или в нестехиометрических объемных образцах [33, 34]. Постепенно начало формироваться мнение о критически важном значении дефектов структуры (различного типа) для получения ферромагнитных свойств в DMD и в системах, проявляющих d^0 -магнетизм [33, 35]. Более того, возникла гипотеза, выраженная в заголовке статьи [32] и утверждающая, что дефектно-индуцированный магнетизм – универсальное явление, присущее всем неорганическим наночастицам. Проведенный нами анализ современной научной литературы показал, что аномальный магнетизм, в частности высокотемпературный ферромагнетизм немагнитных материалов (**ВФНМ**), если и не универсальное (детальные механизмы его возникновения могут быть разными в различных материалах), но довольно распространенное явление, особенно среди наноматериалов. Объединяющим началом во всех случаях проявления ВФНМ может служить наличие в материалах дефектов различного вида. Термин “дефект” мы используем в широком смысле как отклонение от идеальной струк-

туры (кристаллической, магнитной и т.п.), как это принято в современной физике и химии твердого тела.

РАЗДЕЛ 2. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ДЕФЕКТАМИ И СВОЙСТВАМИ МАТЕРИАЛОВ

2.1. О типах дефектов и дефектных материалов

В последние 50–70 лет отношение к структурным дефектам материалов в теоретической физике и химии твердого тела, а также в прикладном материаловедении претерпело значительную эволюцию. Были обнаружены химические соединения и материалы, в которых физико-химические свойства определяются не столько химическим составом и кристаллической (пространственной атомной) структурой, сколько дефектами этого состава и структуры [36]. И, как следствие, стремление к устранению дефектов – задачи, часто трудно-выполнимой или вообще не реализуемой – сменилось поиском возможностей контролировать дефекты и использовать их для получения нужных физико-химических свойств. Новый взгляд на роль дефектов получил заметную поддержку после двух исследовательских “бумов”, связанных с открытием высокотемпературных сверхпроводников [37] и манганитов, проявляющих эффект колоссального магнетосопротивления [38, 39]. В этих соединениях пространственное распределение дефектов, возникающих в связи с химической нестехиометрией, имеет принципиальное значение для реализации уникальных свойств этих материалов. Идеальные бездефектные кристаллы и пленки, конечно, по-прежнему имеют большое значение для многих разделов электроники, однако современное материаловедение все чаще имеет дело с материалами с принципиально неустранимыми дефектами. Вполне закономерно, что разрабатываются методы направленного создания определенного типа дефектов, управления их структурой и свойствами [40]. Появился даже специальный термин – defect engineering [41]. Частое упоминание о дефектах как возможной причине (наряду с другими) неожиданного проявления ВФНМ заставляет по-новому взглянуть на их роль в формировании физических свойств немагнитных материалов и особенно на структурные особенности наноматериалов, где ВФНМ наблюдается чаще всего. В придачу к хорошо известным дефектам (точечным и протяженным), таким как вакансии (анионные и катионные), примеси (замещения или внедрения), оборванные связи, измененные параметры кристаллической решетки, поэлементное или структурное расщепление (нанокластеры), в качестве особого протяженного дефекта можно рассматривать поверхность наночастицы, поскольку именно на поверхности возникают условия, делающие воз-

можным ВФНМ. В третьем разделе обзора мы обоснуем эту точку зрения, анализируя экспериментальные доказательства ВФНМ НЧ и наноструктур различных видов немагнитных материалов.

2.2. Поверхность наночастиц – особый тип дефектов в наноматериалах

Одной из наиболее известных моделей внутреннего строения наночастицы является мультислойная модель, частным случаем которой является простейшая модель ядро–оболочка, согласно которой частица содержит внутреннее ядро, окруженное поверхностным слоем [7]. Более сложными являются различные мультислойные модели, в которых ядро окружено двумя или более оболочками. Отдельные НЧ могут быть изолированы друг от друга в газовой или жидкой среде (коллоиды), в порошках, состоящих только из НЧ (в этом случае НЧ образуют пористые агрегаты), или в твердых композиционных материалах, где НЧ диспергированы в матрицах (неорганических или полимерных). Все методы получения НЧ можно отнести к одной из двух групп [42, 43]: диспергирование различными способами компактных материалов [44–46] или применение разнообразных химических реакций в растворах [47, 48]. В первом случае (стратегия top-down) при разрушении образца в ядре (но не в оболочке) образующихся НЧ в основном сохраняется кристаллическая структура исходного материала, во втором случае (стратегия bottom-up) состав и структура наночастицы поэтапно формируются из отдельных атомов или ионов [49, 50]. Второй метод синтеза НЧ можно назвать химическим; он универсален в том смысле, что наночастицы и их отдельные части (ядро, оболочки) можно конструировать из субатомных фрагментов [51] и, таким образом, в той или иной степени регулировать их структуру, в том числе управлять дефектностью. В настоящее время хорошо разработаны химические методы синтеза, позволяющие получать НЧ определенного размера, состава и строения с узким распределением по размеру, покрытых определенным типом лигандов [52, 53]. Используя эти методы, можно регулировать тип и степень дефектности, а следовательно, и магнетизм, если он обусловлен дефектами. Однако следует иметь в виду, что для создания наноматериалов требуется компактирование, и созданная при синтезе структура отдельных НЧ может искажаться: поверхностные оболочки частиц деформируются, проникать друг в друга, ядра разрушаться и т.п.

Кроме того, важно понимать, что из-за высокой поверхностной энергии НЧ никогда не бывают “голыми”. В реальной среде – газовой, жидкой или твердой – поверхность НЧ с характерными размерами 2–10 нм всегда покрыта слоем

легких атомов из окружающей среды или специально введенными лигандами [54, 55]. Компоненты окружающей НЧ среды также часто служат потенциальными лигандами для ее поверхности. Взаимодействие с лигандами, как правило, позволяет частично или полностью заполнить вакантные координационные места (дефекты структуры) и делает НЧ существенно более термодинамически устойчивой. Забегая вперед, отметим, что лиганды могут заметно влиять и на проявления ВФНМ.

Итак, структура любой НЧ включает как минимум три части: 1 – ядро, по кристаллической структуре близкое к объемному материалу того же химического состава; 2 – первую оболочку (толщиной 1–2 нм), имеющую тот же химический состав, что и ядро частицы, но существенно искаженную кристаллическую структуру; 3 – лигандную оболочку, состоящую, как правило, из легких атомов (O, N, S и др.). Эти три составляющие НЧ могут обладать разными магнитными свойствами. С учетом такой сложности строения реальных НЧ не стоит удивляться, что приводимые ниже экспериментальные данные по ВФНМ в наноматериалах не всегда воспроизводимы у разных (и даже одних и тех же) авторов.

Таким образом, НЧ и наноматериалы на их основе представляют собой типичный пример существенно дефектных материалов, физические свойства которых определяются не только формальным химическим составом и типом кристаллической структуры, но и особенностями дефектов, расположенных преимущественно в поверхностном слое НЧ.

2.3. О влиянии дефектности на магнетизм наночастиц ферромагнитных материалов

Поучительно проследить влияние дефектов на магнитные свойства “магнитных наночастиц” (так принято называть НЧ ферромагнитных материалов [5]). Впервые магнитные НЧ были описаны в экспериментальных работах, посвященных коллоидным ферромагнитным частицам никеля, железа [56, 57], маггемита и магнетита [58], а также выпадению (precipitation) ферромагнитной фазы (кобальта, железа) в немагнитной фазе (меди, ртути) при изучении бинарных металлических сплавов [59, 60]. В настоящее время методы синтеза магнитных НЧ отличаются большим разнообразием [6, 61, 62].

Наиболее важные количественные магнитные характеристики ферромагнетиков – намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила и температура Кюри. Их можно назвать первичными, так как они могут быть получены прямым измерением в эксперименте [63]. Другие магнитные характеристики носят ли-

бо уточняющий характер, например коэффициенты температурной зависимости намагниченности и коэрцитивной силы, либо в силу своей микроскопической природы недоступны в прямых измерениях, но позволяют, будучи параметрами теоретических моделей, связать первичные магнитные характеристики с атомным строением магнетиков. К последним относятся, например, константы обменного взаимодействия и магнитно-кристаллической анизотропии [64].

Термин “дефект” обычно воспринимается как синоним слова “несовершенство” с негативным оттенком, как особенность материала или объекта, ухудшающая его свойства вследствие отклонения, как правило случайного, от “идеальной” структуры. Поэтому можно ожидать, что дефектность, присущая наноматериалам, будет уменьшать, например, намагниченность или коэрцитивную силу. Однако отклонения от идеальной структуры не обязательно случайны и не обязательно приводят к ухудшению физических параметров. Более того, они могут обусловить принципиально новые свойства, которыми идеальная структура не обладает [65].

Как уже говорилось выше, для НЧ (и других наноразмерных объектов) особую роль играет поверхность, которую можно рассматривать как частный случай дефекта. Роль поверхности НЧ существенна, так как доля атомов на поверхности НЧ может достигать десятков процентов от общего их числа в НЧ, причем эта доля растет по мере уменьшения размера частиц. Для примера на рис. 1 показаны модели оболочечного строения НЧ благородных металлов с гранцентрированной кристаллической структурой с относительно небольшим числом атомов [66] ($\sim 10-10^2$). При малом размере частиц их поверхность образована кристаллографическими гранями, размеры которых соответствуют минимуму поверхностной энергии. Из термодинамических соображений при увеличении общего числа атомов в НЧ форма ее поверхности должна стремиться к сферической как наиболее энергетически выгодной. Однако нужно учесть, что условия синтеза могут влиять на свободную энергию различных участков создаваемой поверхности НЧ, и поэтому ее форма может заметно отличаться от сферической. Варьируя поверхностно-активные молекулы в реакционной среде, можно синтезировать НЧ самой разнообразной формы – кубической, пирамидальной и т.п. [67].

В табл. 1 приведено полное число атомов в частице, состоящей из n слоев ($n = 1-5$), соответствующее число поверхностных атомов и диаметры наночастиц золота и палладия с ГЦК-структурой [66]. Видно, что уже при диаметре частицы ≈ 2.5 нм доля поверхностных атомов достигает $\approx 50\%$.

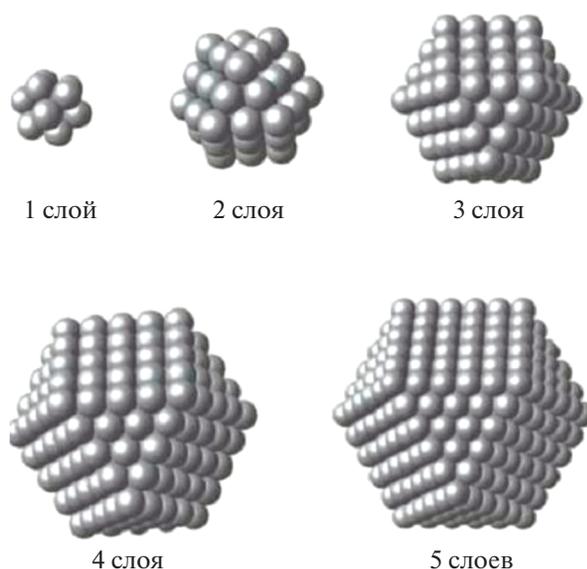


Рис. 1. Послойные (оболочечные) модели строения наночастиц (на примере золота и серебра с ГЦК-структурой) (адаптировано из [66]).

Структура поверхности любого тела неизбежно отличается от структуры этого тела внутри объема вдали от поверхности. Это относится, в частности, к изменению локального порядка: симметрии, координационного числа, расстояний и валентных углов, валентности. Эти и другие факторы, например влияние матрицы, в которой диспергированы наночастицы [68–74], могут привести к заметным отличиям магнитных свойств НЧ ферромагнитных материалов и их объемных аналогов [75].

Обобщая результаты многочисленных экспериментальных и теоретических работ, можно сказать, что изменение магнитных свойств НЧ традиционных ферромагнетиков по сравнению с объемными аналогами может проявиться следующим образом:

в уменьшении намагниченности насыщения (в пересчете на атом) [76–78];

в изменении симметрии [79], величины [80] и температурного поведения [81, 82] констант магнитной анизотропии;

в изменении температуры Кюри [83].

Кроме того, у НЧ антиферромагнитных (в объемном состоянии) материалов возможно появление существенного суммарного магнитного момента, как предполагается, из-за неполной компенсации подрешеток с взаимно противоположными намагниченностями [84].

Часто наблюдаемое в эксперименте уменьшение намагниченности (на атом) магнитных НЧ обусловлено в основном химическими (окисление, хемосорбция) и магнитными дефектами поверхностного слоя [76], а также структурными дефектами внутри частицы, обычно представляемыми гипотетически, но недавно экспериментально обнаруженными в [78]. На рис. 2 видны нарушения трансляционной симметрии и образование доменов, на границе которых такие нарушения происходят. Намагниченность дефектных НЧ магнетита (рис. 2) примерно в два раза меньше намагниченности таких же по размеру бездефектных НЧ [78].

Состояние поверхности оказывает существенное влияние также на симметрию и величину магнитной анизотропии магнитных НЧ. Это влияние возрастает при уменьшении размера частиц [85, 86], что подтверждается результатами различных методов теоретического компьютерного анализа [82, 87–90]. Важно, что для НЧ идеальной сферической формы вклад поверхности в магнитную анизотропию равен нулю (из соображений симметрии [80]). Поэтому “дефектность” как отклонение от идеальной структуры имеет принципиальное значение при объяснении магнитной анизотропии НЧ ферромагнитных материалов.

Еще большее значение приобретает фактор “дефектности” при изучении явления ВФНМ. Анализ литературы показывает, что ВФНМ может зависеть от многих факторов, совокупное влияние которых часто бывает сложным или даже взаимоисключающим. Задача разбора всех многочисленных публикаций на эту тему не ставилась авторами обзора. В частности, мы исключи-

Таблица 1. Оболочечная (послойная) модель наночастицы на примере Pd и Au (адаптировано из [66])

Количество слоев в частице	Число атомов в частице	Доля поверхностных атомов, %	Диаметр, нм	
			Pd	Au
1	13	92	0.72	0.75
2	55	76	1.16	1.21
3	147	63	1.61	1.68
4	309	52	2.06	2.15
5	561	45	2.52	2.63

ли из рассмотрения ВФНМ в биологических материалах, так как эта тема требует отдельного подробного рассмотрения. В следующем разделе приведены наиболее характерные и убедительные экспериментальные примеры проявления ВФНМ в НЧ и наноструктурах основных типов неорганических материалов.

