

УДК 621.315.592

# Магнитные свойства углеродных структур

## Обзор

© Т.Л. Макарова<sup>¶</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 21 октября 2003 г. Принят к печати 1 декабря 2003 г.)

Описаны магнитные свойства основных форм углерода: алмаза, графита, нанографита, нанотруб, фуллеренов. Свойства наноуглерода рассматриваются с точки зрения взаимосвязи структурного несовершенства и магнитного упорядочения. Приводятся экспериментальные результаты, описывающие высокотемпературный ферромагнетизм в углеродных структурах, а также некоторые теоретические модели, допускающие существование магнитного углерода.

### 1. Введение

К элементам Периодической таблицы, которые в твердотельном состоянии являются полупроводниками, традиционно в первую очередь относят кремний и германий. Не так часто попадает в этот список их ближайший сосед по подгруппе — углерод.

Слиток кремния или германия выглядит как серый кристалл с металлическим блеском. А можно ли сказать „слиток углерода“? Вещество, состоящее из углеродных атомов, может быть прозрачным, как алмаз, или серебристым, как графит, черным, как сажа, или желтым, как бездефектный кристалл фуллерита. Ни один из элементов не дает такого разнообразия электронной структуры, как углерод. Углерод с тетраэдрической пространственной структурой — диэлектрик. Плоскостная структура — полуметалл с незначительным перекрытием зон (около 30 мэВ) и низкой концентрацией носителей; его электропроводность измеряется в мОм вдоль слоя и в мОм перпендикулярно слоям.

Линейная форма углерода — полупроводник. Семейство сферической аллотропной модификации углерода — полупроводники с запрещенной зоной 1.3–2.5 эВ; полимеризованные структуры на их основе — также полупроводники с более узкой запрещенной зоной. Цилиндрические формы углерода могут быть полупроводниками или металлами в зависимости от их геометрической структуры („зигзаг–кресло“ и хиральность–ахиральность). Весь спектр значений электропроводности от нелегированного изолирующего алмаза до металлического графита заполнен сажей, черным углем, карбином, фуллеренами, однослойными и многослойными нанотрубками, углеродными нитями, графеновыми нановолокнами, структурами с экзотическими названиями: рыбы кости, папье-маше, пучки, пряжи, веревки, жгуты, рулоны, обручи, тороиды, конуса, рожки, луковицы, матрешки, гороховые стручки\* — и другими углерод-

ными модификациями под общим неточным названием „аморфный углерод“, характеризующимися различным соотношением  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных атомов. По-видимому, справедливо в целом рассматривать углерод как полупроводниковый элемент.

Появление данного обзора вызвано следующим обстоятельством. Недавно появился ряд сообщений о наблюдении ферромагнитного поведения в различных твердых телах на основе фуллеренов: полимеризованных под давлением [1–4] или под воздействием света [5,6], а также в гидридах фуллерена [7]. Мы убеждены, что это лишь одно из проявлений более общего явления: ферромагнитных свойств углерода. За последние три десятилетия появилось несколько теоретических расчетов, показывающих, что особенности электронной структуры углерода могут привести к развитию ферромагнитных или сверхпроводящих корреляций, сохраняющихся до высоких температур [8]. Этому имеются и экспериментальные подтверждения, скажем, на такой классической структуре, как графит [9].

Ферромагнетизм соединений, содержащих только  $p$ - и  $s$ -электроны, — очень быстро развивающаяся ветвь науки [10]. Синтезированные к настоящему времени ферромагнитные химические соединения, состоящие из легких элементов, имеют температуру Кюри не выше 36 К (до 65 К под давлением). Вместе с тем в литературе регулярно появляются сообщения о синтезе органических веществ, обладающих магнитным гистерезисом, который сохраняется до высоких температур, вплоть до 800 К [11]. Слабый ферромагнитный сигнал и невысокая воспроизводимость результатов вызывают естественный скептицизм и недоверие к углеродному происхождению эффекта, хотя каждая работа сопровождается анализом металлических примесей. Но слово „примеси“ — всего лишь ярлык, которым невозможно объяснить ни величины намагниченности, ни многочисленные зависимости магнитных свойств от степени аморфности материала, условий синтеза или последующего отжига.

platelet-type GNF, bundles, ropes, fibers, rolls, conical layer nanotubes (CLNT), nanohoops, toroids, nanocones, nanohorns (SWNH), onions, Russian matryoshka dolls, peapods.

<sup>¶</sup> E-mail: Tatiana.Makarova@physics.umu.se

\* В англоязычной литературе это: soot, carbon black, carbyne, fullerenes, single wall and multiple-wall nanotubes (SWNTs and MWNTs), graphite nanofibers and filaments (GNF), nanoribbons, herring-bone GNF,

Настоящий обзор представляет собой попытку собрать воедино работы по магнетизму углеродных структур. Они не подпадают под рубрику „молекулярный магнетизм“, так как ни в одном из случаев не определена структурная единица (молекула), ответственная за ферромагнетизм. По нашему мнению, в случае полимеризованного ромбоэдрического фуллерена структурной единицей является не сам кластер  $C_{60}$  и не элементарная ячейка ромбоэдрической структуры, а некая совокупность особым образом расположенных атомов углерода, создающаяся на пороге коллапса фуллеренового каркаса. Механизм возникновения ферромагнетизма в углеродных структурах пока не выяснен.

Обзор построен следующим образом: сначала кратко описаны магнитные свойства основных форм углерода: алмаза, графита, нанографита, нанотруб, фуллеренов. Свойства наноуглерода рассматриваются с точки зрения взаимосвязи структурного несовершенства и магнитного упорядочения. Далее приводятся многочисленные (1986–2003 гг.) экспериментальные результаты, описывающие высокотемпературный ферромагнетизм в углеродных структурах. Практически ни в одном случае нельзя говорить о чистом углероде: всегда имеет место загрязненность кислородом и водородом, иногда азотом. Это не критично с точки зрения существования  $\pi$ -электронного магнетизма, но может существенно повлиять на определение его механизма. Отдельно рассматривается вопрос о магнитных примесях как о возможном механизме запуска магнетизма углерода. Закономерности, встречающиеся в экспериментальных статьях, сведены воедино в конце обзора, что, хотелось бы надеяться, создаст основу для теоретических работ в этом направлении.

Во всем тексте, кроме специально оговоренных случаев, термин „ферромагнетизм“ употребляется *in sensu maiore*.

## 2. Магнитные свойства аллотропных модификаций углерода

Магнитные свойства углерода, как и все остальные свойства, определяются аллотропной модификацией. Если диамагнетизм молекул обычно оценивается по формуле Паскаля–Ланжевена из суммарного вклада отдельных компонентов с поправкой на химическую связь [12], то в случае углерода компонентами приходится признать сами химические связи. Диамагнетизм иона  $C^{4+}$  составляет  $-1.2 \cdot 10^{-8}$  ед. СГС/Г [13]. Магнитный момент молекул, которые образует углерод, определяется главным образом суммарным спиновым магнитным моментом электронов и противоположным по знаку ванфлековским членом, учитывающим примешивание к основному состоянию молекулы возбужденных энергетических уровней вследствие деформации электронной оболочки атома приложенным магнитным полем. Вклад поляризационного парамагнетизма ван Флека в магнитную вос-

приимчивость твердотельных фаз углерода в некоторых случаях становится весьма существенным [14,15].

### 2.1. Алмаз

Согласно формуле ван Флека [16], магнитная восприимчивость  $\chi$  алмаза складывается из двух диамагнитных вкладов: от электронов остова  $\chi_{core}$  и от валентных электронов  $\chi_v$ , а также парамагнитного члена  $\chi_{vv}$ , который обязан своим происхождением виртуальным магнитным дипольным переходам между валентной зоной и зоной проводимости:

$$\chi = \chi_{core} + \chi_v + \chi_{vv}. \quad (1)$$

Парамагнитный (ванфлековский) член пропорционален межзонному магнитному дипольному матричному элементу и чувствителен к симметрии химических связей; он равен нулю в случае сферического распределения электронов. Другой член, содержащий информацию о пространственном распределении электронов, — диамагнетизм валентных электронов. Этот член определяется положением заряда, распределенного на расстоянии валентного радиуса  $r$ , и изменяется с температурой обратно пропорционально квадрату длины этого расстояния. Из анализа температурной зависимости диамагнитной восприимчивости алмаза были определены парциальные вклады каждого члена в молярную восприимчивость;  $\chi_{core} = -0.3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль;  $\chi_v = -24.7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль,  $\chi_{vv} = -13.2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль [17]. Из величины  $\chi_v$  определено значение среднего диамагнитного валентного радиуса  $r_L = (\Sigma \langle r^2 \rangle)^{1/2} = 1.04 \text{ \AA}$ ; для сравнения, длина валентной связи в алмазе составляет  $1.548 \text{ \AA}$ . Суммарное значение молярной восприимчивости в предположении, что элементарная ячейка состоит из двух атомов:  $\chi = -11.8 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль; удельная восприимчивость при комнатной температуре около  $-0.5 \cdot 10^{-6}$  ед. СГС $\chi$ /г.

### 2.2. Графит

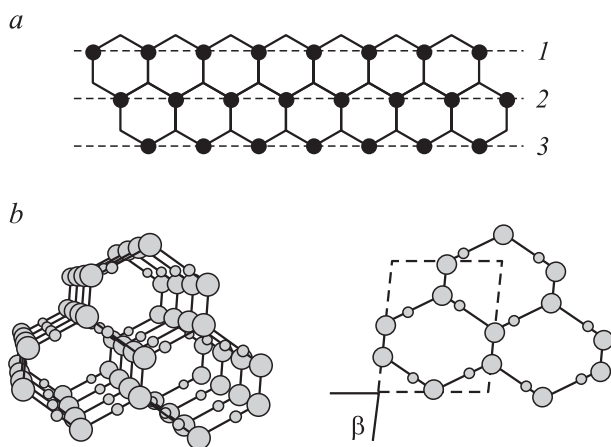
Магнитные свойства графита определяются главным образом круговыми токами, циркулирующими выше и ниже плоских графеновых слоев. Объемный графит — полуметалл с энергией Ферми 20 мэВ, причем уровень Ферми попадает в резкий минимум плотности состояний, поэтому парамагнетизм Паули  $\chi_P$  в идеальном графите должен отсутствовать. В реальном графите  $\chi_P \approx 10^{-8}$  ед. СГС $\chi$ /Г [18]. Член  $\chi_v$ , отвечающий за орбитальный вклад валентных электронов, большой и анизотропный. Теоретические рассуждения [19] показывают, что значение  $\chi_v$  обусловлено следующими особенностями зонной структуры: 1) очень малый энергетический зазор и 2) высокая плотность состояний вследствие очень слабой дисперсии энергетических зон в направлении  $k_z$ . Межзонные взаимодействия вносят большой вклад в  $\chi_{v\perp}$  и пренебрежимо малый вклад в  $\chi_{v\parallel}$ . Вклад электронов

остова  $\chi_{\text{core}}$  считается изотропным, поскольку спин-орбитальное взаимодействие очень мало.

Из-за делокализации электронов графит имеет самую большую диамагнитную восприимчивость после сверхпроводников: для поля, направленного вдоль оси  $c$ ,  $\chi_{\perp} = -(22-50) \cdot 10^{-6}$  ед. СГС $\chi$ /г. В подавляющем большинстве изданий указывается, что графит диамагнитен также в случае, когда вектор магнитного поля лежит в базальной плоскости; приводятся значения порядка  $\chi_{\parallel} = -0.5 \cdot 10^{-6}$  ед. СГС $\chi$ /г. Тщательные измерения показывают, что измеренные значения  $\chi_{\parallel}$  неизбежно содержат диамагнитный вклад от  $\chi_{\perp}$ , причем не столько от неточной юстировки образца, сколько от естественной гофрировки графеновых плоскостей даже в высокоориентированном графите. Таким образом, вполне возможно, что значение  $\chi_{\parallel}$  на несколько порядков меньше и даже противоположно по знаку [20]. Несколько групп наблюдали парамагнетизм  $\chi_{\parallel}$  графита при низких магнитных полях [15,21]. Электронный парамагнитный резонанс детектирует сложное поведение  $g$ -фактора в магнитном поле, указывающее на существование внутреннего поля в графите [22,23].

### 2.3. Промежуточная графитоалмазная структура

Существование углеродных структур, в которых реализуется упорядочение спинов и магнитное взаимодействие, было предсказано сорок лет назад [24–26]. Одна из моделей [27] приводит к идее ферромагнетизма в чистом углероде. Если в графеновом листе заменить некоторые углеродные атомы на трехвалентные, например В, N, Al (черные кружки на рис. 1), результирующий магнитный момент может быть очень высоким. Идея может быть реализована и в чисто углеродной структуре, если в качестве атомов различной валентности взять  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованные атомы углерода. Такая модель



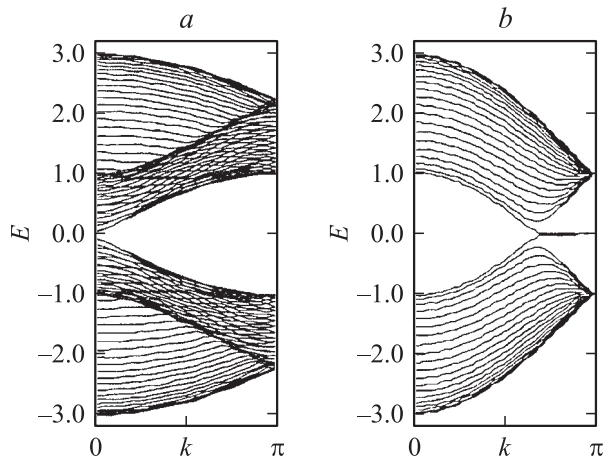
**Рис. 1.** Теоретические модели органических ферромагнетиков. *a* — сетка графита, в которой половина атомов заменена на трехвалентный элемент; *b* — промежуточная графит–алмазная структура [27].