РАЗДЕЛ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВФНМ

3.1. ВФНМ в наночастицах полупроводников и диэлектриков

Широкозонные полупроводники правильнее называть диэлектриками [91, 92], но в дальнейшем мы будем использовать термин “полупроводники”, как это принято в литературе [28]. Пик интереса к НЧ полупроводников пришелся на 1998–2003 гг., когда было экспериментально доказано, что у полупроводниковых НЧ размером 2–10 нм кардинально меняется электронное строение (зонная структура), что может привести к появлению уникальных физических свойств [93]. Но магнитные характеристики полупроводниковых НЧ в эти годы не исследовались, так как было известно, что объемные полупроводники диамагнитны, если в них отсутствуют парамагнитные дефекты, например, примеси парамагнитных ионов [94]. С конца прошлого века существовал термин “магнитные полупроводники”, возникший благодаря попыткам придать полупроводникам $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, ZnSe, HgTe и др.) магнитные свойства, допируя их марганцем или железом, но получая при этом лишь парамагнетик, антиферромагнетик, спиновое стекло, но не ферромагнетик [95]. Более удачными оказались попытки получить ферромагнетик, допируя марганцем объемные полупроводники класса $A^{III}B^V$, например, GaAs:Mn с $T_C = 60$ К [96], или халькопириты $A^{III}B^{IV}C_2^V$, например, ZnGeAs₂:Mn, ZnSnAs₂:Mn, CdGeP₂:Mn. В последнем была достигнута [97] $T_C = 355$ К. Интерес исследователей вызвали и полупроводниковые оксиды, особенно ZnO. Хотя в монокристаллах [98] и эпитаксиальных пленках [99] (толщиной 1 мкм) ZnO, допированных 10 ат. % Co, ферромагнетизм не был обнаружен, новая теория дырочно-управляемого магнетизма [100] предсказывала ферромагнетизм при комнатной температуре в ZnO и GaN, допированных всего лишь 5% Mn. Интерес к проблеме подогревала идея использовать магнитные полупроводники в спинтронике [101]. В процессе поиска высокотемпературных ферромагнитных полупроводников были исследованы легированные 3d-переходными металлами тонкие пленки и НЧ ZnO [102], TiO₂ [103–105], In₂O₃ [106], CuO [107], SnO₂ [108] и других оксидов [109].

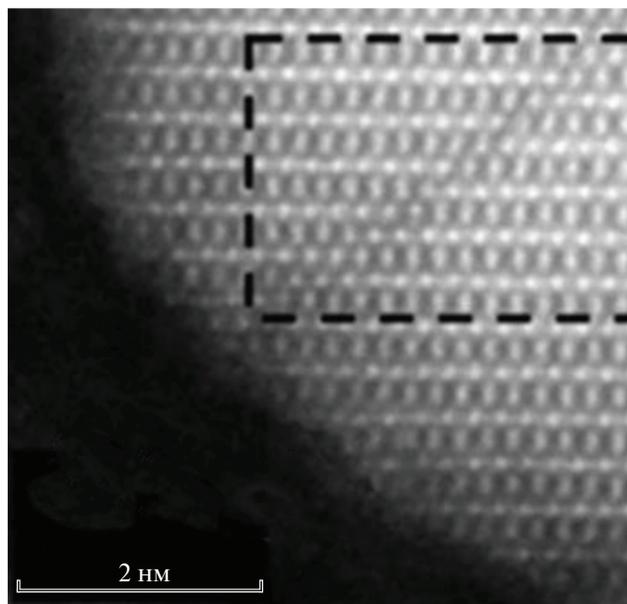


Рис. 2. Структурные дефекты в ядре наночастицы магнетита. Изображение получено методом STEM (сканирующая просвечивающая микроскопия с коррекцией аббераций) (адаптировано из [78]).

Для практического материаловедения характерно экспериментальное получение нового материала, как правило, неожиданное, и лишь впоследствии – теоретическое объяснение. Яркий пример такой последовательности – открытие высокотемпературных сверхпроводников и колоссального магнетосопротивления в манганитах. Необычной особенностью описываемых исследований полупроводниковых НЧ стала обратная последовательность: сначала теоретики предсказали высокотемпературный ферромагнетизм, а затем начался его интенсивный поиск [28]. Однако довольно скоро энтузиазм, подогреваемый теоретиками, несколько угас: сформировалось мнение [110, 111], что ферромагнетизм в полупроводниках, допированных 3d-металлами, обусловлен не собственными свойствами основного материала, а фазовым расслоением, создающим в образце либо области с повышенной концентрацией примеси (эти области получили особое название “condensed magnetic semiconductors”), либо даже примесные ферромагнитные фазы [112–117]. Поэтому проблема получения однородного ферромагнитного при комнатной температуре полупроводника, столь необходимого, например, для использования в спинтронике, по-прежнему актуальна.

Однако поиски таких материалов, хотя и не увенчались пока успехом, были, несомненно, полезны. Во-первых, в процессе попыток объяснения необычных магнитных свойств полупроводников, допированных ионами 3d-металлов, обогатилась

общая теория ферромагнитных взаимодействий [30]. Во-вторых, стала понятна тесная взаимосвязь между ферромагнетизмом допированных полупроводников и особенностями их дефектов [118]. В-третьих, неожиданно оказалось, что дефекты могут вызывать ферромагнитные проявления даже в системах, не содержащих ионы магнитных элементов. Этот эффект называется в литературе по-разному: “ d_0 ферромагнетизм” [29], дефектообусловленный ферромагнетизм [119–121], “*s*-electron ferromagnetism” [122] или “*s*-*p* magnetism” [123]. В нашем обзоре мы назвали его ВФНМ. Поскольку объяснение этого феномена в рамках ранее использованных теоретических моделей затруднительно, естественно было вначале объяснять его присутствием трудноудаляемых, ничтожно малых ферромагнитных примесей. Показательны названия некоторых статей: “Oxide Dilute Magnetic Semiconductors – Fact or Fiction?” [33]; “Is it really intrinsic ferromagnetism?” [124]; “The strange magnetism of oxides and carbons” [125]. Такое объяснение получило поддержку благодаря работам, в которых тщательная постановка эксперимента позволила либо уменьшить, либо вовсе устранить и так довольно слабый магнитный сигнал в некоторых из проявивших эффект ВФНМ материалов [126]. Одновременно появились скрупулезные методические исследования с целью поиска возможных источников ферромагнитного загрязнения для используемых методик синтеза (для пленок – выбора подложки), артефактов при измерении магнитных свойств, в частности, в ставшей стандартной процедуре измерения магнитного момента с помощью СКВИДа [127]. Выяснилось, что, действительно, для слабых магнитных сигналов множество деталей (форма и положение образца в измерительной катушке, остаточные магнитные поля и ферромагнитные загрязнения) могут привести к паразитному магнитному сигналу [128–131]. Однако объяснение эффекта ВФНМ примесями ферромагнитных включений и приборными артефактами для всех экспериментов, представленных в литературе, нельзя принять как единственно возможное.

Во-первых, предосторожности, использованные исследователями в отдельных тщательно поставленных экспериментах (например, [132–134], не оставляют места сомнениям, что наблюдаемый эффект ВФНМ не является артефактом. Во-вторых, характеристики (анизотропия, температурная зависимость и др.) наблюдаемого магнитного отклика не типичны для известных ферромагнетиков в макроскопической или наноразмерной форме. В-третьих, есть примеры, когда применение методов, уменьшающих степень дефектности материала, приводит к исчезновению эффекта ВФНМ (например, [135]). И, наоборот, искусственное увеличение числа дефектов может приводить к усилению эффекта ВФНМ [136, 137].

Наконец, элементочувствительные магнитные методики, такие как рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм [138] (XMCD – X-ray Magnetic Circular Dichroism Technique), подтверждают, что ферромагнетизм обусловлен именно немагнитными ионами [139].

Показательна серия статей по исследованию ВФНМ коллоидных недопированных наночастиц ZnO, поверхность которых покрывали различными лигандами [134, 140–142]. Синтез НЧ ZnO проводили прямым химическим методом, описанным в [143]. Влияние лигандов на магнетизм для допированных наночастиц ZnO:Mn ранее было показано в [144]. Оказалось, что одни и те же НЧ ZnO:Mn с лигандами триоктилфосфина не демонстрировали ВФНМ, а с лигандами оксида триоктиламина проявляли при 300 К суперпарамагнитную кривую намагничивания с намагниченностью насыщения, равной 0.28 М.Б. на атом Mn^{2+} . В первом случае атомы на поверхности наночастицы взаимодействовали с атомом кислорода, во втором – с атомом азота. Концентрация марганца в наночастицах, исследованных в [144], была очень небольшой (всего 0.2 ат. %). Следующим шагом стало исследование НЧ ZnO без добавления атомов 3*d*-металлов [134]. Поверхность НЧ ZnO диаметром ≈ 10 нм, синтезированных по методу [143], была покрыта лигандами одного из трех типов: триоктилфосфина (ТОРО), додециламина (AMINE) или додекантиола (ТН1-ОЛ), которые связывались с поверхностью наночастиц атомами кислорода, азота или серы соответственно. Результаты измерения кривых намагничивания при комнатной температуре для этих трех типов НЧ показаны на рис. 3. Как видно из рис. 3, тиоловые лиганды обеспечили НЧ ZnO значительно большую намагниченность, чем лиганды двух других типов. Интересно, что температурная зависимость намагниченности исследованных НЧ ZnO слабо зависит от температуры (рис. 4). Такое поведение нехарактерно для обычных парамагнитных или суперпарамагнитных (как это следует из кривой насыщения на рис. 3) магнитных центров. Впоследствии эта особенность явления ВФНМ легла в основу модели гигантского орбитального магнетизма (см. раздел 4).

Авторы [134] отмечают, что исследование НЧ ZnO с различными лигандами методами структурного анализа (XRD, ТЕМ, ХРТЕМ) не выявило различий между ними. Тем не менее методы, чувствительные к электронной структуре (статическая магнитометрия, фотолюминесценция, XANES), выявили различия между НЧ с разными типами лигандов. Через три года авторы работы [134] опубликовали результаты повторного, более подробного и тщательного (в частности, была проведена специальная проверка воспроизводимости результатов) исследования [141] аналогич-

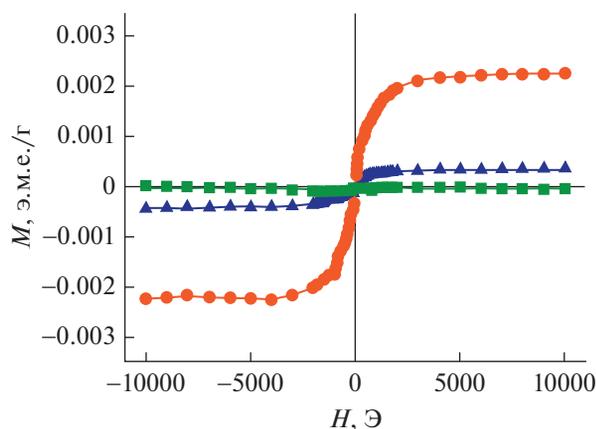


Рис. 3. Кривые намагничивания при комнатной температуре НЧ ZnO с лигандами одного из трех типов: TOPO – квадраты; AMINE – треугольники; THIOL – кружки (адаптировано из [134]).

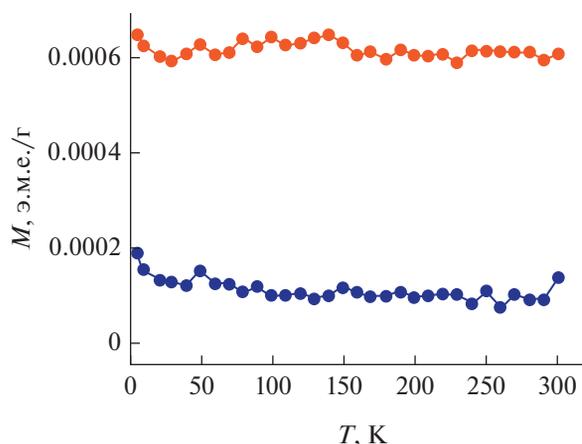


Рис. 4. Намагниченность в магнитном поле 500 Э для НЧ ZnO с лигандами одного из двух типов: AMINE – нижняя кривая, THIOL – верхняя кривая (адаптировано из [134]).

ных образцов НЧ ZnO¹, которые в целом подтвердили результаты предыдущей работы. Применяв элементно-чувствительный метод XMCD и XAS, авторы исследований [140, 141] сделали вывод, что вблизи поверхности наночастиц возникают границы, отделяющие ядро с кристаллической структурой вюрцита w-ZnO от поверхностного слоя с измененной кристаллической структурой ZnO и самого внешнего слоя, строение и свойства которого зависят от химической природы лигандов (рис. 5, 6). Магнитные свойства, как утверждают авторы [141], обусловлены электронами на гибридных орбиталях атомов цинка, кислорода, серы и не могут быть объяснены возможным присутствием примесных магнитных атомов. Обусловленность явления ВФНМ дефектами, расположенными преимущественно на поверхности наночастиц, экспериментально подтверждается многочисленными и достаточно разноплановыми исследованиями. Например, в работе [145] наночастицы ZnO с диаметрами от 80 до 200 нм подвергали отжигу на воздухе при температурах 100, 400, 700 и 1000°C и исследовали спектроскопией аннигиляции позитронов, позволяющей исследовать вакансионные дефекты [146]. С ростом температуры отжига число вакансий цинка в НЧ ZnO заметно уменьшалось, одновременно с этим уменьшался эффект ВФНМ: для образцов с температурой отжига свыше 400°C ферромагнитное поведение сменилось диамагнитным. В работе [147] исследовалось влияние отжига в газовой смеси аргона (95%) и водорода (5%) на магнетизм НЧ ZnO (~40 нм). Образцы, подвергнутые отжигу сначала в чистом кислороде, а затем в смеси Ar-H₂, проявляли ВФНМ. Однако при обратной после-

довательности отжига (сначала в смеси Ar-H₂, а затем в O₂) образцы становились диамагнитными. Возникновение эффекта ВФНМ в монокристаллах ZnO после воздействия на них плазмы водорода было обнаружено в [148]. В работе [149] НЧ ZnO (~12 нм) подвергали отжигу в аргоне, что увеличивало число вакансий кислорода, а также (по данным фотолюминесценции) смещало атомы Zn в междоузлия. Увеличение дефектов такого типа приводило к увеличению намагниченности насыщения.

Почти все эксперименты на наночастицах и тонких пленках НМ указывают на связь явления ВФНМ и дефектов на поверхности. Для полупроводниковых материалов лучше всего этот вопрос изучен для НЧ ZnO с применением различных экспериментальных методов [150] (XRD, TEM, XMCD, XAS и т.п.). Собственные дефекты ZnO включают точечные дефекты (вакансии кислорода V_O, вакансии цинка V_{Zn}, смещение атомов цинка в междоузлия Zn_i, замещение цинком позиции кислорода²), протяженные дефекты (дислокации, плоскости двойникования и др.). Роль различных дефектов в возникновении ВФНМ на поверхности ZnO до сих пор остается предметом дискуссий [151]. Эксперимент (метод XMCD) указывает, что намагниченность при проявлении ВФНМ обусловлена 2p-орбиталями кислорода и V_{Zn}, а не 3d-орбиталями Zn и V_O. Недавние теоретические расчеты из первых принципов с использованием метода псевдопотенциала [151] указывают на возможное участие в ВФНМ кластеров дефектов V_{Zn}-V_O, V_{Zn}-2V_O и 2V_{Zn}-V_O. Более по-

¹ Размеры частиц в [141] были несколько больше (~15–20 нм), чем в работе [134].

² Смещение кислорода в междоузлия или замещение позиции цинка энергетически невыгодно и, по-видимому, крайне редко реализуется [150].