уже не может быть планарной, поскольку тетраэдрально координированный углерод формирует трехмерную структуру. Требования валентности будут удовлетворены, если  $sp^3$ -атомы в нечетных линиях (рис. 1, линии 1, 3 и так далее) будут связаны с атомами нижележащих графитоподобных слоев, а атомы четных линий (2, 4, 6, ...) свяжутся с верхними. Расчет показывает, что такая промежуточная графитоалмазная структура (intermediate graphite–diamond, IGD), имеющая моноклинную ячейку группы  $P2/m$  с параметрами  $a = 3.99 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.08 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.59 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 82.1^\circ$ , стабильна и имеет спонтанный магнитный момент 230 ед. СГС/г. Значение получено для случая равного количества  $sp^2$ - и  $sp^3$ -атомов, что соответствует максимальной концентрации (50%) носителей неспаренных спинов, т.е.  $sp^2$ -гибридизованных атомов [28].

Создать структуру, в которой бы чередовались углеродные атомы различной гибридизации, технологически сложно. Используя высокие температуры и давления, можно получить неграфитизированный наноглерод со смесью  $sp^2/sp^3$ , к которому относятся наноалмазы, тетраэдрально связанный наноглерод, стекловидный углерод. Одна из разновидностей тетраэдрально связанного углерода — углеродная нанопена — отличается очень высокой концентрацией спинов, приводящей к парамагнитной восприимчивости порядка 0.01 от восприимчивости переходных металлов. Это находится в резком контрасте с остальными известными углеродными фазами [29].

### 2.4. Наноразмерный графит

Нанографит привлекает внимание как теоретиков, так и экспериментаторов уникальным поведением  $\pi$ -электронной системы, иным, нежели в молекулах или твердых телах. Электронная структура полностью определяется геометрией, в первую очередь формой края, шириной плоскостей, упаковкой плоскостей, наличием пор и дефектов кривизны. Сложная зонная структура приводит к появлению необычных оптических [30,31], магнитных, транспортных [32,33], термических [34] свойств, к особенностям в спектре коллективных возбуждений электронов [35]. Двумерные графитовые структуры не относятся к разряду воображаемых модельных объектов. Изображения графита, полученные на сканирующем электронном микроскопе, содержат набор периодических сверхструктур, обусловленных интерференцией волновых функций. Некоторые из них описываются как муаровые узоры, вызванные рассогласованием решеток внутренних и поверхностных областей, структурными напряжениями и разницей в процессах трехмерного туннелирования на нанометровой и атомной шкале. Показано, что в случае чешуек нанографита к упомянутым изображениям добавляются осцилляции большого периода, которые обусловлены электронами, имеющими зонную структуру двумерного графена [36].



**Рис. 2.** Зонная структура графитовых лент шириной 20 ячеек с краем „кресло“ (a) и „зигзаг“ (b) [40].

Электронные свойства графеновых плоскостей конечного размера коренным образом отличаются от свойств объемного графита. Для описания магнитной восприимчивости квазидвумерных графитов необходимо учитывать вклады диамагнетизма атомных остовов  $\chi_{\text{core}}$ , парамагнетизма Паули и диамагнетизма Ландау электронов проводимости  $\chi_P$  и  $\chi_L$ , орбитального диамагнетизма  $\chi_{\text{orb}}$ , парамагнетизма Кюри  $\chi_C$  и орбитальный парамагнитный ванфлековский вклад  $\chi_{\text{vv}}$ :

$$\chi_{\text{total}} = \chi_{\text{core}} + \chi_P + \chi_L + \chi_{\text{orb}} + \chi_C + \chi_{\text{vv}}. \quad (2)$$

Диамагнитная восприимчивость графеновых плоскостей конечного размера главным образом определяется концентрацией носителей тока, связанной со структурными дефектами. Основные параметры модели, в которой рассчитывается восприимчивость (размытие плотности состояний на уровне Ферми в результате рассеяния носителей тока на структурных дефектах, температура вырождения носителей тока), определяются этой концентрацией [37].

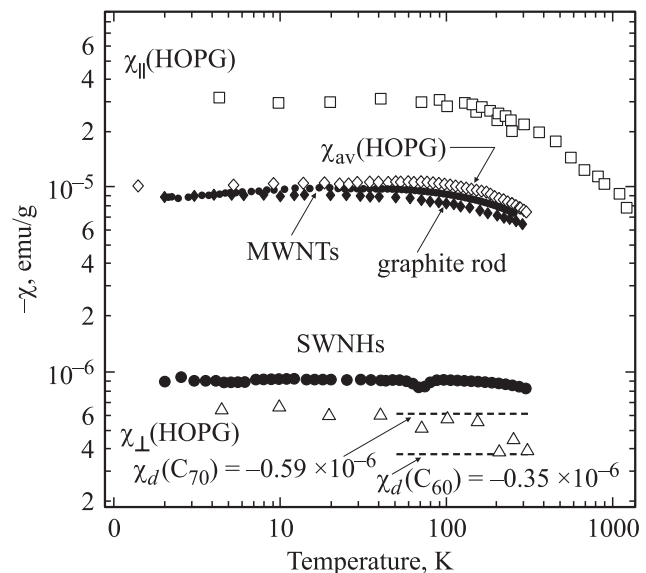
Если графит имеет ступенчатую поверхность, то на уровне Ферми появляются локализованные состояния [38], которые начинают играть ведущую роль в случае наноразмерного графита [39]. Ленты графита обладают необычно высокой плотностью состояний на уровне Ферми, которая ведет к парамагнетизму и при определенной укладке к антиферромагнетизму. Произвольную границу графеновой плоскости можно описать комбинацией двух типов краев: „кресло“ и „зигзаг“. Нанографитовая полоса характеризуется типом длинного края и числом ячеек  $N$ , укладываемых между краями. Полоски „зигзаг“ всегда металлические, а полоски „кресла“ только при  $N = 3m - 1$ , где  $m$  — целое. Отличительная черта зигзаг-полосок — появление резкого пика в плотности состояний, локализованных на уровне Ферми в той области, где соприкасаются  $\pi$ - и  $\pi^*$ -зоны двумерного графита [40]. Поскольку краевые

состояния создают пик плотности состояний на уровне Ферми, они вносят вклад в восприимчивость Паули, которая конкурирует с орбитальным диамагнетизмом. При высоких температурах отклик полос с зигзаг-краями остается диамагнитным. С понижением температуры он сменяется зависимостью магнитной восприимчивости от температуры  $T$  в виде  $\chi_C = C/T$ , где  $C$  — постоянная Кюри [41]. Такой ход зависимостей был обнаружен экспериментально на графитизированном наноалмазе [42] и на активированных углеродных волокнах; в последнем случае оборванные связи локализованы на 10-ангстремных микропорах [43].

Одной из специфических особенностей электронной структуры графита с зигзаг-краями является наличие плоских зон вблизи уровня Ферми (рис. 2). Рассмотрение эффектов электрон-электронных взаимодействий в рамках модели Хаббарда обнаруживает возможность спонтанного магнитного упорядочения в нанографите. В случае полосок типа „зигзаг“ возможна ферромагнитная структура, а появление магнитного упорядочения регулируется величиной искажения решетки, вызванного электрон-фононным взаимодействием [44].

## 2.5. Нанотрубки

Применимость модели [37], предложенной для квазидвумерных графитов, была как экспериментально, так и теоретически обоснована для описания многослойных углеродных нанотрубок [45]. Магнитные свойства однослойных нанотрубок в основном определяются поляризацией спинов и кольцевыми токами, которые окру-



**Рис. 3.** Экспериментальные значения магнитной восприимчивости высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) в продольном и поперечном направлениях, растертого (av) HOPG, угольного электрода (grafite rod), многослойных нанотрубок (MWNTs), однослойных нанорожков (SWNHs), фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [48].

жают нанотрубку, при поле, направленном вдоль ее оси [46]. Экспериментально измеренная диамагнитная восприимчивость многослойных нанотрубок близка к значению для разориентированного графита [47], надежных данных для однослойных нанотрубок пока нет вследствие неизбежного присутствия ферромагнитных частиц катализатора. Нанорожки, т. е. закрытые с одной стороны короткие однослойные нанотрубки, по магнитным свойствам близки к фуллеренам [48]. Рис. 3 [48] суммирует экспериментальные данные по магнитной восприимчивости высокоориентированного графита, разупорядоченного графита, графитовых стержней, многослойных нанотрубок, нанорожков и фуллеренов.

Теоретическое исследование обнаружило необычайно сильный парамагнетизм нанотруб, замкнутых в тороид, если радиус тороида принимает селективное „магическое“ значение [49].

## 2.6. Фуллерены

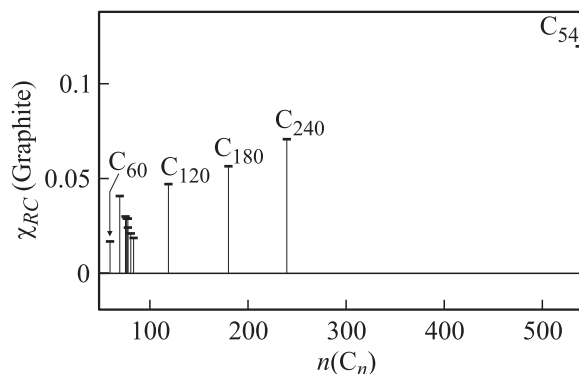
Фуллерены относятся к ароматическим соединениям [50], хотя термин „ароматичность“ выдвигает несколько требований, не всем из которых фуллерены отвечают в должной степени. За 15 лет до открытия фуллеренов был предложен термин „суперароматичность“ для описания диамагнитных токов вокруг гипотетической трехмерной молекулы, состоящей из атомов углерода и имеющей форму усеченного икосаэдра [51]. Один из основных индикаторов ароматичности — кольцевые токи. Круговые токи — это обычный отклик атома или молекулы на внешнее магнитное поле: петля тока образуется вокруг атомного ядра. Кольцевые токи — иной случай, поскольку петля захватывает несколько атомов. Циклическая делокализация электронов в ароматических соединениях оказывает прямое воздействие на магнитные свойства, изменяя диамагнитную восприимчивость: внешнее магнитное поле индуцирует диамагнитный кольцевой ток. Этот кольцевой ток порождает внутри ароматического кольца магнитное поле, направленное в сторону, противоположную внешнему магнитному полю. Вне ароматического кольца внешнее магнитное поле, напротив, усиливается. Поэтому значение диамагнитной восприимчивости у ароматических углеводородов выше, чем у других ненасыщенных соединений. Увеличение диамагнитной восприимчивости, вызванное кольцевыми токами, не изотропный эффект, а проявляется лишь тогда, когда плоскость кольца ориентирована перпендикулярно внешнему магнитному полю. Поэтому ароматичность можно распознать по анизотропии. Но в случае сферических структур, фуллеренов, этот критерий не работает.

В первой же статье, посвященной открытию фуллеренов, говорилось, что сфероидальные кластеры должны иметь необычные магнитные свойства. Однако расчеты методом Лондона показали, что добавка к магнитным свойствам за счет  $\pi$ -электронных круговых токов

необычно мала [52] и определяется относительной силой двух неэквивалентных связей молекулы. Если бы все связи были равны по величине, восприимчивость составила бы  $-0.21$  от восприимчивости бензола (поле приложено перпендикулярно шестичленному кольцу). Достаточно изменить относительные значения силы связей на 2 процента, чтобы восприимчивость поменяла знак.

В последующих работах те же авторы вернулись к вопросу об исчезающе малом вкладе  $\pi$ -электронных токов в магнитную восприимчивость фуллерена  $C_{60}$ . Отсутствие вклада  $\pi$ -электронной системы в диэлектрическую восприимчивость не оказалось индикатором отсутствия кольцевых токов [53]. Парамагнитные токи, протекающие в пентагональных кольцах фуллерена, близки по величине к токам в бензольном кольце. Однако парамагнитный вклад токов в пентагонах полностью компенсируется диамагнитным вкладом гексагонов [54]. Было показано, что парамагнитные токи в пятичленных кольцах порождаются интенсивным движением электронов вокруг двойных связей, примыкающих к вершинам пентагонов. Ток, протекающий в пятичленном кольце фуллерена, можно представить себе с помощью зубчатого колеса, которое крутят пять равномерно расположенных шестеренок. Паратропные токи вблизи плоскости пентагона возникают от совместных усилий этих пяти шестеренок, вращающихся в фазе [55]. Расчеты химического сдвига в центрах граней для серии фуллеренов  $C_{32}$ – $C_{180}$  подтвердили, что области ароматичности и антиароматичности в фуллеренах действительно связаны соответственно с гексагонами и пентагонами [56].