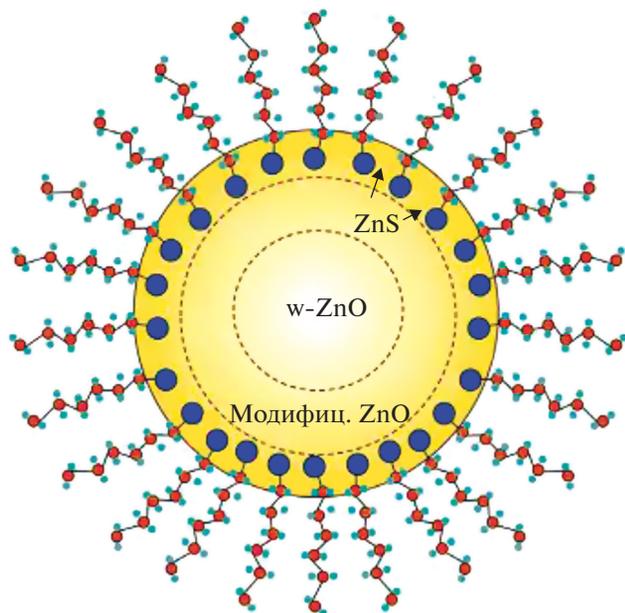


Рис. 5. Схема строения наночастицы оксида цинка, покрытой молекулами додекантиола. Большие кружки — атомы серы, средние — углерода, маленькие — водорода (адаптировано из [140]).

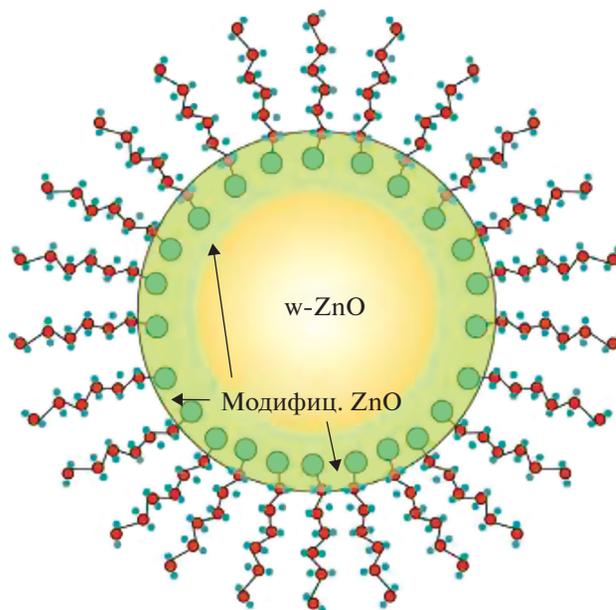


Рис. 6. Схема строения наночастицы оксида цинка, покрытой молекулами триоктинфосфина. Большие кружки — атомы кислорода, средние — углерода, маленькие — водорода (адаптировано из [140]).

дробно про теоретические подходы к объяснению ВФНМ в полупроводниковых НЧ будет рассказано в разделе 4.

3.2. ВФНМ в наночастицах благородных металлов

Термин “благородные металлы” в научной литературе используется не всегда единообразно. Например, в [152] к ним относят золото и шесть элементов платиновой группы: рутений, осмий, родий, иридий, платину и палладий. Иногда вместо термина “благородный” используется “драгоценный” (precious), как в книге [153], где к уже названным элементам добавлено серебро. В книге [154] к золоту и платиновым элементам по свойству сопротивления к коррозии кроме серебра добавляется “полублагородная” медь. Есть и другие способы классификации металлов с использованием термина “благородный” (например, [155]). Мы будем относить к благородным металлам серебро, золото, медь и шесть элементов платиновой группы [156].

В работе [157] в НЧ палладия методом ЭПР были обнаружены необычные парамагнитные свойства. В том же году в работе [158] в НЧ палладия был экспериментально обнаружен ферромагнетизм. Однако повышенное внимание к теме ВФНМ в НЧ благородных металлов возникло после статьи [159], в которой были обнаружены аномальные магнитные свойства НЧ золота. Это можно объяснить тем, что аномальные магнит-

ные свойства палладия, в том числе возможный ферромагнетизм в тонких пленках и кластерах, давно обсуждались теоретиками [160]. Появление ферромагнетизма в золоте, диамагнитном в объемном состоянии, стало неожиданностью. Согласно [159], температурная зависимость магнитной восприимчивости наночастиц Pd и Au диаметром от 2 до 4.5 нм в матрице PVP в интервале температур 1.8–300 К была парамагнитной, а именно — подчинялась закону Кюри (“восприимчивость обратно пропорциональна абсолютной температуре”), однако кривые намагничивания при 1.8 К оказались необычными. Аппроксимация кривой намагничивания суперпарамагнитной функцией Ланжевена дала значение магнитного момента >20 М.Б. на частицу для НЧ золота диаметром 2–3.5 нм и примерно в два раза меньше для НЧ палладия такого же размера. Для наночастиц золота диаметром ≈ 4 нм оценка магнитного момента на одну наночастицу дала [159] 100 М.Б. Возникновение такого гигантского момента у НЧ Au невозможно объяснить традиционными подходами, например, моделью магнитного кластера с нечетным числом электронов.

Хотя некоторые экспериментальные результаты работы [159], по-видимому, нуждаются в перепроверке, она инициировала заметный рост числа публикаций, в которых изучался магнетизм НЧ золота и других благородных металлов. Оказалось, что такие НЧ могут демонстрировать ферромагнетизм даже при комнатной температуре

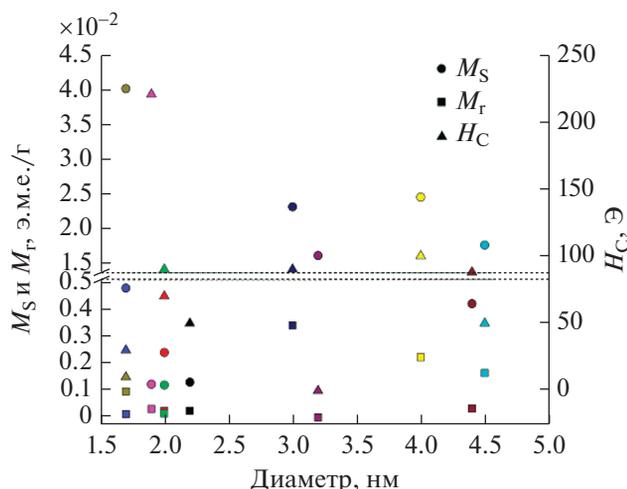


Рис. 7. Значения намагниченности насыщения M_S , остаточной намагниченности M_r , коэрцитивной силы H_C при $T = 295$ К для серии образцов наночастиц золота, покрытых додекантиоловыми лигандами [174]. Все эксперименты выполнены одной группой исследователей [178].

(см., например, [161–173]). Чтобы понять механизм этого необычного явления были проведены разноплановые теоретические и экспериментальные исследования. Последние показали, что даже приготовленные по одной и той же технологии наночастицы в магнитном отношении могут существенно различаться. На рис. 7 приведены [174] значения намагниченности насыщения M_S , остаточной намагниченности M_r , коэрцитивной силы H_C для серии образцов наночастиц золота, полученных одинаковыми или сходными методами [175–177] и покрытых додекантиоловыми лигандами. Все образцы были синтезированы и изучены одной группой исследователей [178].

Несмотря на значительный разброс величин магнитных параметров, из рис. 7 можно увидеть некоторые закономерности. Так, максимальные значения M_S , M_r , H_C наблюдались в работе [178] для НЧ с наименьшими диаметрами (<2 нм). Эта тенденция подтверждается и другими исследователями.

Влияние размера на намагниченность насыщения M_S и остаточную намагниченность M_r для НЧ золота с диаметром (d) в интервале 2.5–15 нм, полученных по методике [179, 180]³, подробно изучено в работе [169]. На рис. 8 показаны зависимости $M_S(d)$ и $M_r(d)$, полученные в [169]. Сравнение рис. 7 и 8 показывает, что, несмотря на различную химическую природу молекул, покрыва-

³ Восстановление $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ при помощи $\text{tetrakis}(\text{hydroxymethyl})\text{phosphonium chloride}$ (ТНРС) на границе жидкость–жидкость. В этом методе ТНРС служит одновременно сурфактантом (capping agent).

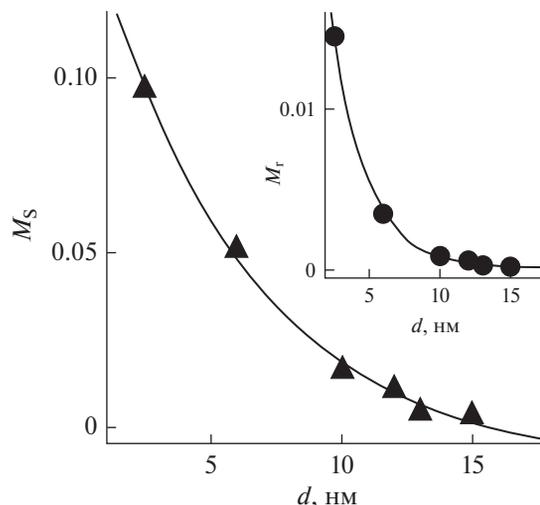


Рис. 8. Зависимость намагниченности насыщения M_S и остаточной намагниченности M_r (вставка) от среднего диаметра наночастицы золота при комнатной температуре. Намагниченность в единицах э.м.е./г (адаптировано из [169]).

ющих поверхность НЧ Au, изученных в работах [178] и [169], в обоих случаях наблюдается тенденция к уменьшению намагниченности наночастиц с увеличением их размера. Абсолютная величина намагниченности для НЧ золота, покрытых молекулами ТНРС, оказалась в 2 и более раз больше (для самых малых частиц), чем для НЧ с додекантиоловыми лигандами.

В работе [169] намагниченность наночастиц золота представлена также в виде зависимости от числа поверхностных атомов (рис. 9). Видно, что эта зависимость близка к линейной.

Данные, представленные на рис. 9, указывают, что в возникновении явления ВФНМ в НЧ золота значительную роль могут играть поверхностные атомы НЧ. Поэтому изучение влияния лигандов на аномальный магнетизм НЧ благородных металлов стало одной из основных целей многих работ на эту тему.

Наибольшее число исследований по изучению явления ВФНМ в НЧ благородных металлов было выполнено на коллоидных НЧ золота, синтезированных методом [175] (и его модификация-ми) в двухфазной системе с использованием тиоловых лигандов⁴, для которых характерна сильная ковалентная связь тиоловой группы с золотом [163–167, 181–183]. Однако, как показано в [181], намагниченность НЧ золота с тиоловыми лигандами не является рекордной. На рис. 10 показаны низкотемпературные ($T = 1.8$ К) кривые намагничивания НЧ золота с различным типом лигандов:

⁴ Часто используемые английские термины: “thiol-capped” или “thiol-derivatized” nanoparticles.

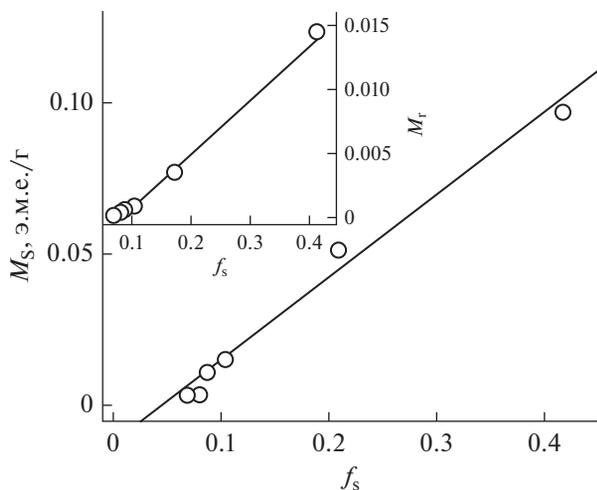


Рис. 9. Зависимость намагниченности насыщения M_S и остаточной намагниченности M_r (вставка) при комнатной температуре от доли поверхностных атомов наночастиц золота (адаптировано из [169]).

PVP – поливинилпирролидон (polyvinyl pyrrolidone), PAN – полиакрилонитрил (polyacrylonitrile), ПААНС – полиаллиламин гидрохлорид (polyallyl amine hydrochloride), ДТ – додекантиол (dodecanethiol). Из рис. 10 видно, что намагниченность НЧ с додекантиоловыми лигандами на порядок меньше намагниченности наночастиц других типов. Возможно, популярность у исследователей НЧ именно с додекантиоловыми лигандами объясняется тем, что они обладают достаточно малым разбросом по диаметру и возможностью изменять этот диаметр в достаточно широких пределах (1.5–10 нм) [181]. Типичные кривые намагничивания НЧ золота с додекантиоловыми лигандами при температурах 300 и 5 К показаны на рис. 11 [163, 184]. Видно, что температура заметно влияет на величину коэрцитивной силы и менее заметно на величину намагниченности насыщения. Сравнение рис. 11а и 11б указывает на уменьшение намагниченности по мере роста диаметра наночастицы.

В работе [181] зависимость низкотемпературной намагниченности от диаметра для НЧ золота с додекантиоловыми лигандами показала максимум при диаметре ~ 3 нм (рис. 12). При комнатной температуре в намагниченности этих НЧ доминирует диамагнитный вклад (рис. 13). Интересно, что диамагнетизм НЧ оказывается больше (по абсолютной величине), чем диамагнетизм объемного золота, и то, что диамагнетизм усиливается при уменьшении размера НЧ. Усиление диамагнетизма в НЧ металлов по сравнению с объемными аналогами предсказано некоторыми теоретическими расчетами [185, 186]. Диамагнетизм при комнатной температуре наблюдался экспериментально также в [165, 184] для НЧ Au 1.5–5 нм с мо-

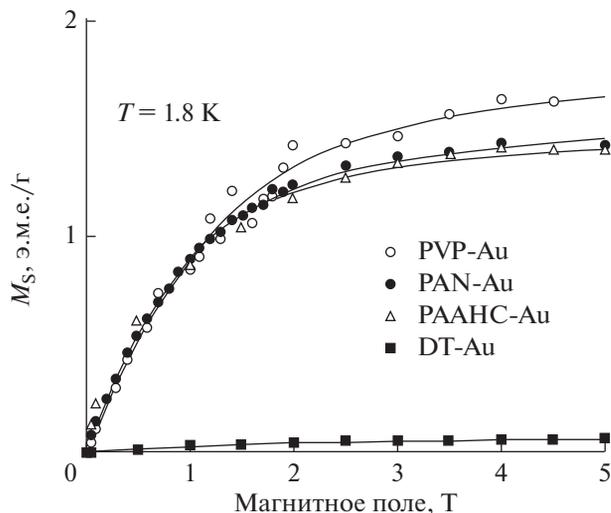


Рис. 10. Зависимость намагниченности насыщения M_S при комнатной температуре от доли поверхностных атомов НЧ золота диаметром 2.5 нм с различными поверхностными лигандами [181].

лекулами тетраалкиламмония (tetraalkylammonium) в качестве сурфактанта, в [163] для НЧ Au диаметром 12 нм с додекантиоловыми лигандами, в [187] для золотых наностержней длиной 31–73 нм с диаметром 7–31 нм. В работе [187] абсолютная величина диамагнитной восприимчивости превышала “объемное” значение на порядок. Таким образом, кроме аномального эффекта ВФНМ при комнатной температуре НЧ золота при некоторых условиях демонстрируют также аномальный диамагнетизм.

Интересное влияние лигандов на магнетизм НЧ золота обнаружено в работе [188], где для НЧ Au, покрытых азобензол-тиолами, наблюдался переход от ферромагнетизма к диамагнетизму при изменении диаметра частиц от 1.7 до 5 нм. Кроме того, для ферромагнитных НЧ регистрировался фотомагнитный эффект: при попеременном освещении НЧ ультрафиолетовым и видимым светом магнитный момент НЧ, помещенных во внешнее магнитное поле 5 Т, изменялся при переключении света на $\sim 30\%$. Авторы [188] объяснили магнитный фотоэффект фотоиндуцированными изменениями конфигурации лигандов (cis-trans) аналогично тому, как это наблюдалось в органических сверхтонких пленках на поверхности металлов [189].

Обнаруженные доказательства влияния лигандов и сурфактантов на аномальный магнетизм НЧ золота приводят к вопросу, как ведут себя наночастицы золота без покрытия сурфактантами. Ответ попытались дать авторы статьи [132]. Они исследовали НЧ золота, полученные методом [190] (осаждение селективированных по размеру кластеров золота размером 2.5 нм на полимерную

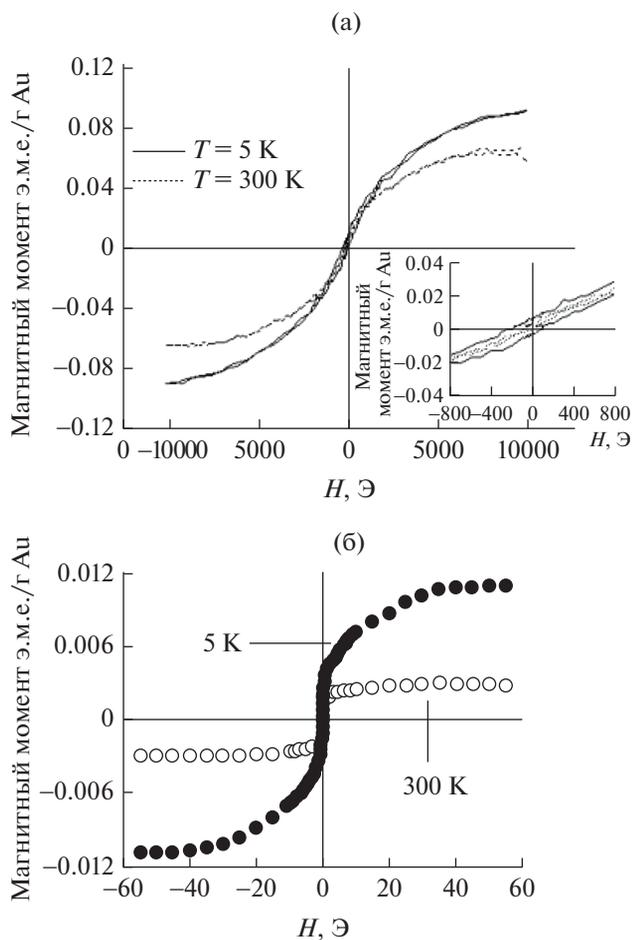


Рис. 11. Магнитный момент (в пересчете на массу металла) НЧ золота с додекантиоловыми лигандами в зависимости от магнитного поля при 5 и 300 К. а – диаметр НЧ ~2 нм (модифицировано из [184]); б – диаметр НЧ ~5 нм [163].

подложку). Преимуществом этого метода является низкая вероятность ферромагнитного загрязнения образцов в процессе их получения. В работе [132] нанокристаллические пленки с зернами округлой формы размером 10–30 нм получали на пластиковом держателе, непосредственно предназначенном для сверхчувствительных магнитных измерений⁵. На рис. 4–12 показаны температурные зависимости намагниченности насыщения M_S и остаточной намагниченности M_r НЧ золота размером 2.6 нм, осажденных на полимерную поверхность, и образовавших округлые кораллоподобные агрегаты с характерными размерами зерен 10–30 нм [132]. Более толстая нанокристаллическая пленка (нижние кривые на рис. 14) показала меньшие значения намагниченности,

⁵ Приведем точное описание держателя из [132]: “Light weight homogeneous plastic straw provided by Quantum Design as a sample holder for ultrahigh-sensitivity measurements”.

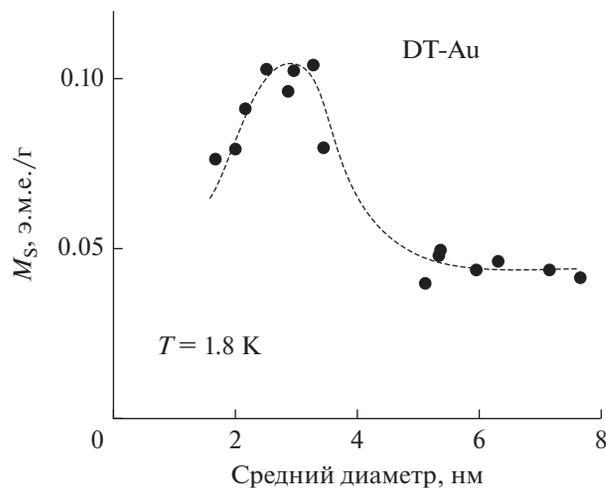


Рис. 12. Зависимость намагниченности насыщения M_S от среднего диаметра наночастиц золота с додекантиоловыми лигандами при $T = 1.8$ К [181].

чем более тонкая (верхние кривые на рис. 15). Анализ полевой зависимости температурной точки “необратимости” на кривых ZFC-FC привел авторов [132] к предположению, что в изучаемых системах возникает коллективное магнитное состояние типа “спинового стекла”. Напомним, что FC – field cooling и ZFC – zero field cooling – обозначения для двух типов условий процедуры измерения статической магнитной намагниченности: первое – охлаждение образца до минимальной (обычно гелиевой) температуры в ненулевом магнитном поле и последующее измерение намагниченности на отогреве, второе – то же самое, но с начальным охлаждением в нулевом магнитном поле. ZFC-FC процедуры дают, в частности, информацию о температуре блокировки суперпарамагнитных наночастиц [7], температуре “замерзания” для спиновых стекол [191].

Недостатком образцов, использованных в работе [132], была частичная агломерация кластеров на подложке, неизбежная при комнатной температуре. Возможно, этим обстоятельством и было вызвано спин-стеклоподобное магнитное поведение образцов. В следующей работе [192] тем же методом, что и в [132], были получены НЧ золота на пластиковой подложке, но регуляция времени осаждения позволила получить как одиночные частицы (при малых временах), так и агломераты. В интервале температур 4–400 К отдельные НЧ демонстрировали суперпарамагнитное поведение (гистерезис отсутствовал) с магнитным моментом 0.06 М.Б. на атом золота, а образцы с агломерированными частицами (выше “порога протекания”) демонстрировали ферромагнитное поведение (с ненулевой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью), однако с мень-

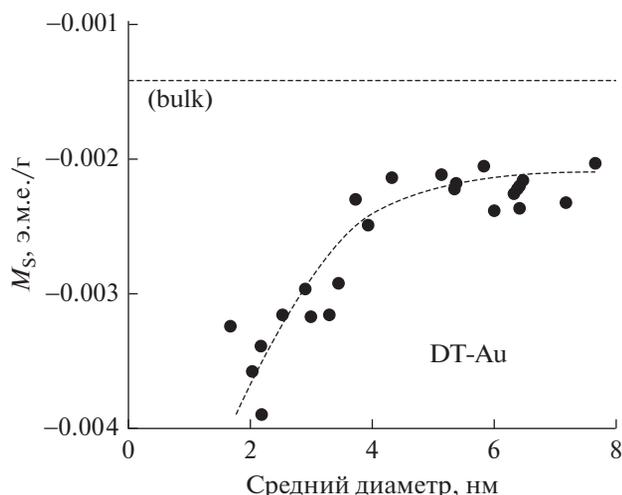


Рис. 13. Зависимость магнитной восприимчивости от среднего диаметра НЧ золота с додекантиоловыми лигандами при комнатной температуре [181].

шим значением магнитного момента на атом золота (≈ 0.02 М.Б.).

Работы [132] и [192], по-видимому, позволяют исключить с большой вероятностью проблему “паразитного ферромагнетизма” и утверждать, что аномальный магнетизм в НЧ золота (как ФМНМ, так и усиленный диамагнетизм) внутренне присущ этому типу материалов. Однако теоретическое объяснение этих аномалий по-прежнему остается трудной задачей (см. раздел 4).

Обнаружение аномального магнетизма НЧ золота и всплеск активности его исследования мотивировали проверку существования ВФНМ в наночастицах других благородных металлов.

В работе [193] были исследованы НЧ серебра (порошкообразные образцы со средним диаметром $d = 2.8, 4$ и 5.7 нм, синтезированные по методу [194]), покрытые олеиновой кислотой, а также НЧ (порошкообразные образцы со средним диаметром $2-5$ и 30 нм), покрытые дитиоловой оболочкой. Первый тип НЧ демонстрирует диамагнитное поведение, кроме НЧ с $d > 4$ нм, для которых диамагнетизм при $T > 100$ К сменяется парамагнетизмом при $T = 5$ К (авторы [193] объясняют это возможными примесями). Наночастицы с дитиоловой оболочкой проявляют ферромагнетизм при всех температурах (от 5 до 300 К) подобно золотым НЧ с тиоловыми лигандами. Существенной зависимости магнитных свойств от среднего диаметра НЧ авторы [193] не обнаружили, оценки среднего магнитного момента на атом серебра дали 0.008 М.Б., что сравнимо с аналогичными значениями для золотых НЧ.

Заметно меньшее значение эффективного магнитного момента на атом металла ($\approx 10^{-4}$ М.Б.) было получено в работе [195], где исследовался

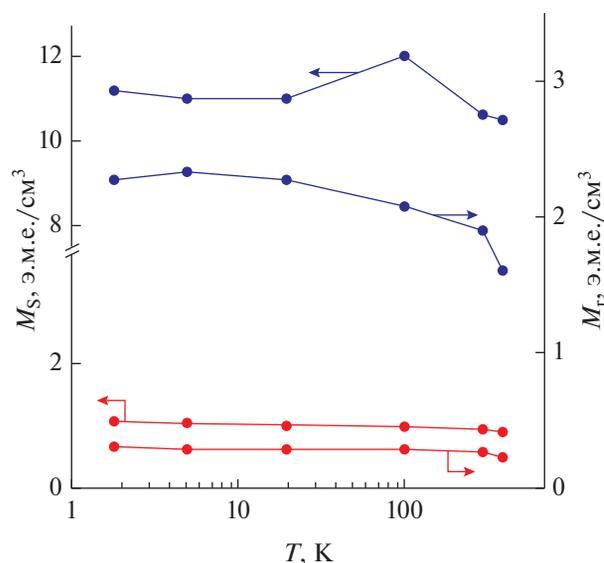


Рис. 14. Температурные зависимости намагниченности насыщения M_S (левая ось) и остаточной намагниченности M_r (правая ось) НЧ золота, осажденных на полимерную поверхность, с характерными размерами $10-30$ нм. Характерная толщина нанопленки 175 нм (две нижние кривые) и 28 нм (две верхние кривые) (адаптировано из [132]).

магнетизм наночастиц платины, покрытых октантиолом (ОТ) с $d = 2.2$ нм, додекантиолом (DT) с $d = 2$ нм, октадекантиолом (ОДТ): серия образцов с $d = 1.9, 5.6, 7.3$ нм, азобензолтиолом (4-(4-phenylazo-phenoxy)-butane-1-thiol) (AZO) (образцы с $d = 1.3$ и 6.5 нм). В отличие от наночастиц золота [188], фотомагнитный эффект для наночастиц платины с AZO-лигандами не был выявлен. Наночастицы исследовали с помощью СКВИДа, спектроскопии ЭПР и XMCD. Некоторые данные, полученные этими методами, приведены в табл. 2. Для серии образцов ОДТ с различными размерами коэрцитивная сила, ширина спектра ЭПР и g -фактор уменьшаются при увеличении среднего диаметра НЧ. В серии НЧ с примерно одинаковым средним диаметром (≈ 2 нм), но с алкантиоловыми лигандами различной длины спонтанная намагниченность и коэрцитивная сила возрастают по мере увеличения длины молекулы лиганда. Доля орбитального магнетизма m_L , определяемого в методе XMCD, по отношению к спиновому m_S не превышает 12% (левый столбец табл. 2).

На рис. 15 показаны температурные зависимости спонтанной намагниченности и коэрцитивной силы для НЧ Pt с ОДТ-лигандами (Pt1 в таблице с $d = 1.9$ нм). Спонтанная намагниченность в целом неплохо удовлетворяет закону Блоха для ферромагнетиков (рис. 15а), а уменьшение до нуля коэрцитивной силы при ≈ 100 К (рис. 15б) свидетельствует, по мнению авторов [195], о перехо-

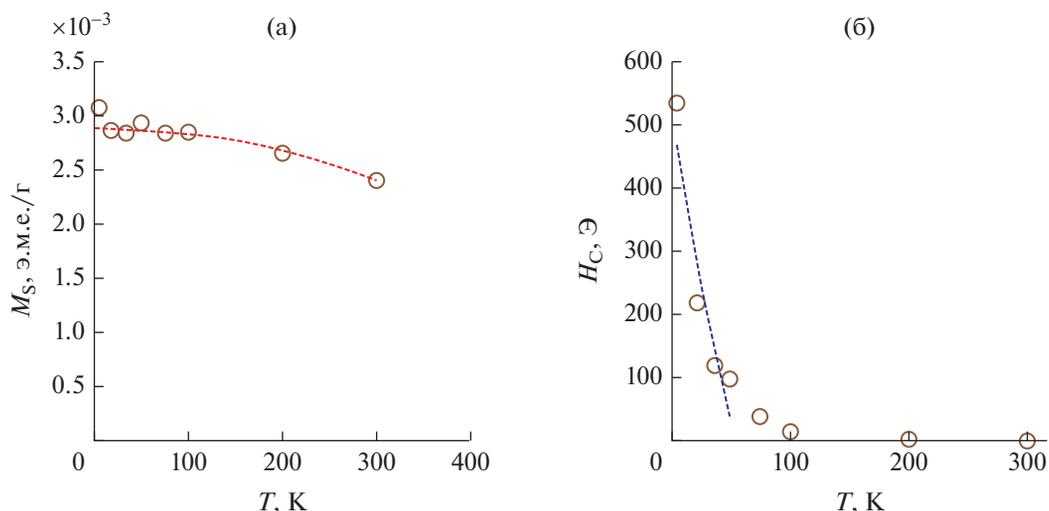


Рис. 15. Температурные зависимости: а – спонтанной намагниченности НЧ Pt с ODT лигандами (Pt1 в табл. 2), линия проведена в соответствии с законом Блоха: $M_S = M_S(0)(1 - BT^\alpha)$, в данном случае $M_S(0) \approx 2.9 \times 10^{-3}$ э.м.е./г, $\alpha \approx 2.0$, $B \approx 1.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-\alpha}$ (адаптировано из [195]); б – коэрцитивной силы НЧ Pt с ODT лигандами (Pt1 в табл. 2), пунктирная линия проведена для удобства восприятия (адаптировано из [195]).

де НЧ из заблокированного в суперпарамагнитное состояние.

Кроме коллоидных НЧ Pt с тиоловыми лигандами явление ФМНМ наблюдалось для наночастиц платины в твердых матрицах: пористом оксиде алюминия [196], углеродной “нанопене”⁶ [197]. В работе НЧ Pt с $d \approx 3$ нм проявляли ферромагнитное поведение (в частности, ненулевой гистерезис) вплоть до 400 К, а в работе [197] намагниченность ($\approx 4 \times 10^{-4}$ М.Б. на атом металла) НЧ Pt с $d = 2\text{--}5$ нм почти не изменялась от 25 до 300 К.