Раз гексагоны ответственны за диамагнитный вклад, а пентагоны за парамагнитный, то логично предположить, что с увеличением размера фуллерена, т. е. с возрастанием числа гексагонов при неизменном числе пентагонов, компенсирующий парамагнитный вклад будет уменьшаться. Значит, диамагнитная восприимчивость должна монотонно возрастать с размером кластера, в пределе приближаясь к диамагнетизму графита. Однако эта



**Рис. 4.** Расчетные значения магнитной восприимчивости, обусловленной круговыми токами, для фуллеренов с числом атомов  $n$ . Значения нормированы на восприимчивость бесконечной графеновой плоскости [57].

тенденция наблюдается лишь для гигантских фуллеренов, и ожидается, что восприимчивостью графита будет обладать фуллерен  $C_{5000}$  (рис. 4) [57]. Диамагнитная восприимчивость кластеров с числом атомов менее 100 меняется беспорядочно, что объясняют изменением характера связей в пентагонах и гексагонах от структуры к структуре [58]. Интересно, что электрическая поляризуемость увеличивается монотонно в ряду  $C_{60}$ – $C_{70}$ – $C_{84}$ , в то время как магнитная восприимчивость испытывает большой скачок при переходе от  $C_{60}$  к  $C_{70}$ , а потом уменьшается с увеличением размера фуллерена [59].

Добавление электронов к фуллерену значительно меняет магнитную восприимчивость: гексаанион  $C_{60}^{6-}$  обладает гораздо большим диамагнетизмом, чем нейтральная молекула, потому что токи в пятичленных кольцах становятся диамагнитными, и большой диамагнитный ток начинает преобладать во всей системе [52]. Поведение  $C_{70}$  противоположно. Нейтральный фуллерен  $C_{70}$  более диамагнитен, чем  $C_{60}$ , зато гексаанион имеет слабые магнитные свойства. Это объясняется тем, что в случае  $C_{60}$  дополнительные электроны локализуются в области пятичленных колец, а  $C_{70}$  имеет неэквивалентные пентагоны и гексагоны, и дополнительный заряд распределен неравномерно [60].

Эксперименты подтвердили как малую магнитную восприимчивость  $C_{60}$ , так и существенно большее значение для  $C_{70}$ , значения соответственно  $\chi = -0.35 \cdot 10^{-6}$  ед. СГС $_{\chi}$ /г и  $\chi = -0.59 \cdot 10^{-6}$  ед. СГС $_{\chi}$ /г [61,62]. Температурные зависимости магнитной восприимчивости обычно выражают суммой диамагнитного и парамагнитного членов, причем парамагнетизм относят на счет интеркалированного кислорода. На специально выращенных, никогда не соприкасавшихся с кислородом, монокристаллах парамагнитный вклад отсутствует [63]. Вместе с тем имеются свидетельства того, что парамагнетизм связан не только с кислородом, но и с собственными дефектами, например ионами  $C_{60}^-$ . В точке ориентационного фазового перехода наблюдается скачок восприимчивости, который объясняют изменением формы молекулы, вызванным межмолекулярным коллективным взаимодействием. Сообщалось также, что измерения с высоким разрешением намагниченности порошков  $C_{60}$  и  $C_{70}$  выявляют дополнительные фазовые переходы, интерпретированные как переход в состояние магнитного стекла [64].

## 2.7. Магнитные соединения на основе фуллеренов

Несмотря на чрезвычайно малый магнетизм исходного состояния, замкнутые углеродные кластеры стали родоначальниками нового класса магнитных материалов [65]. Интеркаляция щелочных металлов ( $A$ ) в стехиометрии  $A_3C_{60}$  ведет к сверхпроводимости, причем критическая температура возрастает с увеличением радиуса иона и постоянной решетки. Антиферромагнитные

интеркаляционные соединения фуллеренов обладают самой высокой температурой Нееля (76 К) для молекулярных структур без магнитных атомов. Любопытно, что интеркаляция нейтральной молекулы аммиака в  $K_3C_{60}$  меняет кристаллическую структуру с гранецентрической кубической на орторомбическую, при этом сверхпроводящее основное состояние сменяется антиферромагнитным [66]. Этот и многие другие экспериментальные факты говорят о том, что существует сильная корреляция между ориентацией ближайших соседей  $C_{60}$  и межмолекулярными магнитными обменными взаимодействиями.

Соединение TDAE- $C_{60}$  оказалось второй в истории магнитной молекулой, состоящей только из легких атомов, и первым веществом, продемонстрировавшим, что  $\pi$ -электронный ферромагнетизм при достаточно высоких температурах (16 К) реален [67]. TDAE- $C_{60}$  — магнитный материал донорно-акцепторного типа. Ион-радикал образуется вследствие переноса заряда с  $\pi$ -орбиталей донорной молекулы. Экспериментальные факты указывают на то, что сам тетраakis(диметиламино)этилен  $C_2N_4(CH_3)_8$  не столь существен для возникновения ферромагнетизма. Замена TDAE на другой сильный донор, кобальтоцен, приводит к сходному ферромагнетизму ниже 19 К [68], а замена  $C_{60}$  на  $C_{70}$  не дает ферромагнитного соединения.

Существуют две модификации: ферромагнитная  $\alpha$ -TDAE- $C_{60}$  и парамагнитная  $\alpha'$ -TDAE- $C_{60}$ , причем  $\alpha'$ -фаза преобразуется в  $\alpha$ -фазу после отжига при температурах 300–370 К. Отжиг меняет взаимную ориентацию ближайших молекул  $C_{60}$ , которая играет решающую роль в возникновении магнитного порядка [69]. Максимальное значение намагниченности насыщения в высококачественных кристаллах достигает 6 ед. СГС · Гс/г, что соответствует  $\sim 1 \mu_B/C_{60}$ . Изолирующие электрические свойства кристаллов и отсутствие низкочастотного поглощения исключает любые модели, основанные на зонном магнетизме. Методом ферромагнитного резонанса были исключены суперпарамагнетизм и спиновое стекло. Совокупность экспериментальных данных говорит в пользу изотропного или почти изотропного ферромагнетизма Гейзенберга [70].

## 3. Структурное несовершенство и магнитное упрядочение

Объемный графит, обладающий идеальной структурой, — диамагнетик, магнитная восприимчивость которого уступает только сверхпроводникам. Графит, содержащий определенного рода дефекты, способен к самопроизвольному намагничиванию. Причиной этого являются не столько атомы углерода, сколько структура „пчелиные соты“. Определенные дефекты такой структуры приводят к появлению резкого асимметричного пика на уровне Ферми. Для возникновения ферромагнетизма в системе коллективизированных электронов необходимо, чтобы плотность состояний на уровне Ферми

была достаточно велика, и данная особенность зонной структуры дает основания обсуждать возможность реализации зонного магнетизма в органическом материале. Рассуждения отталкиваются от модели Хаббарда, как от простейшей возможной для рассмотрения зонного магнетизма в  $\pi$ -электронной системе, со стандартными параметрами: электронные переходы между узлами характеризуются кинетической энергией  $t$ , взаимодействие между электронами — кулоновской энергией  $U$ , среднее число электронов на одном узле — электронной концентрацией  $n$ . Что достоверно известно, так это то, что механизмов упорядочения не так много. Графит может стать магнитным вследствие ферромагнетизма Либа [71], разновидности антиферромагнетизма двухподрешеточной системы при дисбалансе узлов в подрешетках; другая возможность — ферромагнетизм плоских зон по механизму Милке–Тасаки [72].

Если зонная структура содержит плоскую зону на уровне Ферми, то на данное значение энергии приходится бесконечное число состояний, а такая ситуация благоприятна для возникновения зонного ферромагнетизма. Если плоская зона наполовину заполнена, то отталкивающее электрон–электронное взаимодействие приводит к полностью спин-поляризованному основному состоянию [72]. Наличие плоских зон само по себе не гарантирует ферромагнетизм, и плоская зона в этих моделях должна удовлетворять некоторым специальным условиям (условие связности [72]). Если условие связности выполнено, то соседние локализованные орбитали перекрываются, а спины выстраиваются в соответствии с принципом Паули. В двухподрешеточных системах действует теорема Либа [71], согласно которой влияние короткодействующих электрон–электронных отталкиваний приводит к тому, что основное состояние наполовину заполненной системы, имеющей плоские зоны, становится ферромагнитным с полным спином  $S = N(n_a - n_b)/2$ , где  $N$  — полное число элементарных ячеек;  $n_a$ ,  $n_b$  — число позиций в подрешетках  $A$  и  $B$  двухподрешеточной структуры. Тем не менее до сих пор нет достоверных сведений о том, возникает ли ферромагнетизм плоских зон в реальных системах. Ферромагнетизм плоских зон часто обсуждается в одном контексте с органическим магнетизмом, потому что именно органические вещества способны создавать нужную зонную картину, что далее будет проиллюстрировано рассмотрением различного типа дефектов в графите.

### 3.1. Пористый графит

Можно условно выделить три вида дефектов графита: пористость, края плоскостей и так называемые топологические дефекты. „Пчелиные соты“, т.е. идеальная бесконечная, бездефектная сеть шестиугольников, составленных атомами легких элементов, имеют зонную структуру полуметалла. Та же плоскость, но пористая, испещренная шестиугольными дырками, в зависимости

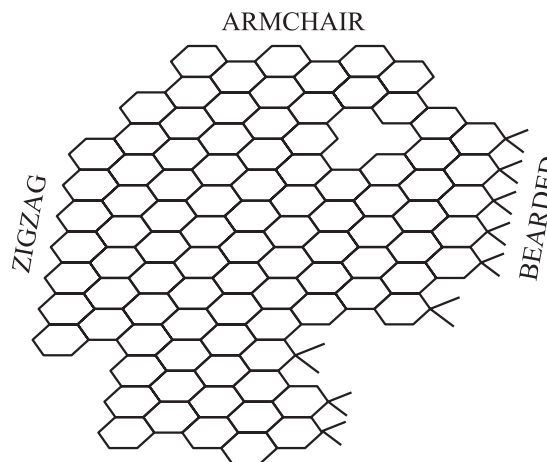
от их размера и расположения, становится полупроводником, полуметаллом или металлом, причем в электронной структуре систематически появляются плоские зоны [73]. Основываясь на теореме Либа, авторы предсказывают появление органического ферромагнетизма в „сверхпчелиной“ двухподрешеточной структуре. Иная модель пористого графита, рассматривающая упорядоченную структуру краев плоскостей, также выявляет наличие плоских зон в электронной структуре [74]. Зонная картина пористого графита определяется не столько формой пор, сколько симметрией, и в некоторых случаях энергетическая щель является периодической функцией расстояния между порами. Теоретически показано, что зонная структура пористого графита допускает разделение заряда и спина [75].

### 3.2. Кривизна графеновой плоскости

Магнитные свойства объемного графита могут быть существенно изменены реакцией Стоун–Уэльса [76]: поворот двух соседних углеродных связей на угол  $\pi/2$  превращает 4 гексагона в 2 пентагона и 2 гексагона. При этом в зонной структуре появляются плоские зоны. Изменение кривизны вследствие появления гексагонов и пентагонов вместо гексагонов называют топологическими дефектами, или дефектами Стоун–Уэльса, или 5/7 дефектами. Периодическая система таких дефектов полностью меняет зонную структуру графита, на одном из направлений образуется бездисперсионная зона, а пик плотности состояний, обусловленный дефектами, находится вблизи уровня Ферми [77].

### 3.3. Края плоскостей

Ограниченные графитовые структуры (рис. 5) имеют специфические краевые состояния. При обсуждении электронной структуры микрографита рассматриваются два вида краев графеновой плоскости: фенантреновый,

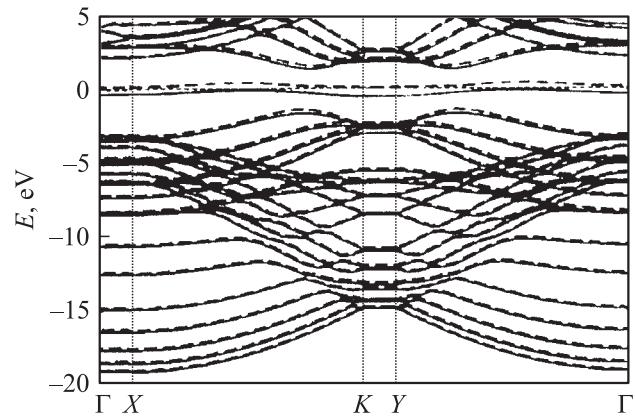


**Рис. 5.** Графен конечного размера. Показаны „зигзаг“-край (аценовый), „кресло“-край (фенантреновый) и „бородатый“ (bearded) край (клеиновский).

или „кресло“, и аценовый, или „зигзаг“. Валентно ненасыщенные связи на границах графеновых чешуек заполняются стабилизирующими элементами; в теоретических рассуждениях используются атомы водорода. Обычно предполагается, что зигзаг-край стабилизирован одним атомом водорода. „Борода“, или клейновский край, отличается от „зигзага“ тем, что каждый краевой атом углерода связан с двумя атомами водорода [78]. Существует резкое различие между электронными состояниями в зависимости от формы края. Узкие и длинные графеновые ленты с зигзаг-краями характеризуются острым пиком плотности состояний при энергии Ферми, который отсутствует в объемном графите. Соответствующие энергетические зоны почти не имеют дисперсии на уровне Ферми. Волновые функции главным образом локализованы на зигзаг-крае. Применяв модель Хаббарда в приближении среднего поля, Фудзита [40] предположил, что  $\pi$ -электроны на зигзаг-крае могут создавать ферромагнитную систему спинов. Локализованные состояния не появляются в графитовых структурах, имеющих кресло-край. Периметр графена произвольной формы можно описать как смесь зигзаг- и кресло-краев. Краевые состояния, которыми нельзя пренебречь, возникают даже в графеновых плоскостях со слабо развитой зигзаг-структурой: трех-четырёх зубцов достаточно для заметных изменений в электронной структуре [79].

Если оба края ленты являются зигзаг-краями, или клейновскими краями, то полный спиновый момент графеновой ленты нулевой, поскольку  $\pi$ -электронная система создает двухподрешеточную структуру с одинаковым числом позиций в подрешетках. Упрощенно можно сказать, что локальные магнитные моменты на краях взаимодействуют антиферромагнитно. Режим спиновой волны такого магнитного состояния исследован в приближении случайных фаз в рамках модели Хаббарда. Учет спиновой поляризации в эффективной модели Гейзенберга приводит к образованию щели, но анализ показывает, что щель мала, и тенденция к ферромагнитным корреляциям на краях сильна [80]. Постановка мёбиусовских граничных условий для графеновой ленты с зигзаг-краями разрушает двухподрешеточную систему и подавляет спиновую поляризацию, что ведет к появлению магнитной доменной стенки. Ширина магнитного домена определяется кулоновским взаимодействием и убывает с увеличением отношения  $U/t$  [81].

Захват водорода на оборванные связи по периметру нанографита может индуцировать конечную намагниченность. Теоретическое исследование графеновой ленты, в которой каждый углерод связан с 2 атомами водорода на одном краю (клеинский край) и с одиночным атомом водорода на другом краю (зигзаг-край), показало, что структура имеет конечный полный магнитный момент: образуется двойная решетка с различным числом позиций в каждой подрешетке. Двухподрешеточная система стабильна и имеет спин-поляризованную плоскую зону. Магнетизм, полученный из LSDA-вычислений, интерпретируется как появление ферромагнетизма в моде-



**Рис. 6.** Электронная зонная структура гидрогенизированной ленты графита. Сплошные и пунктирные линии представляют собой дисперсионные кривые для электронов со спином, направленным соответственно вверх и вниз. На уровне Ферми имеется полностью спин-поляризованная бездисперсионная зона [82].

ли Хаббарда с плоскими зонами (рис. 6) [82]. Такой же механизм работает в случае гиперграфитов, т.е. структур с краями, на которых появляются полностью вырожденные состояния [83].

### 3.4. Упаковка плоскостей

Необычный магнетизм предсказывался теоретически и наблюдался экспериментально в нанокристаллах углеродного материала, представляющих собой стопку графеновых слоев. Имеется существенная разница в магнитном поведении нанографитовых систем в зависимости от порядка чередования графеновых плоскостей. В модели Хаббарда [84,85] была рассмотрена простейшая упаковка  $A-A$ , в которой положения атомов углерода одинаковы для всех слоев, и упаковка  $A-B$ , где каждый следующий слой сдвинут на половину величины ячейки, и в результате слои чередуются, как в гексагональном графите. Рассматривался случай, когда число атомных позиций и число электронов одинаково для всех графеновых плоскостей. Прыжковый матричный элемент между слоями выше в случае последовательности  $A-B$ , что приводит к конечной намагниченности структуры. Для идеальной  $A-B$  упаковки [84], а также для структуры с меньшими межплоскостными расстояниями за счет небольшого смещения слоев  $B$  относительно  $A$  [85] найдено антиферромагнитное решение. Упаковка  $A-B$  свойственна наиболее часто встречающейся в природе гексагональной модификации графита и, по-видимому, присуща нанографитовым системам, поскольку эксперимент обнаруживает нетривиальные магнитные свойства (состояние спинового стекла [86,87], изменение линии ЭПР при адсорбции газов [88]).



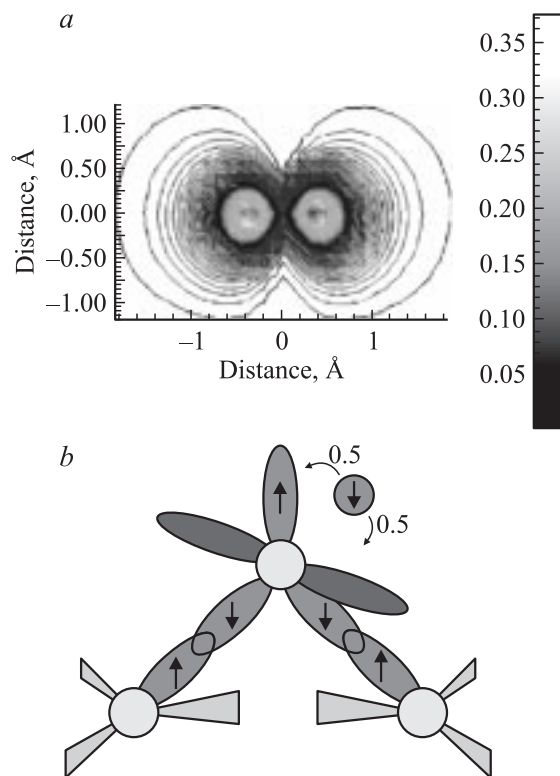
### 3.5. Открытая электронная оболочка

Модель замкнутой электронной оболочки не может объяснить такой экспериментальный факт, как уменьшение магнитного момента при уменьшении межплоскостных расстояний, вызванных адсорбцией молекул воды [89]. Были проведены вычисления для систем с открытой электронной оболочкой в изолированном слое графита [90–92]. Открытая электронная оболочка может быть создана либо изменением геометрии, либо присоединением активных боковых групп, которые снабжают графит электронами или дырками. Моделируя эффективным потенциалом заряд, поступивший от боковых функциональных групп, авторы показали, что абсолютные значения полного магнитного момента графита с открытой электронной оболочкой убывают с уменьшением межплоскостного расстояния, что полностью согласуется с экспериментом. Ферромагнетизм стабилен в областях с высоким межслойным прыжковым взаимодействием и сильным кулоновским отталкиванием электронов на узлах решетки.

### 3.6. Дефект углеродный атом–углеродная вакансия

Расчеты из первых принципов энергии адсорбции и диффузии адатомов углерода на графеновой плоскости показали, что дефекты типа „углеродная вакансия–углеродный адатом“ обладают высокой мобильностью и магнетизмом [93]. В равновесном положении адатом углерода образует мостик между двумя атомами углерода, принадлежащими поверхности (рис. 7). Вычисления методом функционала плотности показывают, что такой атом будет иметь магнитный момент  $0.45\mu_B$ . Магнетизм адатома объясняется из следующих соображений: атомы подложки и адатом находятся в различных гибридизациях. Поверхностные атомы переходят в  $sp^3$ -гибридизацию, а адсорбированный атом остается в  $sp^2$ -состоянии. Электроны адатома распределяются следующим образом: два электрона участвуют в ковалентной связи с атомами графеновой плоскости, один из оставшихся образует оборванную  $sp^2$ -связь, второй распределяется между  $sp^2$ -связью и  $p_z$ -орбиталью. Эта  $p_z$ -орбиталь по симметрии ортогональна поверхностным  $\pi$ -орбиталям и не может образовывать зону, оставаясь локализованной и, следовательно, спин-поляризованной. Оборванная  $sp^2$ -связь, по-видимому, будет частично спин-поляризована, но этот эффект пренебрежимо мал.

Атом углерода диффундирует в основном по плоскости (барьер для диффузии сквозь плоскости в 4 раза выше), и при движении магнитный момент затухает примерно через четверть пути. Почему исчезает магнетизм? В переходной точке на пути диффузии атом имеет только одну связь с поверхностью, и гибридизация меняется на  $sp$ . Таким образом появляются 2 свободные  $p$ -орбитали, на которые переходит лишний электрон, и они могут выровняться с  $\pi$ -орбиталями поверхности,



**Рис. 7.** *a* — спиновая плотность в плоскости, проходящей через находящийся в равновесном состоянии адатом и перпендикулярной к поверхности графита; *b* — схема расположения орбиталей в плоскости, проходящей через адатом и два атома поверхности. Рисунок представляет собой проекцию, и  $p$ -орбиталь, показанная кружком темно-серого цвета, в действительности перпендикулярна его плоскости [93].

формируя зоны. Спиновая плотность становится делокализованной, и магнетизм исчезает, вновь появляясь, когда атом подходит к следующему устойчивому состоянию. Атомы диффундируют, следовательно, как немагнитные частицы, становясь магнитными в равновесных позициях. Высокая подвижность приводит к частым столкновениям адатомов и их аннигиляции при рекомбинации. Однако следует ожидать пиннинг и объединение адатомов в кластеры, обладающие остаточным магнетизмом даже при высоких температурах. Из разницы между энергиями парамагнитного ( $S = 0$ ) и ферромагнитного состояний авторы оценивают температуру Кюри такой структуры как 100–200 К.

### 3.7. Структуры с элементами первого ряда

Способность создавать плоские зоны — свойство не атомов углерода, а свойство плоскостей, состоящих из гексагонально связанных друг с другом атомов и имеющих зигзаг-края или зигзаг-границы между химически различными элементами. Возникновение магнитного упорядочения обусловлено краевыми или граничными состояниями, которые характерны для трубчатых струк-

тур и для гексагонально связанных структур. Гетеронанотрубы и гетероплоскости, состоящие из бора и азота, так же, как и углерод, являются наноразмерными ферромагнитами [94]. Для реализации ферро- или ферримагнитного состояния достаточно двух факторов: зигзаг-граница между химически различными элементами и дисбаланс между числом атомов углерода в каждой подрешетке. Вычисления из первых принципов электронной структуры плоскостей, состоящих из гексагонально связанных атомов B, N, C, показали, что основное состояние плоскостей BNC определенной стехиометрии ферромагнитно. Для двух типов решеток были найдены магнитные и немагнитные решения, причем в обоих случаях ферромагнитное основное состояние оказалось ниже по энергии. По мере легирования ферромагнитные корреляции ослабевают, однако вычисления методом LSDA количественно показывают достаточную устойчивость ферромагнитного решения относительно легирования. Переход от ферромагнитного к немагнитным состояниям происходит при концентрациях 0.02 и 0.05 электронов на элементарную ячейку для двух различных типов решеток [95].

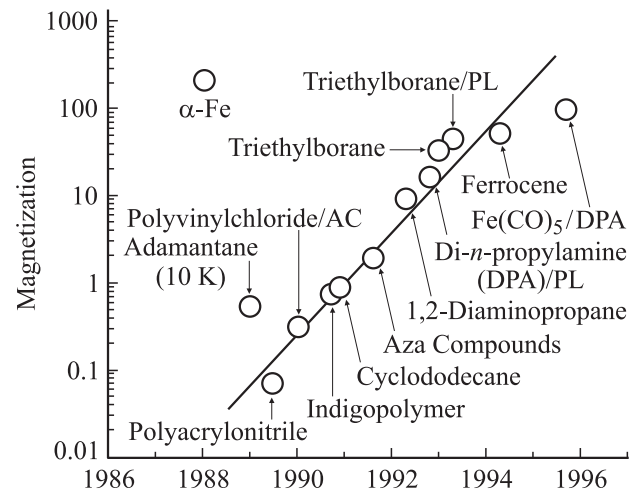
### 3.8. Открытые нанотрубки

Многие рассуждения, касающиеся краев графита, применимы к нанотрубкам. Электронная структура нанотруб конечной длины предполагает возможность магнитного упорядочения, которое сильно зависит от радиуса и длины нанотрубок [96]. Из анализа энергетических уровней и спиновых плотностей следует, что природа магнитного упорядочения связана с краевыми состояниями. Эффективные спины на зигзаг-крае нанотрубок обладают почти свободной подвижностью [97]. На концах нанотрубки возникает спиновая поляризация, и нанотрубку можно использовать как инжектор спинов [94]. Расчеты [98] показывают, что в случае (8, 0) и (10, 0) нанотрубок ферромагнитное упорядочение на 71 и 49 мэВ энергетически предпочтительней антиферромагнитного, т.е. они должны быть наноразмерными магнитами при комнатной температуре. Магнитный момент на оборванную связь в (8, 0) нанотрубке составляет  $1.25\mu_B$ . Появление магнитных нестабильностей также предсказывается в нанотрубках с периодической пористой структурой [99].

## 4. Экспериментальные данные по высокотемпературному магнетизму углеродных структур

### 4.1. Неидентифицированные ферромагнитные органические соединения

За последние 20 лет было опубликовано большое число экспериментальных работ, сообщающих об углеродных структурах, которые проявляют ферромагнитное поведение при комнатной температуре. В обзорной статье [100] говорится, что „из всех магнитных материалов



**Рис. 8.** Значения намагниченности магнитного углерода, полученного из различного исходного материала в Национальном институте материаловедения и химических реакций (Япония). Для сравнения приведены данные для железа и железосодержащего углерода [100].