Ферромагнетизм в НЧ палладия, как уже упоминалось, обнаружили авторы работы [158]. Наночастицы были получены испарением металла в атмосфере аргона, регулировка давления которого позволила получить образцы НЧ со средним диаметром от 5 до 15 нм. Максимальная восприимчивость была обнаружена у частиц меньшего размера (≈ 6 нм), при этом по величине она была много больше объемного значения. Кроме того, эти наночастицы проявляли суперпарамагнитные свойства, т.е. их кривые намагничивания были без гистерезиса. Через 6 лет те же авторы повторили свои эксперименты [198] с более высокой степенью чистоты. Для НЧ с $d = 11.5$ нм были измерены кривые гистерезиса, температурные зависимости намагниченности насыщения и коэрцитивной силы вплоть до 400 К. После воздействия на НЧ кислорода их намагниченность заметно (в несколько раз) уменьшилась. Авторы

[198] предположили, что ферромагнитными являются только грани (100) нанокристаллитов, на что указывают теоретические расчеты [199]. С учетом этого предположения магнитный момент атомов Pt, обуславливающий ферромагнетизм, был оценен как 0.75 М.Б., что много больше соответствующих значений для НЧ других благородных металлов.

В других работах намагниченность НЧ Pd как в пересчете на массу, так и в пересчете на атом металла оказалась существенно меньше. В работе [200] коллоидные НЧ Pd с $d = 4$ нм показали $\approx 3.8 \times 10^{-3}$ М.Б. на атом и гистерезис намагниченности с коэрцитивной силой, линейно уменьшающейся от 140 Э при 5 К до 60 Э при 300 К. В работе [201] для коллоидных НЧ Pd с $d = 2.4$ нм, стабилизированных тетрабутиламониевой солью $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$, сообщается о намагниченности $\approx 10^{-3}$ М.Б. на атом, что примерно в три раза больше намагниченности объемного Pd. Но в отличие от последнего, НЧ Pd демонстрируют

Таблица 2. Коэрцитивная сила, ΔH , g -фактор и m_I/m_S приготовленных образцов (адаптировано из [195])

Образец	H_C , Э	ΔH , Э	g -фактор	m_I/m_S
OT-Pt	15	150	2.187	0.094
DT-Pt	220	400	2.187	0.096
ODT-Pt1	530	1800	2.239	0.120
ODT-Pt2	110	440	2.151	0.076
ODT-Pt3	50	~ 240	2.140	0.070

⁶ Английский термин – carbon nanofoam; иногда термин “foam” используется в другом смысле – как модель неравномерного распределения ферромагнитных областей в наноструктурах, проявляющих ВФНМ [117].

гистерезис намагниченности с коэрцитивной силой, линейно уменьшающейся от 100 Э при 5 К до нуля при 340 К. Позднее эта же группа ученых [202] исследовала НЧ Pd, покрытые тетралкиламмонием $\text{NR}_4(\text{C}_4)$ и $\text{NR}_4(\text{C}_{12})$ ($d = 2.1$ и 2.4 нм) или ДТ лигандами ($d = 1.2$ и 2.3 нм), для которых также наблюдался магнитный гистерезис вплоть до комнатной температуры. Для наночастиц с $d = 1.2$ значение намагниченности равно $\approx 10^{-2}$ М.Б. на атом, для остальных — $\approx 10^{-3}$ М.Б. на атом. В работе [192] у НЧ Pd, полученных кластерным осаждением, с $d = 2.3, 4.5, 6.6$ и 9 нм намагниченность уменьшалась по мере роста среднего диаметра от $\approx 7 \times 10^{-3}$ М.Б. для $d = 2.3$ нм до $\approx 2.5 \times 10^{-3}$ М.Б. для $d = 9$ нм.

Работ по исследованию явления ВФНМ в НЧ других благородных металлов существенно меньше, чем для НЧ Pd, Pt, Au. В частности, в НЧ меди (≈ 10 нм) наблюдался магнитный отклик, который авторы работы [203] интерпретировали как наложение диамагнетизма и мягкого ферромагнетизма. Возможно, неоднородные по размеру и структуре НЧ меди демонстрировали различное магнитное поведение. Авторы [204] пришли к выводу, что ВФНМ в НЧ Cu (≈ 4.5 – 9 нм) обусловлен нестехиометричным окислением (образованием неравновесных структур Cu_mO_n) на поверхности НЧ. Коллоидные НЧ родия (≈ 3 нм) и палладия (≈ 4 нм) изучались в [200]. Оба типа наночастиц показали схожее магнитное поведение и близкие значения намагниченности насыщения (4.8×10^{-3} и 3.8×10^{-3} М.Б. для Rh и Pd соответственно) и коэрцитивной силы (≈ 50 Э при 300 К).

Таким образом, как и для полупроводниковых НЧ, основной вывод, сделанный на основании экспериментальных исследований ВФНМ НЧ благородных металлов, — это явление обусловлено дефектами на поверхности наночастиц. Возможные теоретические подходы и модели будут обсуждаться в разделе 4.

3.3. ВФНМ в углеродных наноструктурах

Хотя многие углеродные наноструктуры формально нельзя назвать наночастицей, этот раздел по существу тесно примыкает к идейному стержню обзора — возможности возникновения ВФНМ благодаря дефектам структуры. Все модификации углерода, включая алмаз и графит, в объемном состоянии являются диамагнетиками [205]. По величине модуля восприимчивости высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), получаемый пиролитическим осаждением углеродных материалов на нагретую подложку, в направлении, перпендикулярном кристаллическим плоскостям, уступает только висмуту. Это обусловлено тем, что графеновые слои в ВОПГ имеют высокую степень ориентации. В работах [26,

206–211] приводятся данные по ВФНМ в различных углеродных системах. Так, например, ферромагнетизм обнаружен в углеродной нанопене, полученной путем лазерной абляции графита или стеклоуглерода и обладающей необычно большой площадью поверхности (300 – 400 м²/г) и сверхнизкой плотностью (2 – 10 мг/см³) [212–214]. Особый интерес представляет возможность реализации ВФНМ в графене. Бездефектный графен диамагнитен [74, 208]. Результаты же исследования ВФНМ в реальном графене, обязательно содержащем дефекты, как и любой материал, часто противоречивы [209, 215]. Так, в работе [216] сообщается о ферромагнетизме графена при комнатной температуре, в [217] обнаружены признаки ферромагнетизма и антиферромагнетизма. В работе [218] сообщается, что графен проявляет диамагнетизм выше 50 К и слабый парамагнетизм ниже 50 К. Несомненно, магнитные свойства графена сильно зависят от способа синтеза, а значит, от степени дефектности получаемого материала. Кроме того, при анализе данных по магнитным свойствам графена необходимо знать, с какими атомами (или группами) взаимодействуют области с оборванными углеродными связями. В реальных условиях образцы графена взаимодействуют с компонентами окружающей среды (O_2 , H_2O и др.) с участием именно тех связей, которые могут отвечать за появление ВФНМ. Интересно, что концевые дефекты обеспечивают также высокую каталитическую активность сильно дефектного графена [210], т.е. каталитические и магнитные свойства, возможно, взаимосвязаны.

Согласно [210], экспериментально создать постоянные магнитные моменты в графене очень сложно. Подходы к этому можно условно разделить на три вида: вакансионный (например, создание магнитных моментов на площадках базисной плоскости посредством вакансии в результате ионного облучения), краевой (например, создание краевых магнитных моментов по дефектам типа ребер), sp^3 -подход (например, изменяя соотношение sp^2/sp^3 -гибридизации в графеновой структуре или легирование другими элементами [211, 219]). Среди дефектов в графене, которые, в принципе, могут индуцировать магнетизм, выделяют ребра плоскостей (оборванные краевые состояния по типу “зигзаг” и “кресло”) [220, 221]; топологические дефекты (например, дефекты Стоуна–Уэйлса — пяти- и семичленные углеродные кольца вместо шестичленных), адсорбированные атомы газов, молекул воды; примеси при химическом легировании [222]; вакансии/междоузельные атомы [223–225], протяженные дефекты [226]. В структуре графена выделяют два вида граничных “ребер”: с зигзагообразными краями (“zig-zag”) и по типу “кресло” (“armchair”) (рис. 16). Теория [227] предсказывает спонтанную спино-

вую поляризацию в краевых атомах для ребер типа “zig-zag”. Экспериментально это пока достоверно не подтверждено. Теоретические расчеты, подкрепленные измерениями на сканирующем туннельном микроскопе, предсказывают, что интересными магнитными свойствами может обладать топологически фрустрированный нанографен (рис. 16) [74]. Потенциальной причиной ВФНМ в графене могут быть дефекты Стоуна–Уэйлса. Образцы графена с такими дефектами изучались в работах [228–230]. Оказалось, что, если дефекты Стоуна–Уэйлса адсорбируют атомы Н, явление ВФНМ исчезает.

Представляет интерес возможность реализации ВФНМ в оксиде графена (ГО), который представляет собой окисленный графеновый слой и часто используется как прекурсор для получения графена химическим или термическим восстановлением. Такой графен обычно называют восстановленным оксидом графена (вГО). Образцы ГО не имеют фиксированного состава, так как в них варьируется количество кислородсодержащих функциональных групп и отношение sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Неодинаков также состав кислородсодержащих групп: карбонильные (C=O), карбоксильные (COOH), эпоксидные (C–O–C), гидроксильные (OH). Также в ГО обязательно присутствуют адсорбированные молекулы воды.

Появление в графеновой структуре функциональных групп меняет электронную зонную структуру, в частности, создает запрещенную зону. Кроме того, атом О гидроксильной группы, связанный только с одним атомом С в любой из графеновых подрешеток, может вызывать появление локализованного магнитного момента. Есть предположение, что кислородсодержащие функциональные группы несут основную ответственность за возникновение магнетизма в ГО [211, 219, 231–235]. Интересное исследование [236] фототермически восстановленного ГО показало, что ферромагнитное поведение ГО постепенно ослабевает в процессе фототермического восстановления до вГО, становясь парамагнитным. Возможно, после фотовосстановления ГО до вГО большая доля кислородсодержащих и/или гидроксильных групп уходит из чешуек ГО. Магнетизм ГО и полученного из него вГО изучался в [237]. Невосстановленный ГО демонстрировал парамагнетизм, а не ферромагнетизм, как в [236]. После химического восстановления боргидридом натрия число магнитных моментов заметно снизилось и стал преобладать диамагнетизм.

В ряде работ изучались магнитно-транспортные свойства графена или ГО в виде пленок. В работах [238, 239] максимальная величина магнетосопротивления (МС) в пленках нанокристаллического графена составила ~10% (при низких

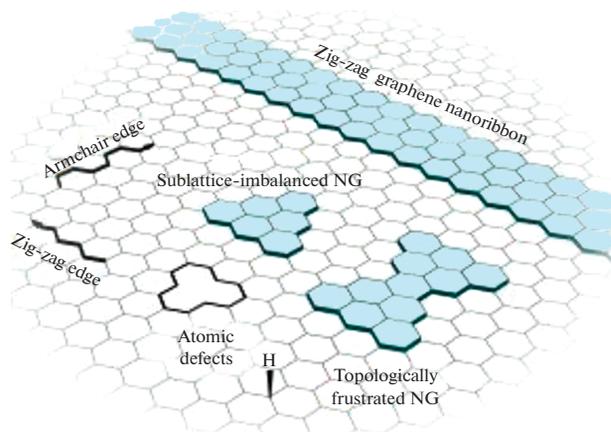


Рис. 16. Примеры краевых дефектов структуры в графене (“zig-zag” и “armchair”). Показаны примеры “нанографена” и графеновых нанолент (nanoribbons) (адаптировано из [74]).

температурах). Авторы [240] исследовали магнетосопротивление и магнитно-транспортные свойства вГО при комнатной температуре. Максимальное значение МС достигло 160% при 1.2 Т. К сожалению, намагниченность образцов в [240] не изучалась.

Изучался магнетизм и в углеродных квантовых точках [241–250]. К квантовым точкам (КТ) относят различные наноструктуры размером, не превышающим несколько нанометров: графеновые наноторы, нанохлопья [249, 251], наноконусы и др. Предполагается, что из-за развитости краевых участков, КТ могут иметь спин-поляризованные состояния на зигзагообразных сегментах. В работе [242] графеновые наноленты (рис. 16) были разрезаны с помощью ультразвуковой вибрации на квантовые листочки размером 2–5 нм. Полученные КТ проявляли ВФНМ и заметное магнетосопротивление. Треугольные зигзагообразные нанодиски, изученные в [243], также проявляли ВФНМ.

В работе [241] обнаружен ферромагнитный сигнал от КТ, полученных УФ-облучением вГО. Возможно, магнитные области, проявляющие ВФНМ, возникают на границах зерен в КТ [252], образующих двумерную плоскость дефектов [253]. В работе [254] КТ, полученные высокотемпературным отжигом ГО, со средним диаметром ~2 нм, вели себя парамагнитно (1.2 М.Б. на атом при 2 К). По мнению авторов [255], большинство исследованных КТ немагнитны, и лишь у некоторых возникает магнитный момент благодаря зигзагообразным ребрам, пассивированным гидроксильными группами. КТ оксида графена, исследованные в [255], также оказались парамагнитными.

В работе [256] сообщается о появлении ВФНМ в образцах ВОПГ после облучения протонами. Эф-

фект ВФНМ в ВОПГ обусловлен, как полагают авторы, точечными дефектами на границах зерен.

В фуллеренах также наблюдали ВФНМ [26, 257–263]. Полимеризация под высоким давлением и при высокой температуре приводит к магнитоупорядоченному состоянию в фуллерене [258]. В работе [26] предложена модель ВФНМ, предполагающая, что часть молекул фуллерена разрушается и, таким образом, появляются неспаренные электроны на оборванных связях; форма молекул фуллерена изменяется из-за появления дефектов Стоуна–Уэльса [264, 265].

Тема “ферромагнитного углерода” получила неожиданное продолжение при обсуждении ферромагнетизма во фрагментах гигантского метеорита Canyon Diablo [222]. В статье [222] предложена модель, описывающая магнитные свойства графита с включениями магнетита. Графит и магнетит – полуметаллы, выравнивание химического потенциала для электронов с различной ориентацией спинов на границе раздела приводит к полной спиновой поляризации соседних атомов углерода. Если связанное со спином расщепление энергетических зон графита составляет несколько электронвольт, уровень Ферми смещается в область с более высокой плотностью состояний и усиливает спиновую поляризацию. Таким образом, включения магнетита окружены областью спиновой поляризации углерода. Идея индуцированного магнетизма в графите очень привлекательна как с теоретической, так и с практической точки зрения. Если модель верна, можно получить легкие, недорогие и биосовместимые магнитные материалы, вводя небольшое количество железа в углеродные структуры [26].

РАЗДЕЛ 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВФНМ

Экспериментальное обнаружение явления ВФНМ в НЧ и других наноструктурах сопровождалось попытками его теоретического осмысления (см. обзоры [28, 30, 125] и ссылки в них), в процессе которых возникли трудности, которые можно разделить на два типа. Первый тип обусловлен отсутствием или неопределенностью имеющихся экспериментальных данных, которые можно положить в основу (и критерий истинности) теоретических моделей. Ниже перечислены основные недостатки имеющихся экспериментальных данных.

1) Значительный разброс величин магнитных параметров для nominally одних и тех же материалов (одного химического состава, строения, морфологии и т.п.). Более того, за редким исключением [141], в описаниях экспериментов отсутствуют подробные данные о воспроизводимости результатов.