наиболее перспективным является углерод, поскольку он демонстрирует спонтанную намагниченность при комнатной температуре, магнитный углерод легко производить, он физически и химически стабилен и легко поддается обработке“. Пиролитический углерод, приготовленный при относительно невысоких температурах, 900–1500 К, имеет высокоориентированную структуру и содержит большое количество неспаренных спинов в графитовом каркасе, которые вступают во взаимодействие [101]. Материал представляет собой трехмерную структуру, состоящую из примерно одинакового количества  $sp^2$ - и  $sp^3$ -углеродных атомов. На рис. 8 [100] показано, какие значения намагниченности при комнатной температуре были получены при пиролизе различных веществ. Для сравнения приведены значения для  $\alpha$ -Fe, а также для магнитного углерода, синтезированного из железосодержащих органических веществ.

Анализируя публикации, сообщающие о синтезе высокотемпературных ферромагнетиков, не содержащих металлических атомов, можно назвать пять основных типов структур: 1) цепочки взаимодействующих радикалов; 2) углеродные структуры, содержащие трехвалентные элементы, например, P, N, B; 3) структуры, представляющие собой совокупность  $sp^2$ - и  $sp^3$ -координированных атомов углерода; 4) графит и нанографит; 5) фуллерены. Рассмотрим несколько соединений, которые относятся к первым трем из упомянутых типов структур. Более полный перечень статей и патентов можно найти в обзоре [11].

Цепочка взаимодействующих радикалов была осуществлена полимеризацией кристалла полидиацетилена ВІРО (рис. 9, а) [102,103]. Поли-ВІРО обладал спонтанной намагниченностью  $M = 0.02$  ед. СГС · Гс/г, пропадающей при температуре 420–460 К. Разделение фаз с

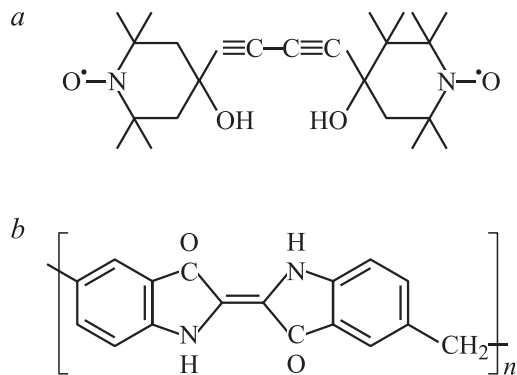


Рис. 9. *a* — мономер VIPO; *b* — звено полимера индиго.

помощью постоянного магнита позволило выделить частицы анизотропного вещества, обладающие в несколько раз большей намагниченностью. Повторяя результат, другая группа получила более высокую намагниченность [104,105]; при разделении фаз был получен результат 0.5 ед. СГС · Гс/г, однако никаких отличий в структурных элементах и химических свойствах детектировать не удалось. Отсутствие примесей переходных металлов гарантировалось с точностью до  $10^{-5}$  мас.% результатами ИСП (индуктивно связанная плазменная эмиссионная спектроскопия).

Линейный полимер на основе индиго (рис. 9, *b*) притягивается к магниту до температуры  $200^\circ\text{C}$  [106]. При содержании примесей железа 26–28 ppm\*, кобальта и никеля  $< 1$  ppm вещество имеет намагниченность насыщения, остаточную намагниченность и коэрцитивную силу соответственно  $M_s = 0.7$  ед. СГС · Гс/г;  $M_r = 0.08$  ед. СГС · Гс/г;  $H_c = 120$  Э. Если предположить, что эффект примесный, а органика немагнитна, то для получения такой намагниченности следует ввести 3200 ppm Fe. Инфракрасные спектры показывают основные черты индиго, но в них появляются дополнительные линии, свойственные неупорядоченным структурам с водородными связями. Спектр ЭПР содержит узкую линию парамагнитного поглощения с параметрами  $g = 2.0048$  и  $\Delta H_{pp} = 7$  Гс, а также широкую полосу в области высокоспиновых состояний.

В результате реакции *s*-триаминобензола с йодом был получен черный нерастворимый полимер с ферромагнитными свойствами, сохраняющимися до температуры  $700$  К, но не восстанавливающимися при охлаждении вследствие термического разложения образца [107]. Триарилметановая смола — диамагнетик, но в результате синтеза этого вещества в магнитном поле получается ферромагнетик, по всей видимости, за счет радикалов, образующихся при дегидрогенизации [108].

Трехмерная структура PIPO-рап была реализована пиролизическим разложением полиакрилонитрила [109]. Материал отличался необычно высокой концентрацией спинов ( $10^{23}$  см $^{-3}$ ), различные образцы имели на-

магничность насыщения 6–15 ед. СГС · Гс/г, а сепарированная магнитная фаза обладала гораздо большей кристалличностью, чем немагнитная. Анализ примесями методами LAMMA (лазерная масс-спектрометрия), SIMS (масс-спектрометрия вторичных ионов), EES (электронно-эмиссионная спектроскопия) показал отсутствие корреляций между содержанием примесей и намагниченностью. Основными примесями в ферромагнитном углероде выступают азот и кислород: 2.3 и 4.7 ат%.

Магнитные свойства пиролизического углерода представляют особый интерес. Пиролиз органических веществ при относительно низких температурах  $600$ – $1300^\circ\text{C}$  дает высокоориентированный графитоподобный материал, содержащий большое количество неспаренных спинов. В некоторых случаях наблюдалось обменное взаимодействие между спинами.

Адамантан известен способностью легко графитизироваться. Проведя пиролиз адамантана в атмосфере аргона при  $1000^\circ\text{C}$ , можно получить вещество, обладающее отчетливым ферромагнитным гистерезисом. Параметры  $M_s = 0.5$  ед. СГС · Гс/г;  $M_r = 0.35$  ед. СГС · Гс/г;  $H_c = 600$  Э относятся к измерениям при  $10$  К, однако при  $400$  К значения намагниченности составляют примерно  $1/3$  от вышеприведенных [110]. Концентрация спинов по данным ЭПР составляет  $10^{21}$  спин/г при комнатной температуре при концентрации примесей переходных металлов не выше 25 ppm. Ферромагнитный углерод на основе адамантана был воспроизводимо получен несколькими группами, но еще раз подтвердил общее правило для неопознанных ферромагнитных соединений: если готовить 2 образца при идентичных условиях, то один получится ферромагнитным, а второй нет [111]. Изучение структуры показало: в образцах, обладающих нелинейной намагниченностью, соблюдаются два условия: высокоориентированная структура материала и высокая концентрация неспаренных электронов. Дифракционная картина содержит пики при  $2\theta = 9, 17.5$  и  $25.5^\circ$ , что соответствует межплоскостному расстоянию  $3.49$  Å [112].

Пиролизом при  $1000^\circ\text{C}$  были получены магнитные структуры и из других исходных материалов: поливинилхлорида, феноловых смол, пирен-бензальдегидного полимера [113]. Сильными магнитными свойствами ( $M_s = 1.07$  ед. СГС · Гс/г;  $M_r = 0.21$  ед. СГС · Гс/г;  $H_c = 163$  Э при  $4$  К) обладал пиролизический углерод, приготовленный из циклодекана нагревом до  $950^\circ\text{C}$  [114]. Значения намагниченности можно трактовать двояко: либо 0.2% углеродных атомов имеют неспаренные взаимодействующие спины, либо материал содержит 4800 ppm железа, при этом ИСП и рентгеновское характеристическое излучение показывают не более 50 ppm железа при отсутствии детектируемого количества других металлов. При комнатной температуре указанные значения составляли 80% от исходных, материал полностью терял магнитные свойства при хранении на воздухе около 1 месяца. Спектры ЭПР данного

\* 1 ppm(part per million) =  $1 \cdot 10^{-6}$ . (Прим. ред.).

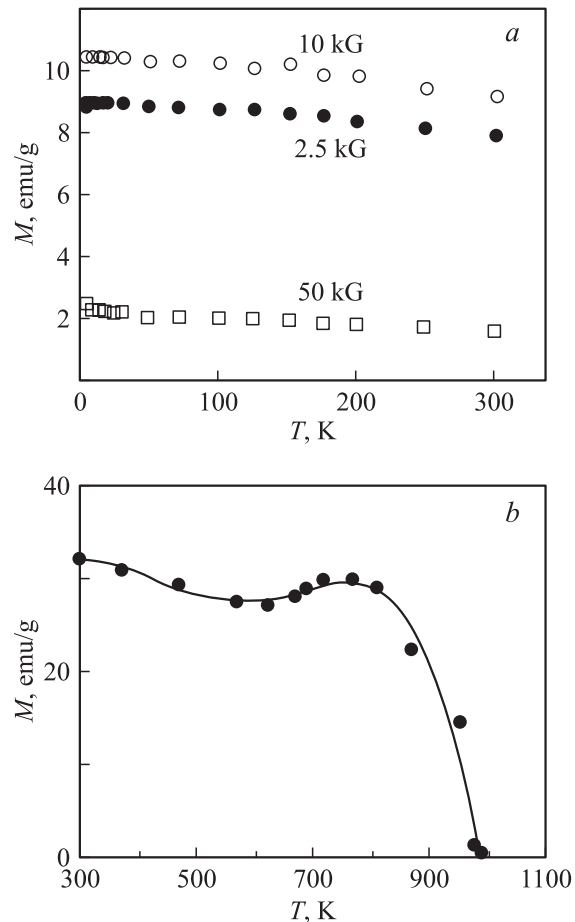
материала типичны для углеродных магнитных структур: широкая линия, расположенная приблизительно на 2940 Гс, и узкая линия с  $g = 2.0014$  и  $\Delta H_{pp} = 6.3$  Гс. Относительный вклад парамагнитного сигнала растет с понижением температуры, интенсивность широкого сигнала ЭПР почти прямо пропорционально связана с величиной намагниченности насыщения.

Хорошие результаты дает пиролиз азотосодержащих соединений. У них заметен очень сильный изомерный эффект: более сильные магниты получаются из разветвленных исходных компонентов, иными словами, геометрическое расположение радикалов важно для получения упорядоченной спиновой структуры. Ферромагнитные макромолекулы  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CN}-)_n$  были получены при пиролизе полиакрилонитрила [115]. Магнитные свойства веществ, полученных разложением смеси фенилдиамина и меламина, очень чувствительны к температуре процесса: наилучшие результаты, полученные при 600°C, таковы:  $M_s = 0.624$  ед. СГС · Гс/г,  $M_r = 6.65 \cdot 10^{-2}$  ед. СГС · Гс/г,  $H_c = 125$  Э [116]. Похожие свойства у вещества, полученного пиролизом гуанина, одной из аминокислот ДНК [117]. Обработкой смеси трифенокситриазина ТРТА и меламина при 950°C в атмосфере аргона с некоторым количеством сухого воздуха можно получить темно-красное вещество, имеющее необычайно высокую намагниченность насыщения  $M_s = 10.4$  ед. СГС · Гс/г [118]. ЭПР диагностирует концентрацию спинов  $4.7 \cdot 10^{23}$  спин/г при чрезвычайно широкой линии. Высота пиков убывает с температурой, но интегральная интенсивность не меняется из-за увеличения ширины линии  $\Delta H_{pp}$ . Температурные зависимости  $g$ -фактора и  $\Delta H_{pp}$  нетривиальны. Оба параметра уменьшаются с температурой, в то время как у обычных 3-мерных ферромагнетиков  $\Delta H_{pp}$  с температурой возрастает, а  $g$ -фактор от температуры не зависит. Магнитная восприимчивость, оцененная из данных ЭПР, тоже не подчиняется известным зависимостям.

Заслуживают внимания температурные зависимости намагниченности насыщения магнитного углерода: вплоть до температур существенно выше комнатной магнитные свойства от температуры не зависят (рис. 10). Аналогичные зависимости были позднее получены на полимеризованных фуллеренах.

Для приготовления ферромагнитного углерода из азотсодержащей органики чрезвычайно важны технологический процесс и исходные органические вещества. Особенно критично соотношение концентраций водорода и углерода [H] и [C] в исходном материале [119]. Как только это соотношение превышает 1.5, наблюдается резкий рост намагниченности насыщения продукта реакции. Авторы, выполнившие это исследование на нескольких десятках веществ, считают, что атомарный водород, генерирующийся во время термического разложения, очень важен со структурной точки зрения: он препятствует графитизации материала.

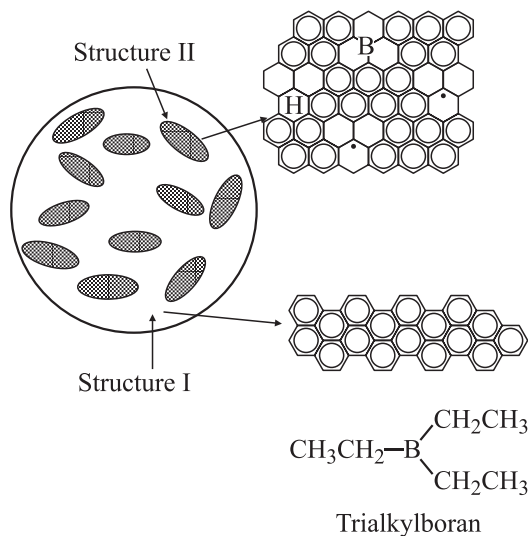
Наибольшее значение  $[\text{H}]/[\text{C}] = 3.3$  из исследованных исходных материалов имеет диаминопропан, и



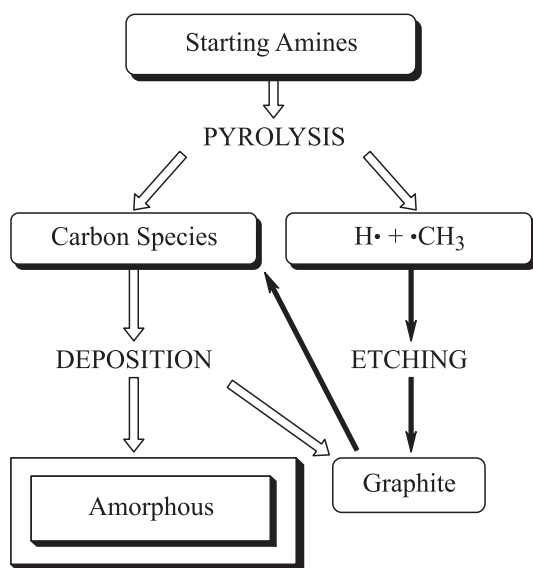
**Рис. 10.** Температурные зависимости намагниченности магнитного углерода, полученного пиролизом диаминопропана ( $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$ ) при 950°C (a) [101] и триэтилборана ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}$ ) при 810°C [100] (b).

продукт пиролиза имеет намагниченность насыщения 10.5 ед. СГС · Гс/г, или  $0.022 \mu\text{B}/\text{атом}$  углерода [11]. Температурная зависимость намагниченности не подчиняется закону Кюри–Вейса, точка Кюри находится выше 500 К, но определить ее невозможно из-за термического разложения материала (рис. 10, a). Некоторая структурная информация может быть получена из фурье-ИК-спектроскопии нарушенного внутреннего отражения (FTIR ATR): поглощение в интервале  $2850\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$  и большое число линий в области  $850\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$  связаны с различными степенями свободы углеродных связей в  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизациях, а также с ароматическими и гетероциклическими соединениями. Кольца, напоминающие бензолные, видны в туннельный и атомно-силовой микроскопы. Электрическая проводимость материала гораздо ниже, чем у графита. Предполагается, что материал имеет трехмерную  $sp^2/sp^3$ -структуру.

Исследование большого числа ферромагнитных материалов, полученных из различных азотсодержащих веществ, показало, что их структура чаще всего аморфная и разупорядоченная. Для выявления структурно-магнит-



**Рис. 11.** Предполагаемая структура пиролитического углерода, приготовленного из триалкилборанов. Структура I представляет собой  $sp^2$ -гибридизированную углеродную плоскость; структура II включает как смесь  $sp^2$ - и  $sp^3$ -координированных углеродных атомов, так и атомы бора [100].



**Рис. 12.** Предполагаемый механизм образования аморфного углерода из азотсодержащего исходного материала [100]: исходные амины → пиролиз → (левая ветвь) углеродные вещества → осаждение → аморфный углерод; → (правая ветвь)  $(\text{H} \bullet + \bullet\text{CH}_3)$  → травление → графит.

ных закономерностей образцы ферромагнитного углерода подвергались различным дозам плазменной обработки, после которой измерялись процентное содержание аморфного углерода и значения намагниченности. Между этими параметрами обнаружено однозначное соответствие: чем больше содержание аморфного углерода, тем выше спонтанная намагниченность [120]. Вторая закономерность была подмечена при изучении

ферромагнитного углерода, полученного пиролизом полиакрилонитрила: магнитные свойства тесно связаны с наличием различных радикалов, главным образом нитроксидов, существующих на краях графитоподобных структур [121]. По-видимому, ферромагнитное углеродное вещество в чистом виде никогда не было выделено, а ферромагнитная фаза присутствовала в виде островков в немагнитной матрице (рис. 11).

При производстве органических магнитов присутствует общая трудность: сложные химические процессы включают большое число реакций, и результаты трудно воспроизводимы. Несмотря на то, что механизм возникновения ферромагнетизма в углеродных структурах, не содержащих металлических атомов, остается неразгаданным, на методы их производства выдано несколько десятков патентов [11]. Общая черта многих патентов: нагрев органических веществ сложным ступенчатым образом, иногда в присутствии магнитного поля, и остановка процессов на полпути к графитизации. Другая группа патентов описывает углеродные структуры, содержащие азот, бор или фосфор; в этой группе достигнуты значения намагниченности до 60 ед. СГС · Гс/г. На рис. 12 показаны предположительные процессы, происходящие при производстве магнитного углерода [100].

Таким образом, в литературе имеется описание технологических процессов, позволяющих получать магнитные углеродные структуры, в которых ферромагнитное упорядочение достигается на  $\pi$ -делокализованных спинах, обусловленных присутствием трехвалентного элемента в углеродном каркасе, а также структуры, в которых чередующиеся  $sp^2$ - и  $sp^3$ -углеродные атомы играют роль элементов различной валентности.

## 4.2. Ферромагнитный графит

Существуют как теоретические оценки, так и экспериментальные доказательства того, что электронные нестабильности в графите могут привести к появлению сверхпроводящих и ферромагнитных корреляций при высоких температурах. Причинами магнитного упорядочения могут стать появление кривизны поверхности, структурный беспорядок и границы зерен в графеновых плоскостях. Предсказывается, что в случае сильного топологического беспорядка ферромагнетизм будет предпочтительней антиферромагнетизма, поскольку присутствие пентагонов и гексагонов разрушает антиферромагнитное упорядочение. Может, однако, оказаться, что ферромагнетизм будет подавлен другими нестабильностями иного типа, сверхпроводящими, что будет определяться соотношением между короткодействующими спин-зависящими взаимодействиями и дальнедействующими спин-независящими связями [8].

В эксперименте гистерезисная кривая сверхпроводящего типа на фоне сильного диамагнитного сигнала наблюдается в поле, приложенном вдоль оси  $c$  ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ). Если поле приложено параллельно базальной плоскости графита ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ ), то наблюдаются зависимости  $M(H)$

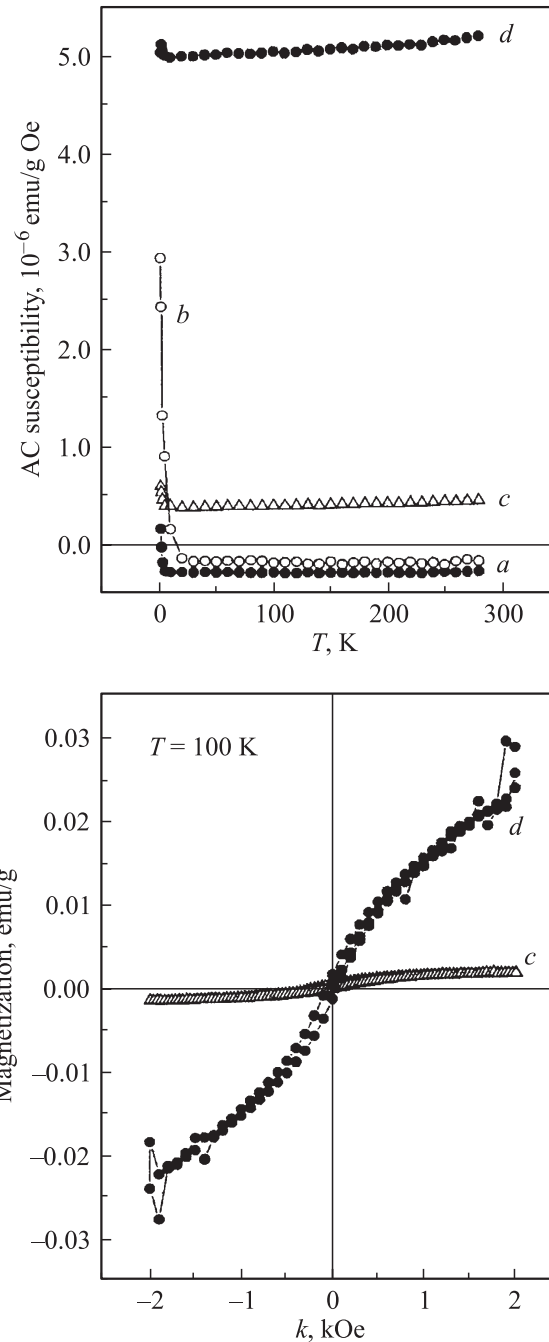
ферромагнитного типа, причем, намагниченность прямо пропорциональна объему образца [9]. Отжиг в атмосфере гелия в несколько раз повышает величину намагниченности. Измерения ферромагнитных свойств в различных хорошо охарактеризованных образцах графита доказали углеродное происхождение сигнала. Механизм явления связан либо с топологическими дефектами, такими, как границы зерен и краевые состояния, либо с зонным магнетизмом электронного газа, обладающего сильным электрон-электронным взаимодействием [20].

Исследование метеоритного графита [122], имеющего в своем составе железосодержащие минералы, показало, что суммарная экспериментальная намагниченность в 1.5 раза превосходит расчетную даже при использовании самых завышенных оценок вклада железа. По мнению авторов, эффект может быть объяснен только ферромагнитным графитом, составляющим более половины метеоритного вещества и обладающим средним моментом  $0.05\mu_B$  на атом углерода. Температурная зависимость намагниченности насыщения указывает на несколько фазовых переходов, которые относятся к железу и окислам, однако переход при 570 К интерпретируется как температура Кюри внеземного графита. В происхождении эффекта могли играть роль особые способы формирования, химическое легирование, ударные воздействия, приводящие к созданию большого числа взаимодействующих дефектов в углероде. Авторы считают, что наиболее правдоподобной версией магнитного упорядочения в графите является индуцирование магнитного момента ферромагнитными включениями.

На высокоориентированном пиролитическом графите можно получить ферромагнитные пятна бомбардировкой протонами [123]. Исследования методом магнитной силовой микроскопии показали, что в облученной области появляется магнитный сигнал, который изменяется в приложенном внешнем поле. Чрезвычайно высокая воспроизводимость результатов на специальных беспримесных образцах доказывает углеродное происхождение сигнала. В качестве причин авторы называют внесенный беспорядок с частичным переходом из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридизацию; при этом они указывают на важность присутствия водорода для индуцирования ферромагнетизма, так как аналогичные эксперименты с ядрами гелия не приводят к появлению магнитного контраста.

#### 4.3. Фуллерены, полимеризованные излучением

Впервые ферромагнетизм полимеризованных фуллеренов был описан в 1996 году. Облучение кристаллов  $C_{60}$  сильным светом ксеноновой лампы в присутствии кислорода приводит к появлению нелинейной полевой зависимости намагниченности кристаллов с отчетливым гистерезисом [5]. Такой же результат был получен в повторном эксперименте: образцы были подвергнуты облучению светом галогеновой лампы с интенсивностью  $I = 10 \text{ мВт/см}^2$  в течение 30 дней. Контрольный порошок



**Рис. 13.** Магнитные свойства фототрансформированных фуллеренов. Вверху: магнитная восприимчивость порошка  $C_{60}$ : *a* — исходный, *b* — экспонированный светом в отсутствие кислорода, *c, d* — экспонированный светом в присутствии кислорода в течение: *c* — 48 ч, *d* — 720 ч. Внизу: петли намагничивания для образцов *c* и *d* [6].

облучался в запаянной ампуле и в пределах точности измерений не изменил магнитных свойств [6].

Исходный ван-дер-ваальсов кристалл фуллерена диамагнитен (рис. 13, кривая *a*). Значение восприимчивости почти не зависит от температуры, за исключением низких температур, при которых становится заметным

парамагнитный член  $\chi_p \propto 1/T$ . Выдержка фуллерена в темноте при доступе кислорода увеличивает величину парамагнетизма Кюри, обусловленного, по всей вероятности, интеркалированным кислородом; возможно, что некоторый парамагнитный вклад вносят дефекты фуллерена (рис. 13, кривая *b*).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости существенно меняется, если исследуемые кристаллы подвергали воздействию видимого света при доступе кислорода. В таком случае магнитная восприимчивость меняет знак и становится положительной во всем диапазоне температур (рис. 13, кривая *c*). Величина восприимчивости увеличивается со временем облучения (рис. 13, кривая *d*).

У фуллеренов, облученных в присутствии кислорода, наблюдается нелинейная кривая намагничивания. Значение намагниченности насыщения увеличивается с временем облучения (см. рис. 13, нижняя панель).

Кристалл  $C_{60}$ , содержащий кислород в межфуллереновых пустотах, можно вернуть в исходное состояние: интеркалированный кислород удаляется при нагреве до 450 К в динамическом вакууме. Полимеризованный  $C_{60}$ , не содержащий кислород, тоже можно вернуть в исходное состояние прогревом до 480–560 К для различных типов полимеризации. Но кристалл не возвращается в исходное состояние, если диффузия кислорода сопровождалась воздействием видимого и ультрафиолетового излучения (или, что то же самое, полимеризация проводилась в присутствии кислорода). Отжиг в вакууме фототрансформированного фуллерена способен удалить только интеркалированный, но не химически связанный кислород. Было показано [5], что полученный в кислороде, а затем прогретый образец сохраняет нелинейный характер намагниченности, хотя парамагнитный фон в результате прогрева сменяется диамагнитным.

Кривые зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля почти идентичны при температуре 5 К и при комнатной температуре. Далее значения намагниченности начинают убывать, оставаясь конечными до 800 К.