2) Поскольку регистрируемый магнитный отклик при ВФНМ очень мал, в каждом конкретном исследовании необходима (но не всегда проводится) тщательная проверка возможных источников артефактов (магнитная чистота исходных реактивов, подложек, держателей и т.п.).

3) Получаемые температурные зависимости магнитных характеристик, как правило, недостаточно подробны. Например, нет экспериментов, в которых наблюдался бы фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное (или диамагнитное) состояние, все имеющиеся оценки температур Кюри выполнены методом экстраполяции (см., например, кривую на рис. 11а.). Знание T_C помогло бы, в частности, исключить возможность “ферромагнитного загрязнения”.

Второй тип трудностей обусловлен отсутствием в настоящее время полноценной универсальной теории магнитных явлений [266, 267]. Как известно [268], теория магнитных явлений в веществе обязана своими успехами квантовой механике (в классической физике, согласно теореме Бора–ван Левен [268], невозможно существование намагниченности и электрических токов в равновесной системе заряженных частиц) и развитию общей теории конденсированного состояния. Последнее исторически опиралось на два подхода: зонный и локализованный [269, 270]. Попытки совместить эти два подхода осуществлялись в рамках так называемой “modern theory of polarization” [271]. Раздвоение общей теории твердого тела отразилось и на теории магнетизма, в которой также параллельно развивались два направления: зонный магнетизм [272] и магнетизм локализованных моментов – подход, выводящий магнитные свойства материалов из особенностей межатомной химической связи [273]. Для металлов эти два направления объединяет на единых началах теория спиновых флуктуаций [274]. Ферромагнетизм чаще встречается в металлических соединениях, поэтому в теории магнетизма доминирует зонный подход. В то же время явление ВФНМ наблюдается как в металлах, так и в диэлектриках и полупроводниках, т.е. претендует на универсальность [32]. Поэтому в настоящее время нет единого объяснения явлению ВФНМ для всех материалов, где его наблюдали. Кроме того, в теории ферромагнетизма классических, давно изучаемых материалов также остаются до сих пор нерешенные важные задачи. Ферромагнетизм как явление обязан своему существованию электронным корреляциям [64], учет которых является трудной и важной задачей всей физики твердого тела последних лет [275]. Одночастичное приближение, до сих пор преобладающее в теоретических подходах, в том числе и при исследовании ферромагнетизма, перестает быть удовлетворительным. Отметим, что кроме недавно открытого ВФНМ, удовлетворительного

теоретического описания ждут, например, высокотемпературная сверхпроводимость в купратах и колоссальное магнетосопротивление в манганитах, открытые существенно раньше.

Так как явление ВФНМ открыли почти одновременно с началом интенсивных исследований допированных $3d$ -металлами широкозонных диэлектриков, в которых также обнаружили необычное магнитное поведение, многие теоретические подходы для этих двух классов явлений оказались общими. Использовали как подход “локализованных состояний”, так и зонный [28]. В первом случае для объяснения ферромагнетизма модель включает магнитные моменты, локализованные либо на атомах примеси, либо на дефектах, и механизм, обеспечивающий “магнитный обмен” между соседними моментами, т.е. особое устройство химической связи, обеспечивающее понижение энергии рассматриваемой системы (обычно группы атомов вблизи пары магнитных моментов) при условии, что соседние магнитные моменты сонаправлены. Далее с помощью какого-либо варианта модельного магнитного гамильтониана (Изинга, Гейзенберга, “XY” и др. [268]) рассчитывается основное состояние в термодинамическом пределе. Во втором случае из первых принципов рассчитывается структура одноэлектронных уровней (с учетом спина): ферромагнетизм существует, если одна из спиновых поляризации доминирует на уровне Ферми. Основной первопринципный метод – DFT (density functional theory) который, однако, использует и приближения: LSDA (local spin density approximation), GGA (general gradient approximation). Все эти подходы имеют свои ограничения и требуют критического отношения как к закладываемым модельным предположениям, так и к результатам [28].

Обобщение содержания двух основных теоретических моделей, выдвинутых при объяснении ВФНМ после его открытия, сделано в обзоре [30]. Первая гипотеза лежит в русле традиционных представлений о ферромагнетизме и включает следующие принципиальные положения: 1) ферромагнетизм обусловлен спинами электронов; 2) электроны сильно коррелированы и связаны обменными взаимодействиями; 3) обменные взаимодействия ближнего порядка расщепляют энергетическую зону (для зонных вариантов моделей), возникающую в результате появления дефектов; 4) дефекты находятся на поверхности наночастиц; 5) в точке фазового перехода (при температуре Кюри) возникает спонтанное нарушение симметрии. Первую модель можно назвать моделью дефектно-индуцированного зонного (или локализованного, если зонные расчеты не проводятся) магнетизма. Вторая модель, получившая название “гигантский орбитальный магнетизм” (giant orbital magnetism [30]) достаточно

революционна. Она предполагает: 1) магнетизм обусловлен орбитальными (а не спиновыми) моментами электронов; 2) орбитальный магнетизм индуцируется внешним магнитным полем, что предполагает отсутствие гистерезиса, остаточной намагниченности, коэрцитивной силы; 3) магнетизм не зависит от температуры; 4) есть корреляция моментов на мезоскопическом масштабе; 5) отсутствует точка Кюри и спонтанное нарушение симметрии; 6) магнетизм обусловлен дефектами; 7) дефекты находятся на поверхности наночастиц; 8) фундаментальная причина гигантского орбитального магнетизма – “нулевые флуктуации электромагнитного поля в вакууме” (НФЭПВ) (zero-point fluctuations of the vacuum electromagnetic field [276]). Согласно второй модели, наблюдаемый ВФНМ следует относить не к ферромагнетизму, а к новому типу коллективных магнитных явлений, ранее не наблюдавшихся [276]. Теоретическое обоснование явления НФЭПВ дает квантовая теория поля, а экспериментально его реальное существование подтверждается, в частности, эффектом Казимира, сдвигом Лэмба и $1/f$ -шумом в джозефсоновских переходах [277, 278]. Возможное объяснение заключается в следующем: если электромагнитное поле квантуется, оно обладает свойствами квантового осциллятора, минимальная энергия которого ненулевая. Значит минимальная (“нулевая”) энергия поля в вакууме тоже отлична от нуля. Поэтому между двумя нейтральными металлическими пластинами существует сила притяжения (эффект Казимира), так как при увеличении расстояния между ними изменяется полная “нулевая” энергия поля в пространстве между ними. Аналогично рассчитывается кулоновская сила взаимодействия между проводниками, только в последнем случае роль “нулевой” энергии выполняет классическая энергия электромагнитного поля.

На рис. 17 показана схема, демонстрирующая возможность понижения энергии основного состояния двухуровневой системы, моделирующей связанный атомный электрон, [276] в результате резонансного проявления НФЭПВ. Частота Ω характеризует взаимодействие электрона с нулевыми флуктуациями. Разность энергий между уровнями системы равна $\nabla\omega$ (рис. 17). Безразмерный параметр $G = \Omega/\omega \ll 1$, при этом $G \sim N$, где N – число электронов, участвующих в резонансе.

Расчеты показывают [276], что устойчивое состояние такой системы может представлять собой орбитальный ток, охватывающий замкнутый контур с характерным размером λ (рис. 18), где $\lambda = 2\pi c/\omega$, c – скорость света в вакууме. При этом резонирующие атомы должны находиться на некоторой поверхности (в трехмерном случае орбитальный ток не возникает) и их число должно быть намного меньше общего количества атомов в системе, т.е. такая модель реализуется при на-

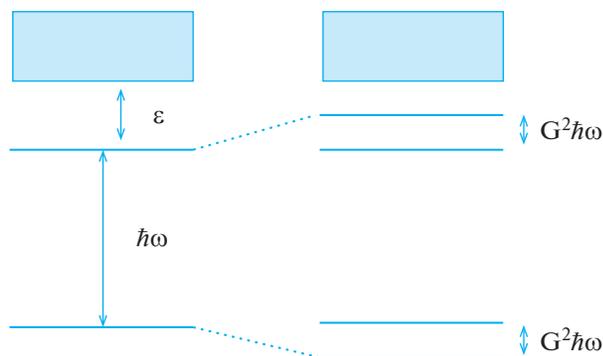


Рис. 17. Схема влияния нулевых флуктуаций электромагнитного поля в вакууме на расщепление двухуровневой модели атомной системы (адаптировано из [276]).

личии не слишком большого числа дефектов на поверхности наночастицы (или группы частиц) или тонкой пленки. Нужно отметить, что в указанной модели отсутствует гистерезис, т.е. остаточная намагниченность и коэрцитивная сила равны нулю. Кроме того, намагниченность насыщения не зависит от температуры.

Модель гигантского орбитального магнетизма, по-видимому, лучше всего применима к наночастицам CeO_2 , экспериментальные данные по которым и послужили основой для ее разработки [133]. Для наночастиц золота, для которых гипотеза орбитальных токов независимо была выдвинута в работах [178, 279], в эксперименте наблюдается гистерезис и изменение намагниченности с температурой. Поэтому, по-видимому, необходима модификация модели орбитального магнетизма, чтобы она объясняла более широкий класс материалов, в которых наблюдается явление ВФНМ.

Попытки теоретического объяснения ВФНМ в углеродных наноструктурах, за исключением графена, не выходят за рамки модели дефектно-индуцированного зонного или локализованного магнетизма, применяемого для большинства неорганических наночастиц [26]. Так, теоретическое исследование ВФНМ в графеновых “наноструктурах” треугольной и гексагональной формы с зигзагообразными краями было проведено в модели среднего поля Хаббарда и с использованием методов DFT [246]. Показано, что электронные состояния с ненулевым спином S появляются в структурах, в которых число атомов N одной из подрешеток A и B графена больше, чем другой, например $N_A > N_B$ в треугольных наноструктурах. Треугольные наноструктуры имеют конечный суммарный спин S для всех размеров, тогда как в шестиугольниках $S = 0$ (компенсированная структура $N_A = N_B$). Спонтанная намагниченность появляется в размере островка выше критического значения ~ 1.5 нм.

На размерные особенности ВФНМ в графене обращено внимание в обзоре [215]. Во-первых, высокотемпературный ферромагнетизм наблюдается только для наноразмерных образцов. Во-вторых, существует диапазон характерных размеров, которым должен удовлетворять такой образец: при выходе за этот диапазон как в меньшую, так и в большую сторону ВФНМ пропадает. Эта тенденция качественно укладывается в поведение, предсказываемое моделью гигантского орбитального момента [275].

Кроме двух вышеупомянутых подходов для объяснения явления ВФНМ может быть очень полезна теоретическая модель, предложенная задолго до экспериментального обнаружения ВФНМ. В ее развитии основной вклад внес Э.Л. Нагаев [280]. Если бы не безвременная кон-

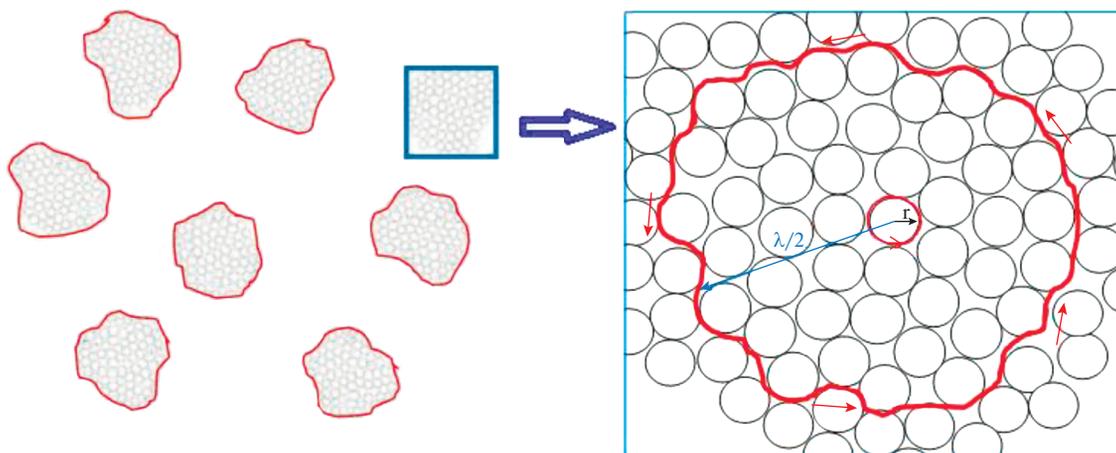


Рис. 18. Упрощенная схема возникновения орбитального тока, текущего по границе одного из групп когерентных групп наночастиц (адаптировано из [133]).

чина Э.Л. Нагаева в 2001 г., он, несомненно, внес бы значительный вклад в развитие теории явления ВФНМ, поскольку фактически предсказал его [281]. Основываясь на сходстве электрических, оптических и магниторезистивных свойств аморфных германия и кремния (а-Si и а-Ge соответственно) и магнитных полупроводников, Э.Л. Нагаев предсказал в работе [281], что отдельные области а-Si и а-Ge должны обладать ферромагнитными свойствами. Эти области, согласно [281], должны находиться на поверхности наноразмерных пор, где атомные *s*- и *p*-связи разорваны (так называемые *dangling bonds*). Перекрытие волновых функций *s*- и *p*-электронов порождает обменное взаимодействие, и как результат — магнитное упорядочение. Поскольку в 1991 г. явление ВФНМ еще экспериментально не наблюдалось, Э.Л. Нагаев предположил, что в общем случае возникает состояние спинового стекла или антиферромагнетика. Однако это магнитное состояние может радикально измениться, если электрон из валентной зоны или зоны проводимости попадает на поверхностный уровень, возникший благодаря разорванной связи, т.е. дефекту. Как ранее показал Э.Л. Нагаев [282], захваченный дефектом электрон, во-первых, стабилизирует вблизи себя ферромагнитное состояние, а во-вторых, автолокализуется в этой полости. Таким образом, на поверхности около дефекта возникает ферромагнитная область, получившая название “феррон” [283]. Модель ферронов объясняет многие экспериментальные особенности явления ВФНМ в НЧ и наноструктурах: во-первых, возникновение ферромагнетизма благодаря дефектам; во-вторых, наблюдаемую взаимосвязь ферромагнетизма и поверхности (так как дефекты, порождающие ферромагнетизм, находятся на поверхности); в-третьих, небольшую величину намагниченности — основное магнитное состояние даже дефектов неферромагнитно, ферромагнетизм возникает при автолокализации электрона; в-четвертых, большой разброс измеряемых количественных магнитных параметров для формально одинаковых систем у разных авторов или в серии экспериментов у одних авторов (рис. 7); в-пятых, влияние лигандов, в зависимости от химической природы концевых групп, оказывающих различное воздействие на возможность автолокализации электронов вблизи поверхностных дефектов и образования ферронового состояния.