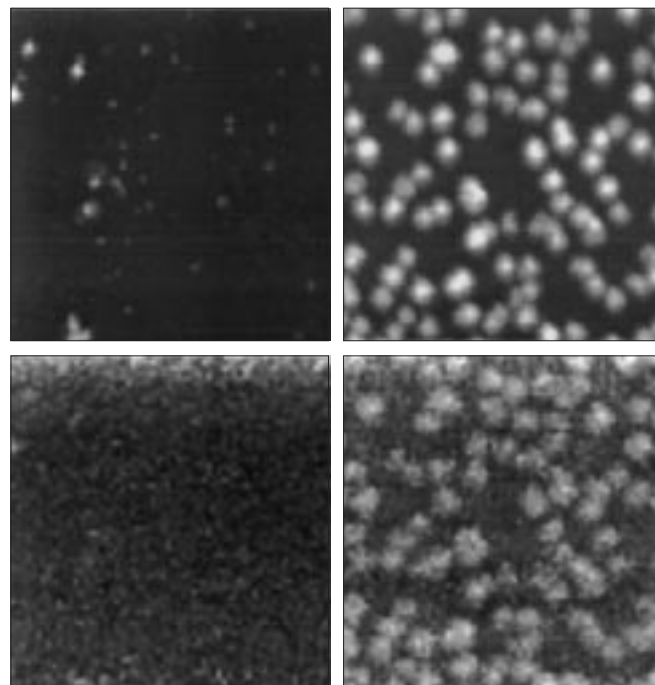
Количество полимеризованного материала, которое можно получить фотополимеризацией, неизбежно мало. Для полимеризации требуются фотоны с энергией, лежащей в области межзонных переходов. Межзонным переходам соответствует сильное поглощение, в результате глубина проникновения излучения очень мала и для разных длин волн составляет 100–500 фуллереновых слоев. Если облучать порошок  $C_{60}$  с размером гранул  $\sim 10$  мкм, то фототрансформация затронет лишь 1% объема фуллерена. Значения магнитного момента, полученные в работах [5,6], очень малы и не превышают  $0.001\mu_B$  на фуллерен. Малое значение намагниченности можно увеличить, растворив кристалл в толуоле [5]. При этом вымывается непрореагировавшая часть фуллеренов, а значение намагниченности нерастворимого остатка увеличивается в 100 раз:  $0.1\mu_B$  на молекулу фуллерена. Рентгеновские и рамановские исследования

показывают, что концентрированная ферромагнитная фаза представляет собой орторомбическую фазу полимеризованного  $C_{60}$ .

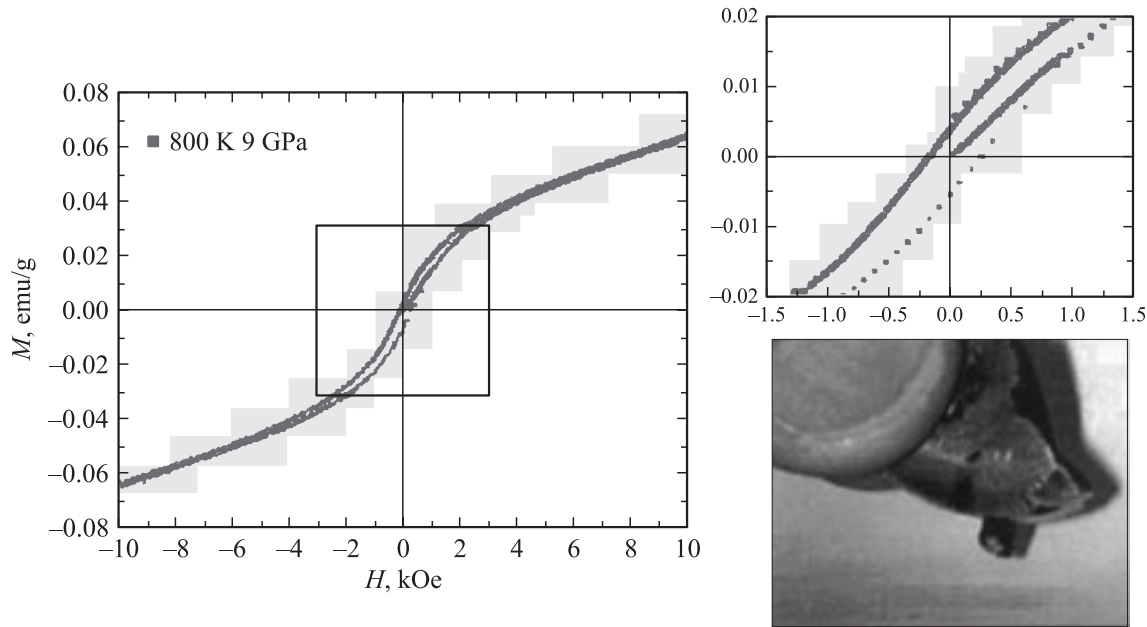
#### 4.4. Фуллереновые пленки

Проводились исследования, направленные на визуализацию магнитного отклика. Пленки  $C_{60}$  засвечивались лучом аргонового лазера с энергией кванта  $h\omega = 2.4$  эВ, интенсивностью  $I = 1$  Вт/см<sup>2</sup>, дозой облучения  $10^5$  фотонов на молекулу  $C_{60}$ . Исходные пленки  $C_{60}$  показали полное отсутствие магнитных доменов. На незасвеченной области было обнаружено несколько топографических неоднородностей, но они не дали никакого сигнала в магнитной микроскопии. Напротив, в засвеченной лазерным лучом области обнаружен слабый, но нетривиальный магнитный сигнал, усиливающийся на границах зерен (рис. 14).

Фотохимические реакции происходят в поверхностных слоях пленок и кристаллов. Совместное воздействие лазерного излучения и кислорода на поверхность фуллереновых пленок приводит к следующим процессам: 1) фуллерены объединяются в полимеризованные структуры одномерного типа; 2) происходит частичное окисление фуллеренов; 3) сформировавшаяся на поверхности пленка ковалентно связанных фуллеренов растрескивается с разрывами ранее сформированных межфуллереновых связей; 4) возможно образование



**Рис. 14.** Топографические (сверху) и магнитные (снизу) изображения пленок  $C_{60}$ . Слева: исходная пленка; видны дефекты поверхности, не дающие вклада в магнитный сигнал. Справа: пленка, засвеченная лазером; магнитное изображение повторяет топографическое. Размер областей  $5 \times 5$  мкм, глубина сканирования 50 нм [6].



**Рис. 15.** Нелинейные кривые намагничивания для  $C_{60}$ , полимеризованного при давлении 9 ГПа и температуре 800 К [2]. Фото справа внизу: образец удерживается на магните (с любезного разрешения Р. Вуда, Уорвикский университет).

небольшого количества разупорядоченного  $sp^2$ -углерода вследствие разрушения каркаса молекул.

Наибольший градиент магнитного поля достигается в центре зерна и на его границах, и очевидно, что магнетизм пленок обусловлен какими-то из описанных выше структурных изменений. Границы зерен — дефектные области, содержащие оборванные межфуллереновые связи. Не исключается возможность присутствия на границах зерен дефектных молекул или даже обломков разрушенного фуллеренового каркаса, хотя их количество мало и спектроскопические методы этого не детектируют.

#### 4.5. Фуллерены, полимеризованные под давлением

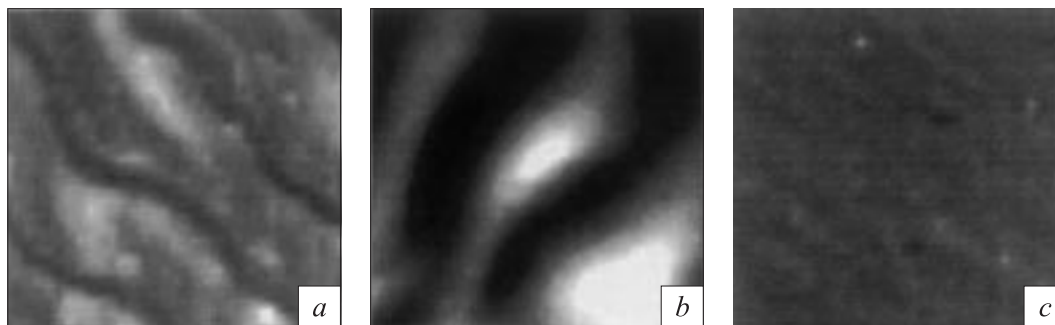
Магнитно-упорядоченная фаза возникает и в случае полимеров, полученных под давлением. Впервые эта фаза наблюдалась в ромбоэдрическом  $C_{60}$  ( $Rh-C_{60}$ ), приготовленном под давлением 6 ГПа и в очень узком диапазоне температур, несколько выше 1000 К. Максимальное значение намагниченности было получено на образце, приготовленном при 1075 К [1]. Кривые намагниченности, измеренные в диапазоне полей  $-2 \text{ кЭ} < H < 2 \text{ кЭ}$ , практически идентичны для температур 10 и 300 К. Остаточная намагниченность в обоих случаях  $M_r = 0.015 \text{ ед. СГС} \cdot \text{Гс/г}$ , коэрцитивная сила  $H_c = 300 \text{ Э}$ . Насыщение намагниченности наблюдается в полях  $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ Э}$ . При использовании экспериментального значения концентрации спинов  $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  магнитный момент оценивается как  $0.4 \mu_B$  на электрон. Температурная зависимость намагниченности при

фиксированном значении поля 0.2 Т и температурная зависимость остаточной намагниченности при  $H = 0$  после приложения поля 2000 Э дают одинаковую оценку температуры Кюри: около 500 К.

Результаты данной работы были проверены и подтверждены другой группой [2]. Была изготовлена серия образцов при давлении 6 ГПа и температурах 925–1125 К. Из всей серии нелинейная намагниченность наблюдалась только у образцов, приготовленных в очень узком температурном диапазоне  $1020 < T < 1065 \text{ К}$ , но не у всех, а у 5 из 8 образцов. Один из образцов, приготовленный при 1055 К, имел величину намагниченности, в 4 раза большую, чем описано выше, и температуру Кюри  $T_C = 820 \text{ К}$ .

Эксперименты с полимеризованными фуллеренами проводились и при других давлениях. При давлении 2.5 ГПа, которое благоприятно для формирования тетрагональной фазы, часто не чистой, а в смеси с ромбоэдрической, формируется парамагнитная полимеризованная фуллереновая фаза. У образцов, приготовленных в диапазоне  $1000 < T < 1075 \text{ К}$ , наблюдались признаки магнитной упорядоченности [124]. Максимальный сигнал был получен на образце, полимеризованном при 1025 К. Образцы, приготовленные при температуре выше 1100 К, были диамагнитными, подобно графиту или неполимеризованному фуллерену. Обнаружено, что время полимеризации существенно влияет на получение образцов с признаками ферромагнетизма. В течение нескольких первых минут обработки под давлением число неспаренных спинов возрастает, но, пройдя через максимум, начинает убывать. Следовательно, магнитные свойства очень чувствительны к длительности приго-





**Рис. 16.** Изображения градиента магнитного поля в беспрimesном полимеризованном фуллерене. Область *A* ( $10 \times 10$  мкм) — параллельные магнитные домены на гладкой поверхности кристаллита. Область *B* ( $2.5 \times 2.5$  мкм) — домены на границах кристаллитов. Область *C* ( $10 \times 10$  мкм) — отсутствие магнитной структуры [4].

товления образцов, и оптимальные условия получения ферромагнитной фазы следует искать в трехмерном  $p$ – $T$ – $t$ -пространстве [125].

Увеличение давления до 9 ГПа приводит к сходным результатам. При температурах ниже 800 К образцы диамагнитны, начиная с температуры 800 К на парамагнитный сигнал накладывается отчетливый магнитный гистерезис (рис. 15). Слишком высокая температура полимеризации ведет к резкому переходу в диамагнетизм, на фоне которого угадывается слабая петля гистерезиса [2]. Резкое уменьшение ферромагнитного вклада и переход к диамагнитному поведению наблюдаются тогда, когда структурные исследования детектируют начало разрушения фуллереновых каркасов [2].

#### 4.6. Магнитные домены в полимеризованных фуллеренах

Полимеризованные фуллерены были просканированы методом протонно-индуцированного рентгеновского излучения PIXE, и были получены карты распределения элементов в приповерхностных слоях до глубины 30 микрометров. Основными загрязнениями являлись 2 элемента: кальций, переходящий с рук экспериментаторов, и железо, попадающее с пинцета и инструментов для раскалывания образцов. Тем не менее присутствовали чистые области с линейными размерами около 250 микрометров и концентрацией железа, кобальта и никеля за пределами чувствительности методики, т. е.  $< 1$  мкг/г. Методом магнитной силовой микроскопии MFM в беспрimesных углеродных областях были обнаружены 3 типа областей, различающихся по магнитным свойствам [4].

В области *A* (рис. 16, *a*) поверхностная шероховатость не превышает 60 нм, и наличие магнитных доменов никак не коррелирует с топографией. Направление намагниченности в этих областях наклонно к поверхности. Стенки доменов почти параллельны друг другу. Имеются домены двух типов: широкие и узкие,  $\sim 2$  мкм и  $\sim 0.6$  мкм, но длина доменов всегда  $\sim 20$  мкм. Область *B* беспрimesного района (рис. 16, *b*) — волнообразные

домены, и можно проследить некоторую корреляцию между топологией и магнетизмом: основные максимумы в топографических и магнитных изображениях совпадают. Сравнение AFM и MFM результатов показывает, что наибольший градиент магнитных сил находится на границах кристаллитов. В этих областях направление намагниченности почти перпендикулярно поверхности. Область *C* занимает 70% площади беспрimesного района, и в ней не обнаружено никаких магнитных доменов.