Нужно отметить, что исторически концепция ферронов возникла и оказалась плодотворной при изучении так называемых “магнитных” диэлектриков и полупроводников, неферромагнитных при комнатной температуре, но с четко определяемыми, в отличие от материалов, проявляющих ВФНМ, температурой Кюри и другими магнитными характеристиками [280, 284, 285]. Поэтому в основе ферронной модели лежит на-

дежный экспериментальный материал. В дальнейшем ферронная модель получила развитие и название “magnetoimpurity theory” при изучении явления колоссального магнитного сопротивления в манганитах [286]. Если принять во внимание современные тенденции в физике твердого тела, то можно сказать, что ферронная теория лежит в основе концепций наноразмерного “фазового расслоения”, моделирующих свойства высокотемпературных сверхпроводников и манганитов [287–289]. В работе [281] Э.Л. Нагаев обобщил ферронную модель, распространив ее на немагнитные дефектные материалы, подобные а-Si и а-Ge. Подробно ферронная модель описана в книге [284], где доказана возможность такого взаимодействия между носителем тока и локализованными магнитными моментами (спинами), при котором энергия носителя зависит от магнитного порядка, причем энергия системы минимальна именно при ферромагнитном типе упорядочения. Важная роль поверхности для возникновения ферронового состояния обоснована в работе [282]. Оказывается, что на поверхности полупроводника в микрообласти измененной фазы (например, ферромагнитной) автолокализованное ферронное состояние возникает безактивационно, в то время как в объеме кристалла для возникновения феррона требуется энергия активации. Возвращаясь к ВФНМ, согласно ферронной модели, возникновение дефектных ферромагнитных областей, т.е. дефектно-индуцированного ферромагнетизма, должно происходить именно на поверхности немагнитных НЧ.

Резюмируя состояние проблемы теоретического описания ВФНМ, можно заключить, что, с одной стороны, ее удовлетворительное решение пока тормозится пестротой и незавершенностью экспериментальных исследований, а с другой — необычность обнаруживаемых магнитных свойств стимулирует теоретиков к критическому анализу существующих представлений о магнитных свойствах материалов, модельных подходов и вычислительных методик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре мы остановились на наиболее существенных аспектах, касающихся экспериментальных проявлений ВФНМ и их теоретического объяснения. Хотя основное внимание было уделено НЧ и наноматериалам немагнитных материалов, это явление, по-видимому, достаточно универсально, с ним можно столкнуться при исследовании гетероструктур [290] и даже в образцах макроскопического размера [215]. Во всех случаях для наблюдения ВФНМ необходимо наличие в образце поверхностных дефектов, исходно присутствующих или искусственно созданных. Поэтому в наноразмерных объектах (НЧ и наномате-

риалах на их основе, для которых роль поверхности по отношению к объему существенно больше, чем для макроскопических образцов) явление ВФНМ наблюдается особенно часто. Это происходит еще и потому, что поверхность НЧ содержит множество дефектов, что, по-видимому, является обязательным условием для реализации ВФНМ.

Обнаружение явления ВФНМ произошло в процессе поиска материалов, в которых электрические и магнитные свойства тесно взаимосвязаны. Такие материалы необходимы для спинтроники – современного раздела электроники, в котором используется не только электрический заряд носителей тока, но и их спин, т.е. магнитные свойства [291]. В теоретических моделях ВФНМ, в частности в ферронной теории Э.Л. Нагаева, электрические и магнитные свойства материала тесно взаимосвязаны. Поэтому не вызывает сомнения, что по мере дальнейшего изучения ВФНМ, оно, кроме несомненного фундаментально-научного интереса, найдет важное практическое применение [249]. Наиболее вероятное ближайшее практическое использование явления ВФНМ – это устройства на основе магнитосопротивления. Хотя в немагнитных материалах величина магнитосопротивления не слишком велика [286], целенаправленный контроль дефектной структуры [292] может исправить этот недостаток.

Настоящий обзор является более общим рассмотрением темы магнетизма углеродных структур, которая подробно рассмотрена в [293].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Обзор выполнен при поддержке гранта РФФИ 19-13-50548 “Экспансия”; гранта Президента РФ МК-893.2020.8; Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 2020-1902-01-288.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 19-13-50548.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skomski R., Coey J.M.D. Permanent magnetism. L.: Institute of Physics Publishing, 1999. 404 p.
2. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1984. 208 с.
3. Herbst J.F., Lee R.W., Pinkerton F.E. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1986. V. 16. P. 457.
4. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4494.
5. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. V. 74. P. 539.
6. Gubin S.P. Magnetic Nanoparticles. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. 484 p.
7. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. // Неорган. материалы. 2002. V. 38. P. 1287.
8. Matthias B.T., Bozorth R.M. // Phys. Rev. 1958. V. 109. P. 604.
9. Matthias B.T., Clogston A.M., Williams H.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 7. P. 7.
10. Santiago J.M., Huang C.-L., Morosan E. // J. Phys.: Condens. Matter. V. 29. P. 373002.
11. Svanidze E., Wang J.K., Besara T. et al. // Nat. Com. 2015. V. 6. P. 7701.
12. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. 457 p.
13. Freiman Y.A., Jodl H.J. // Phys. Rep. 2004. V. 401. P. 1.
14. Labhart M., Raoux D., Kanzig W., Bösch M.A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 53.
15. Blundell S.J., Pratt F.L. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. R771.
16. Bruce D.W., O'Hare D., Walton R.I. Molecular materials. Weinheim: Wiley, 2010. 376 p.
17. Kahn O. Molecular magnetism. N.Y.: VCH Publisher, 1993.
18. Likhthenshtein G.I. Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments. Springer Nature Switzerland AG, 2020. 316 p.
19. McConnel H.M. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1910.
20. Ovchinnikov A.A., Spector V.N. // Synth. Metals. 1988. V. 27. P. B615.
21. Veciana J. π -Electron Magnetism from Molecules to Magnetic Materials. Springer, 2001. 208 p.
22. Banister A.J., Bricklebank N., Lavender I. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. V. 35. P. 3533.
23. Schnack J. // Contemp. Physics. 2019. V. 60. P. 127.
24. Winpenny R. Single-Molecule Magnets and Related Phenomena. Springer, Berlin Heidelberg, 2006. 262 p.
25. Miller J.S., Epstein A.J. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 206. P. 651.
26. Makarova T., Palacio F. Carbon-Based Magnetism: An Overview of Metal Free Carbon-Based Compounds and Materials. Elsevier, 2006. 576 p.
27. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. // Science. 2000. V. 287. P. 1019.
28. Zunger A., Lany S., Raebiger H. // Physics. 2010. V. 3. P. 53.
29. Coey J.M.D. // Solid State Sciences. 2005. V. 7. P. 660.
30. Coey J.M.D. // Nat. Mater. 2019. V. 18. P. 770.
31. Droghetti A., Pemmaraju C.D., Sanvito S. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 140404R.
32. Sundaresan A., Rao C.N.R. // Nano Today. 2009. V. 4. P. 96.
33. Coey J.M.D., Chambers S.A. // MRS Bull. 2008. V. 33. P. 1053.
34. Ивановский А.Л. // Успехи физ. наук. 2007. V. 177. P. 1083.
35. Esquinazi P., Hergert W., Spemann D. et al. // IEEE Trans. Magn. V. 49. P. 4668.
36. Tilley R.D. Defects in solids. Wiley, Weinheim, 2008. 552 p.
37. Maier J., Pfundner G. // Adv. Mater. 1991. V. 3. P. 292.
38. Malavasi L. // J. Mat. Chem. 2008. V. 18. P. 3295.

39. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. 2000. V. 26. P. 231.
40. Li Z., Xiao C., Zhu H., Xie Y. // JACS. 2016. V. 138. P. 14810.
41. Tuller H.L., Bishop S.R. // Ann. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 369.
42. Dhand C., Dwivedi N., Loh X.J. et al. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 105003.
43. Rane A.V., Kanny K., Abitha V.K., Thomas S. Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. P. 121.
44. Ullah M., Ali M., Hamid S.B. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2014. V. 37. P. 1.
45. Wallace R., Brown A.P., Brydson R. et al. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 6393.
46. Yadav T.P., Yadav R.M., Singh D.P. // Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 2. P. 22.
47. Mascolo M.C., Pei Y., Ring T.A. // Materials. 2013. V. 6. P. 5549.
48. Urumese A., Jenjeti R.N., Sampath S., Jagirdar B.R. // J. Col. Int. Sci. 2016. V. 476. P. 177.
49. Pacioni N.L., Borsarelli C.D., Rey V., Veglia A.V. Silver Nanoparticle Applications. Springer International Publishing, 2015. P. 13.
50. Hei H., He H., Wang R. et al. // Soft Nanosci Lett. 2012. V. 2. P. 34.
51. Wu Z., Yang S., Wu W. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 1237.
52. Tsuji M., Gomi S., Maeda Y. et al. // Langmuir. 2012. V. 28. P. 8845.
53. Kedia A., Kumar P.S. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 23721.
54. Kymakis E., Spyropoulos G.D., Fernandes R. et al. // ACS Photonics. V. 2. P. 714.
55. Ansar S.M., Mohammed F.S., von White G. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6842.
56. Montgomery C.G. // Phys. Rev. 1932. V. 38. P. 1782.
57. Montgomery C.G. // Phys. Rev. 1932. V. 39. P. 163.
58. Elmore W.C. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 1092.
59. Bean C.P., Jacobs I.S. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 1448.
60. Rodbell D.S. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 311.
61. Lisjak D., Mertelj A. // Prog. Mat. Sci. 2018. V. 95. P. 286.
62. Vollath D. Nanomaterials. Wiley-VCH, 2013. 386 p.
63. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2009. 625 p.
64. Skomski R. Simple models of Magnetism. Oxford University Press, 2008. 336 p.
65. Gleiter H., Weissmuller J., Wollersheim O., Wurschum R. // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 737.
66. Yamamoto Y., Hori H. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2006. V. 12. P. 23.
67. Ghosh S., Manna L. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 7804.
68. van Leeuwen D.A., Ruitenbeck J.M., de Jongh et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 1432.
69. Miller J.S., Drillon M. Magnetism: molecules to materials. V. 1. Weinheim, Wiley-VCH, 2001.
70. Miller J.S., Drillon M. Magnetism: molecules to materials. V. 2. Weinheim, Wiley-VCH, 2002.
71. Miller J.S., Drillon M. Magnetism: molecules to materials. V. 3. Weinheim, Wiley-VCH, 2003.
72. Miller J.S., Drillon M. Magnetism: molecules to materials. V. 4. Weinheim, Wiley-VCH, 2004.
73. Miller J.S., Drillon M. Magnetism: molecules to materials. V. 5. Weinheim, Wiley-VCH, 2005.
74. Mishra S., Beyer D., Eimre K. et al. // Nat. Nanotech. 220. V. 15. P. 22.
75. Surface Effects in Magnetic Nanoparticles (Ed. D. Fiorani). New York, Springer, 2005
76. Baazis W., Pichon B.P., Fleutot S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 3795.
77. Kemp S.J., Ferguson R.M., Khandhar A.P., Krishnan K.M. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 77452.
78. Nedelkoski Z., Kepaptsoglou D., Lari L. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 45997.
79. Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 024401.
80. Bødker F., Mørup S., Linderoth S. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 282.
81. Mryasov O.N., Nowak U., Gusliencko K.Y., Chantrell R.W. // Europhys. Lett. 2005. V. 69. P. 805.
82. Yanes R., Chubykalo-Fesenko O., Evans R.F.L., Chantrell R.W. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 474009.
83. Evans R., Nowak U., Dorfbauer F. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 08G703.
84. Zysler R.D., Winkler E., Vasquez Mansilla M., Fiorani D. // Physics B. 2006. V. 384. P. 277.
85. Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 4676.
86. Moreno R., Poyser S., Meilak D. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 2722.
87. Evans R.F.L., Chantrell R.W., Chubykalo-Fesenko O. // MRS Bulletin. 2013. V. 38. P. 909.
88. Wesselinowa J.M., Apostolova I. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 193915.
89. Wesselinowa J.M., Apostolova I. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 406235.
90. Wesselinowa J.M., Apostolova I. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 073910.
91. Kikoin K. // JMMM. 2009. V. 321. P. 702.
92. Kikoin K. // Low Temp. Phys. 2009. V. 35. P. 58.
93. Губин С.П., Катаева Н.А., Хомутов Г.Б. // Изв. АН. Сер. Хим. 2005. V. 4. P. 811.
94. White R. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 3426.
95. Furdyna K., Kossut J. Diluted Magnetic Semiconductors. Boston, Academic Press, 1988. 275 p.
96. Ohno H. // Science. 1998. V. 281. P. 951.
97. Koroleva L.I., Pavlov V.Y., Zashchirinskiĭ D.M. et al. // Phys. Solid State. 2007. V. 49. P. 2121.
98. Kane M.H., Fenwick W.E., Strassburg M. et al. // Phys. Status Solidi B. 2007. V. 244. P. 1462.
99. Jedrecy N., von Bardeleben H.J., Zheng Y., Cantin J.-L. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 041308(R).
100. Dietl T., Ohno H., Matsakura F. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 195205.

101. *Dietl T., Awschalom D.D., Kaminska M., Ohno H.* Spintronics. Elsevier, 2008.
102. *Sharma P., Gupta A., Rao K.V. et al.* // Nat. Mat. 2003. V. 2. P. 673.
103. *Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al.* // Science. 2001. V. 291. P. 854.
104. *Hong N.H., Sakai J., Poirot N., Brizé V.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 132404.
105. *Choudhury B., Choudhury A.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 203906.
106. *Hong N.H., Sakai J., Huong N.T. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 6897.
107. *Punnoose A., Magnone H., Seehra M.S., Bonevich J.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 174420.
108. *Sakthiraj K., Hema M., Balachandrakumar K.* // Physica B. 2016. V. 487. P. 47.
109. *Coey J.M.D.* // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2006. V. 10. P. 83.
110. *McCluskey M.D.* In Semiconductors and Semimetals. Defects in Semiconductors. Elsevier, 2015. P. 279.
111. *Bonnani A., Dietl T.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 528.
112. *Chambers S.A., Farrow R.B.C.* // MRS Bulletin. 2003. V. 28. P. 729.
113. *Chambers S.A., Droubay T., Wang C.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 1257.
114. *Kim Y.J., Thevuthasan S., Droubay T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3531.
115. *McCluskey M.D., Jokela S.J.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 071101.
116. *Osorio-Guillén J., Lany S., Barabash S.V., Zunger A.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 184421.
117. *Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205.
118. *Andriotis A.N., Menon M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 135803.
119. *Esquinazi P.D., Hergert W., Stiller M.* // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. P. 1900623.
120. *Pemmaraju C.D., Sanvito S.* // Phys. Rev. Letters. 2005. V. 94. P. 217205.
121. *Zippel J., Lorenz M., Setzer A. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 125209.
122. *Luo W., Pennycook S.J., Pantelides S.T.* // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3134.
123. *Ayuela A., Crespo P., García M.A. et al.* // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 013064.
124. *Pulizzi F., Chambers S.A.* // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 956.
125. *Stoneham M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 074211.
126. *Abraham D.W., Frank M.M., Guha S.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 252502.
127. *Sawicki M., Stefanowicz W., Ney A.* // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. P. 064006.
128. *Pereira L.M.C.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 393002.
129. *Pastor N.C., Romero P.G., Baker L.C.W.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 59. P. 6088.
130. *Stamenov P., Coey J.M.D.* // Rev. Sci. Instr. 2006. V. 77. P. 015106.
131. *Salzer R., Spemann D., Esquinazi P.* // JMMM. 2007. V. 317. P. 53.
132. *Tuboltsev V., Savin A., Pirojenko A., Räisänen J.* // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 6691.
133. *Coey J.M.D., Ackland K., Venkatesan M., Sen S.* // Nat. Phys. 2016. V. 12. P. 694.
134. *García M.A., Merino J.M., Pinel E.F. et al.* // Nano-Letters 2007. V. 7. P. 1489.
135. *Vachhani P.S., Rawal A.H., Bhatnagar A.K. et al.* // Mat. Res. Expr. 2019. V. 6. P. 066103.
136. *Ying M., A.Saeedi A.M., Yuan M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 1138.
137. *Zhang J., Yu L., Song Q., Du Y.* // Ann. Phys. 2015. V. 358. P. 159.
138. *Nakamura T., Suzuki M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2013. V. 82. P. 021006.
139. *Guglieri C., Céspedes E., Espinosa A. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 2094.
140. *Guglieri C., Laguna-Marco M.A., García M.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 6608.
141. *Chaboy J., Boada R., Piquer C. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 064411.
142. *Hernando A., Crespo P., García M.A. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248. P. 2352.
143. *Norberg N.S., Kittilstved K.R., Amonette J.E. et al.* // JACS. 2004. V. 126. P. 9387.
144. *Kittilstved K.R., Gamelin D.R.* // JACS. 2005. V. 127. P. 5292.
145. *Wang D., Chen Z.Q., Wang D.D. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 023524.
146. *Mogensen O.E.* Positron Annihilation in Chemistry. Springer-Verlag, 1995. 268 p.
147. *Xue X., Liu L., Wang Z., Wu Y.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 033902.
148. *Khalid M., Esquinazi P., Spemann D. et al.* // New J. Phys. 2011. V. 13. P. 063017.
149. *Rainey K., Chess J., Eixenberger J. et al.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 17D727.
150. *Qi B., Ólafsson S., Gislason H.P.* // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 45.
151. *Luo C.Q., Zhu S.C., Lam C.H., Ling F.C.C.* // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 076103.
152. *Beamish F.E.* The Analytical Chemistry of the Noble Metals. N.Y.: Pergamon Press, 1966. 609 p.
153. *Cotton S.A.* Chemistry of Precious Metals. Springer, 1997. 376 p.
154. *Гуляев А.П.* Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 p.
155. *Johnson D.A.* Metals and Chemical Change. RSC, Cambridge, 2002.
156. *Seehra M., Bristow A.D.* Noble and Precious Metals – Properties, Nanoscale Effects and Applications. L.: IntechOpen, 2018. 432 p.
157. *Teranishi T., Hori H., Miyake M.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 5774.
158. *Taniyama T., Ohta E., Sato T.* // Europhys. Lett. 1997. V. 38. P. 195.
159. *Hori H., Teranishi T., Nakae Y. et al.* // Phys. Lett. A. 1999. V. 263. P. 406.

160. *Moruzzi V.L., Markus P.M.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 471.
161. *Crespo P., Litrán R., Rojas T.C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 087204.
162. *Crespo P., Garcíá M.A., Fernández-Pinel E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 177203.
163. *Dutta P., Pal S., Seehra M.S.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 213102.
164. *Donnio B., García-Vázquez P., Gallani J.-L. et al.* // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 3534.
165. *Guerrero E., Muñoz-Márquez M.A., Garcíá M.A. et al.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 175701.
166. *Guerrero E., Muñoz-Márquez M.A., Fernández-Pinel E. et al.* // J. Nanoparticles Res. 2008. V. 10. P. 179.
167. *de la Venta J., Bouzas V., Pucci A. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2009. V. 9. P. 6434.
168. *Donnio B., Derory A., Terazzi E. et al.* // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 965.
169. *Maitra U., Das B., Kumar N. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2011. V. 12. P. 2322.
170. *Agrachev M., Antonello S., Dainese T.* // ACS Omega. V. 2. P. 2607.
171. *Bartolomé J., Bartolomé F., García L.M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 111. P. 127202.
172. *McCoy R., Choi S., Collins G. et al.* // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 2610.
173. *Window P.S., Ackerson C.J.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 3509.
174. *Grèget R., Nealon G.L., Vileno B. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2012. V. 13. P. 3092. electronic supporting information
175. *Brust M., Walker M., Bethell D. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. V. 7. P. 801.
176. *Li Y., Zaluzhna O., Xu B. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 2092.
177. *Zheng N., Fan J., Stucky G.D.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 6550.
178. *Grèget R., Nealon G.L., Vileno B. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2012. V. 13. P. 3092.
179. *Rao C.N.R., Kulkarni G.U. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 7391.
180. *Rao C.N.R., Kalyanikutty K.P.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 489.
181. *Hori H., Yamamoto Y., Iwamoto T. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 16. P. 174411.
182. *Goikolea E., Garitaonandia J.S., Insausti M. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 5210.
183. *Dehn M.H., Arseneau D.J., Buck Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. P. 053105.
184. *Crespo P., Garcíá M.A., Fernández-Pinel E. et al.* // Acta Phys. Pol. 2008. V. 113. P. 515.
185. *Murzaliev B., Titov M., Katsnelson M.I.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 075426.
186. *Buzdin A.I., Dolgov O.V., Lozovik Yu.E.* // Phys. Lett. 1984. V. 100A. P. 261.
187. *van Rhee P.G., Zijlstra P., Verhagen T.G.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 127202.
188. *Suda M., Kameyama N., Ikegami A. et al.* // Polyhedron. 2008. V. 28. P. 1868.
189. *Ishii H., Sugiyama K., Ito E., Seki K.* // Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 605.
190. *Palmer R.E., Pratontep S., Boyen H.-G.* // Nat. Mater. 2003. V. 2. P. 443.
191. *Mydosh J.A.* Spin glasses: an experimental introduction. London: Taylor and Francis, 1993. 256 p.
192. *Venäläinen A., Jalkanen P., Tuboltsev V. et al.* // JMMM. 2018. V. 454. P. 57.
193. *Suber L., Fiorani D., Scavia G. et al.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 1509.
194. *Sun S., Zeng H., Robinson B.D. et al.* // JACS. 2004. V. 126. P. 273.
195. *Sakamoto Y., Oba Y., Maki H. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 104420.
196. *Antipov S.D., Gorunov G.E., Perov N.S. et al.* // Solid State Phenomena. 2012. V. 190. P. 443.
197. *Garcíá M.A., Ruiz-González M.R., de la Fuente G.F. et al.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 889.
198. *Shinohara T., Sato T., Taniyama T.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 197201.
199. *Blügel S.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 2025.
200. *Jeon Y.T., Lee G.H.* // J. Appl. Phys. B. 2008. V. 103. P. 094313.
201. *Sampedro B., Crespo P., Hernando A.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 237203.
202. *Litrán R., Sampedro B., Rojas T.C. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 054404.
203. *Raju Y., Krishnamurthi P., Paulose P.L. et al.* // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 17963.
204. *Marenco A.J., Pedersen D.B., Trudel S.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 7388.
205. *Heremans J., Olk C.H., Morelli D.T.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 15122.
206. *Makarova T.L.* // Semiconductors. 2004. V. 38. P. 615.
207. *Little R., Roache J.* // Prog. Solid State Chem. 2008. V. 36. P. 223.
208. *Yaziev O.* // Rep. Prog. Phys. 2010. V. 73. P. 056601.
209. *Ray S.C.* Magnetism and spintronics in carbon and carbon nanostructured materials. Elsevier, 2020. 240 p.
210. *Tang N.* Spintronic 2D Materials: Fundamentals and Applications. Elsevier, 2005. P. 137.
211. *Shukla V.* // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. P. 962.
212. *Rode A.V., Gamaly E.G., Christy A.G. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 054407.
213. *Arčon D., Jagličič Z., Zorko A. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 014438.
214. *Li S., Ji G., Lü L.* // J. Nanosci and Nanotechnol. 2009. V. 9. P. 1133.
215. *Шека Е.А., Попова Н.А., Попова В.А.* // Успехи физ. наук. 2018. V. 188. P. 720.
216. *Wang Y., Huang Y., Song Y. et al.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 220.
217. *Matte H.S.S.R., Subrahmanyam K.S., Rao C.N.R.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 9982.
218. *Sepioni M., Nair R.R., Rablen S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 207205.

219. Santos E., Ayuela A., Sánchez-Portal D. // *New J. Phys.* 2012. V. 14. P. 043022.
220. Lee H., Son Y.-W., Park N. et al. // *Phys. Rev. B.* V. 72. P. 174431.
221. Okada S., Oshiyama A. // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 87. P. 146803.
222. Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B. et al. // *Nature.* 2002. V. 420. P. 156.
223. Carlsson J.M., Scheffler M. // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 96. P. 046806.
224. Urita K., Suenaga K., Sugai T. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 94. P. 155502.
225. Scopel W.L., Paz W.S., Freitas J.C.C. // *Solid State Commun.* 2016. V. 250 P. 5.
226. Harigaya K., Enoki T. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 351. P. 128.
227. Shimizu T., Nakamura J., Tada K. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 023104.
228. Zhou Q., Fu Z., Wang C. et al. // *Physica E.* 2015. V. 73. P. 257.
229. Xie K., Jia Q., Zhang X. et al. // *Nanomaterials (Basel).* 2018. V. 2. P. 552.
230. Chen L., Ouyang Y., Wang Y. et al. // *Physica E.* 2010. V. 43. P. 593.
231. Boukhvalov D.W. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 15367.
232. Boukhvalov D.W. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 7150.
233. Wang M., Huang W., Chan-Park M.B., Li C.M. // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. P. 105702.
234. Tang T., Liu F., Liu Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 123104.
235. Tang T., Tang N., Zheng Y. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 8448.
236. Wang Y.F., Singh S.B., Limaye M.V. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 15439.
237. Diamantopoulou A., Glenis S., Zolnierkiwicz G. et al. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. P. 043906.
238. Ding D., Dai X., Wang C., Diao D. // *Carbon.* 2020. V. 163. P. 19.
239. Muchharla B., Narayanan T.N., Balakrishnan K. et al. // *2D Materials.* 2014. V. 1. P. 011008.
240. Haque A., Abdullah-Al-Mamun M., Taufique M.F.N. et al. // *IEEE Trans. Magnets.* 2018. V. 54. P. 1000209.
241. Swain A.K., Li D., Bahadur D. // *Carbon.* 2013. V. 57. P. 346.
242. Saha S.K., Baskey M., Majumdar D. // *Adv. Matter.* 2010. V. 22. P. 5531.
243. Ezawa M. // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 245415.
244. Кожбахтеев Е.М., Скориков В.М., Миленов Т.И., Кузнецова С.А. // *Журн. Неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 11. С. 1427.
245. Wang W.L., Yazyev O.V., Meng S., Kaxiras E. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 157201.
246. Fernández-Rossier J., Palacios J.J. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 177204.
247. Espinoza-Ortega T., Luk'yanchuk I.A., Rubo Y.G. // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. P. 205434.
248. Kabir M., Saha-Dasgupta T. // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. P. 035403.
249. Hu J., Li W., Hou Y. // *Trends in Chem.* 2020. V. 2. P. 163.
250. Kunstmann J., Özdoğan C., Quandt A., Fehske H. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 045414.
251. Zhou Y., Wang Z., Yang P. et al. // *Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 5531.
252. Červenka J., Katsnelson M.I., Flipse C.F.J. // *Nat. Phys.* 2009. V. 5. P. 8400.
253. Enoki T., Kobayashi Y. // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P. 3999.
254. Sun Y., Zheng Y., Pan H. et al. // *NPJ Quantum Mater.* 2017. V. 2. P. 5.
255. Sun Y., Pan H., Zheng Y. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 501. P. 144234.
256. Esquinazi P., Setzer A., Höhne R. et al. // *Phys. Rev. B.* V. 66. P. 0244429.
257. Murakami Y. // *Pure Appl. Chem.* 1996. V. 68. P. 1463.
258. Makarova T.L., Sundqvist B., Höhne R. et al. // *Nature.* 2001. V. 413. P. 718.
259. Makarova T.L. // *Carbon.* 2003. V. 41. P. 1573.
260. Sternfeld T., Hoffman R.E., Thilgen C. et al. // *JACS.* 2000. V. 122. P. 9038.
261. Korshak Y.V., Medvedeva T.V., Ovchinnikov A.A., Spector V.N. // *Nature.* 1987. V. 326. P. 370.
262. Kvyatkovskii O.E., Zakharova I.B. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2008. V. 16. P. 574.
263. Owens F.J., Iqbal Z., Belova L., Rao K.V. // *Phys. Rev. B.* V. 69. P. 033403.
264. Andriotis A., Menon M., Sheetz R.M., Chernozatonskii L. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. P. 026801.
265. Kim Y.H., Choi J., Chang K.J., Tormánek D. // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 125420.
266. Donath M., Nolting W. *Local-Moment Ferromagnets: Unique Properties for Modern Applications.* Springer, 2005. 332 p.
267. Dronskowski R., Landrum G.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 1560.
268. Mattis D.C. *The theory of magnetism made simple: an introduction to physical concepts and to some useful mathematical methods.* L.: World Scientific, 2006.
269. Маделунг О. *Физика твердого тела.* М.: Наука, 1980. 184 p.
270. Маделунг О. *Физика твердого тела. Локализованные состояния.* М.: Наука, 1985.
271. Vanderbilt D. *Berry Phases in Electronic Structure. Theory Electric Polarization, Orbital Magnetization and Topological Insulators.* Cambridge University Press, 2018.
272. Кондорский Е.И. *Зонная теория магнетизма.* М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. 136 с.
273. Гуденаф Д. *Магнетизм и химическая связь.* М.: Металлургия, 1968. 325 с.
274. Мория Т. *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами.* М.: Мир, 1988. 287 с.

275. *Martin M.R.* Electronic structure. Basic theory and practical methods. Cambridge University Press, 2004. 650 p.
276. *Sen S., Gupta K.S., Coey J.M.D.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 155115.
277. *Sen S., Gupta K.S.* // Modern Phys. Lett. A. 2017. V. 32. P. 1750217.
278. *Kuhlmann M., Lyre H., Wayne A.* Ontological aspects of quantum field theory. World Scientific Publishing Company, 2002. 376 p.
279. *Viloria M.G., Weick G., Wienmann D., Jalabert R.A.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 195417.
280. *Нагаев Э.Л.* Избр. тр. М.: Физматлит, 2004. 320 с.
281. *Nagaev E.L.* // Phys. Let. A. 1991. V. 155. P. 197.
282. *Нагаев Э.Л., Подельщиков А.И.* // Физика твердого тела. 1981. V. 23. P. 859.
283. *Булаевский Л.Н., Нагаев Э.Л., Хомский Д.И.* // ЖЭТФ. 1968. V. 54. P. 1562.
284. *Нагаев Э.Л.* Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 431 с.
285. *Борухович А.С., Трошин А.В.* Полупроводник и ферромагнетик монооксид европия в спинтронике. СПб.: Лань, 2017.
286. *Nagaev E.L.* // Aust. J. Phys. 1999. V. 52. P. 305.
287. *Sigmund E., Müller A.* Phase separation in cuprate superconductors. Springer, 1994. P. 118.
288. *Нагаев Э.Л.* // Успехи физ. наук. 1995. V. 165. P. 529.
289. *Dagotto E.* Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: the Physics of manganites and related compounds. Berlin: Springer, 2003. 459 p.
290. *Dhingra M., Gupta R., Annapoorni S.* // Cryst. Res. Technol. 2018. V. 53. P. 1700293.
291. *Wolf S.A., Treger D.* // IEEE Trans. Magnet. 2000. V. 36. P. 2748.
292. *Ziese M.* // Rep. Prog. Phys. 2002. V. 65. P. 143.
293. *Губин С.П., Иони Ю.В.* // РЭНСИТ. 2020. Т. 2. С. 353.