Если направление доменов наклонно или перпендикулярно поверхности образца, то, если приложить внешнее магнитное поле **V** параллельно поверхности, направление намагниченности изменится, и это будет еще одним доказательством внутренней природы сигнала. Действительно, приложение поля 0.01 Т существенно меняет изображение в районах *A* и *B*, а районе *C* приложение поля никак не отражается на контрасте изображения. В районах *A* и *B* изображение меняется также при изменении направления магнитного поля.

Площадь, занятая доменами *A* и *B* типа, составляет 30% от площади исследованной беспрimesной области. Таким образом, полимеризованный  $C_{60}$  представляет собой смесь магнитных и немагнитных частей, и только часть образца вносит вклад в суммарную величину намагниченности.

#### 4.7. Ферромагнетизм в других фуллереновых структурах

Черты ферромагнитного поведения при комнатной температуре наблюдались не только в полимеризованных фуллеренах, но и в других структурах на основе фуллеренов. Одним из первых было сообщение о растворе органических полимеров, в который фуллерен был введен методом ультразвукового рассеяния. После испарения раствора оставалась пленка фуллеренсодержащего полимера с ферромагнитными свойствами, которые были отнесены на счет радикал-аддуктов  $C_{60}R_n$  ( $R = H, F, CF_3$ ) [126].

Гибриды фуллеренов  $C_{60}H_{36}$ , полученные методом трансферной гидрогенизации, при комнатной тем-

пературе имеют намагниченность насыщения  $M_s = 0.04 \text{ ед. СГС} \cdot \text{Гс/г}$ , при этом все другие композиции диамагнитны [127]. В другой работе [7] был обнаружен ферромагнетизм в структуре  $C_{60}H_{24}$ . 12 образцов  $C_{60}H_x$  ( $24 \leq x \leq 32$ ) были приготовлены под давлением при избытке водорода, при этом каждый образец обладал нелинейной зависимостью намагниченности с коэрцитивной силой около 100 Э. Намагниченность насыщения была очень слабой, однако у трех образцов она была существенно выше, чем у остальных образцов партии: 0.046, 0.054 и  $0.16 \mu_B/C_{60}$ . Все три образца были синтезированы при идентичных условиях, имели одинаковую композицию  $C_{60}H_{24}$  и *гцк*-кристаллическую решетку. Ферромагнитные свойства гидрогенизированных фуллеренов слабеют со временем, и через год образец переходит в диамагнитное состояние, причем методы анализа не детектируют изменений в составе и кристаллической структуре. Кривые  $\sigma(H)$  идентичны в диапазоне 80–300 К, и точка Кюри лежит существенно выше комнатной температуры; как и в случае полимеризованных фуллеренов, это находится в противоречии с малыми значениями намагниченности. Можно рассматривать различные модели, основанные на ферромагнетизме, скосе магнитных моментов или слабом ферромагнетизме, однако временной переход в диамагнитное, а не антиферромагнитное состояние, а также сильный разброс значений намагниченности от образца к образцу говорит в пользу магнитных островков в немагнитной матрице.

## 5. Роль примесей в магнетизме углеродных структур

Основной вопрос, возникающий при изучении магнетизма углеродных структур, относится к роли металлических примесей. *Caveat emptor* [128] — предостережение об ошибке, — сделанное на ранних стадиях изучения органических магнитов, не теряет своей актуальности. Железо составляет 5% земной коры, а углерод меньше 0.01%, и любая бытовая органика содержит сотые доли процента железа, хотя и не превращается в ферромагнитный материал. Каждая из цитируемых здесь работ содержит примесный анализ и следующие основные аргументы. Если примесные атомы железа, составляющие, как правило, 20–100 ppm, равномерно распределены в материале, то они не могут дать вклада в намагниченность из-за больших расстояний и невозможности осуществить обменное взаимодействие. Если предположить, что ферромагнитные свойства возникают потому, что при данных технологических процессах происходит кластеризация атомов железа, расчетный результирующий момент, учитывающий все металлические атомы, всегда оказывается на 1–3 порядка меньше экспериментального. „Примесная“ модель не может объяснить зависимости магнитных свойств от технологии, концентрации водорода или кислорода, изомерного состава, кристалличности, гибридизации углеродных атомов.

Для соблюдения объективности сразу же отметим, что магнитные свойства материалов можно очень сильно изменить механическим воздействием без изменения элементного состава. Такие воздействия, как высокое давление, растирание, размалывание, генерируют радикалы, а также равномерно перераспределяют примесные кластеры железа. Особым образом приготовленный ультрадисперсный порошок будет притягиваться к магниту — мы экспериментально проверили этот эффект на угле, стекле, алюминии, траве и торфе.

Специальные добавки железа к активированному углероду показали, что его влияние на магнитные свойства не проявляется до концентрации железа, равной 6–8% [129]. В другой работе исследовалось разложение органического вещества PDA с различным содержанием железа, от 3.5 до 2200 ppm, и анализу подвергались магнитные свойства продуктов реакции. Резкий переход от диамагнитного к парамагнитному поведению и нелинейная намагниченность наблюдались при изменении концентрации железа в исходном материале от 2000 до 2100 ppm [130].

Сообщение о ферромагнетизме фрагментов гигантского метеорита Каньон Дьябло [122] заставляет посмотреть на проблему с другой стороны. В данной работе магнитные свойства изучались на графите с вкраплениями магнетита. Графит — полуметалл (semi-metal), магнетит — полуметалл (half-metal), и выравнивание химического потенциала для электронов с различной направленностью спина на границе раздела приведет к полной спиновой поляризации соседних углеродных атомов. Если спиновое расщепление графитовых зон составит несколько десятых эВ, то уровень Ферми переместится в область с более высокой плотностью состояний и будет поддерживать поляризацию спинов. Таким образом, включения магнетита оказываются окруженными шубой спиновой поляризации, затухающей по закону  $\exp(-(r - r_0)/\lambda_s)$ . Из измерений намагниченности получается, что постоянная затухания  $\lambda_s = 5 \text{ нм}$ . Это вполне разумная величина, учитывая, что фермиевская длина волны в графите составляет 10.6 нм. Идея индуцированного магнетизма в графите очень привлекательна как в теоретическом, так и в практическом плане. Если модель верна, то, вводя малое количество железа в углеродные структуры, можно получать легкие, дешевые и биосовместимые магниты.

Что касается полимеризованных фуллеренов, то к ним данную модель применить сложно. Ферромагнитные домены наблюдались на областях с линейными размерами около 250 мкм, где не было зарегистрировано никаких атомов, кроме углеродных, при чувствительности аппаратуры 1 ppm. Можно ли предположить, что источником магнитного контраста в чистых областях все-таки являются примеси? При нулевых внешних полях нельзя ожидать полей, распространяющихся на сотни микрометров от гранул железа, которые сами размером не более микрометра. Предположим все же, что находящиеся вдалеке примеси железа обеспечивают внешнее поле

(гипотеза 1). Но магнитные домены возникнут только в магнитном материале, а элементный анализ показывает, что с точностью 1 мкг/г материал является чистым углеродом. Тогда примем другую гипотезу: железо является триггером, превращающим углерод в магнитный материал (гипотеза 2). Эффект магнитной близости может наблюдаться на расстояниях до 100 нм от вкраплений магнитного вещества. В областях, занятых магнитными доменами, расстояние до ближайшего примесного кластера превышает 0.1 мм. В направлении, нормальном плоскости, примеси не были обнаружены в пределах глубины проникновения РИХЕ, составляющей ~ 36 мкм. Если не принимать третью гипотезу, состоящую в том, что макроскопический магнетизм в полимеризованном  $C_{60}$  обеспечивается примесями, составляющими менее 1 мкг/г (гипотеза 3), то приходится признать, что магнитным материалом является чистый углерод [4].

## 6. Модели магнетизма фуллеренов

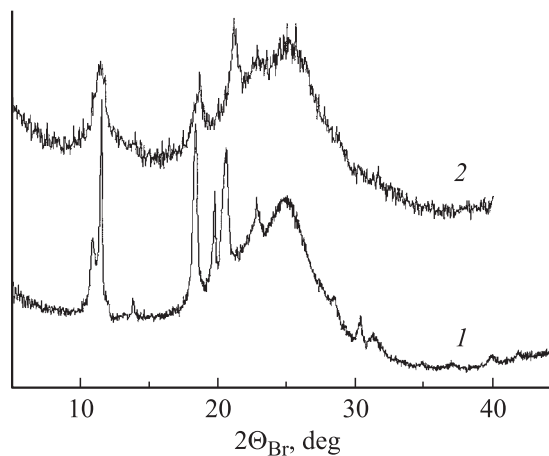
Как показано выше, модели магнетизма углерода разнообразны: от расчетов идеальной графиталмазной структуры с ферромагнитным взаимодействием или ферромагнетизма за счет топологических дефектов в структуре графита до эффектов магнитной близости, индуцированных металлическими примесями. Тем не менее нельзя сказать определенно, какая из моделей может быть применена к описанным экспериментальным фактам. Полимеризованный  $C_{60}$  — сравнительно простая структура, и возможно, что его изучение поможет найти механизмы возникновения магнитного упорядочения в углероде.

Первый атрибут полимеризации фуллеренов: из исходных  $sp^{2.2}$ -гибридизованных фуллеренов создается структура, содержащая чередующиеся  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованные атомы.

Вторая особенность полимеризации — определенная ориентация молекул. Было неоднократно показано, что именно ориентация  $C_{60}$  играет важнейшую роль в возникновении обменного взаимодействия.

Третья особенность свойственна не процессу полимеризации, а конкретным процессам, при которых проводились эксперименты: ферромагнитная фаза формируется при условиях, чрезвычайно близких к условиям разрушения фуллеренов. Можно рассматривать два типа дефектов: дефекты самой молекулы или разрыв межфуллереновых связей. Оба типа дефектов свойственны как полимеризованному под давлением фуллеренам, так и фототрансформированной фазе, поэтому нельзя пренебрегать ни одной из возможностей.

В пользу неповрежденных фуллеренов говорят следующие факты. В случае фуллеренов, полимеризованных высоким давлением, температура формирования ферромагнитной фазы приблизительно на 100 К ниже, чем температура развала фуллеренового каркаса. Связи, которыми соединены молекулы в полимерную фазу,

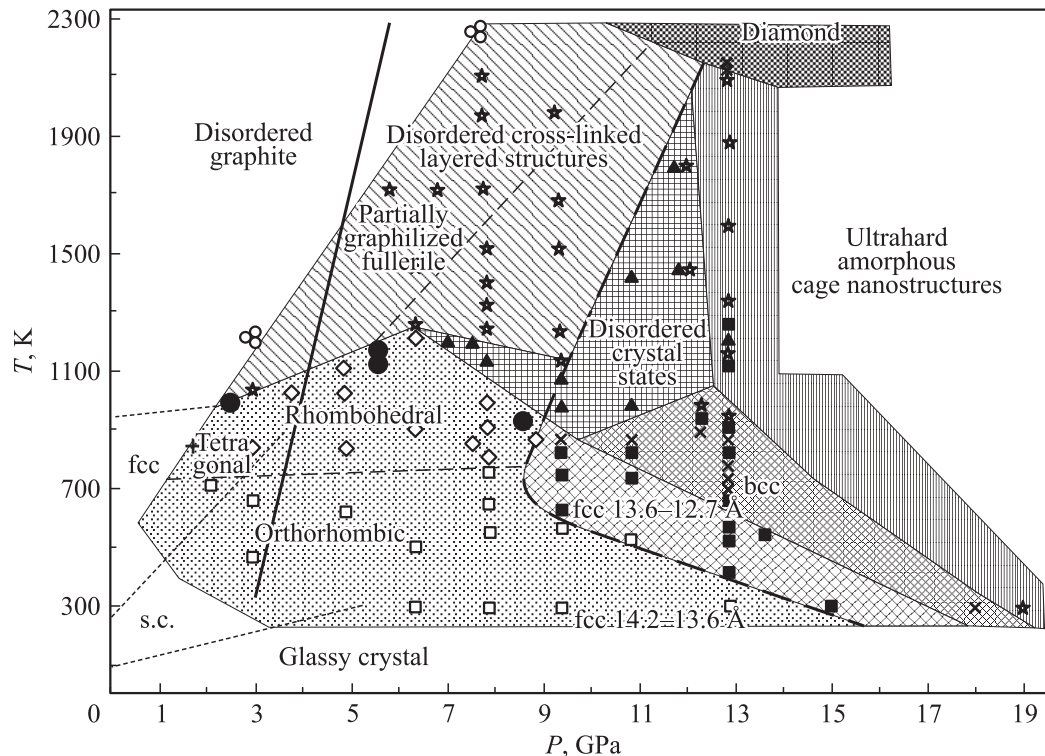


**Рис. 17.** Рентгеновские дифрактограммы  $C_{60}$ , полимеризованного при температуре, близкой к пределу температурной стабильности молекулы (1); тот же образец после отжига в течение 3 ч при температуре 800 К (2).

существенно слабее, чем связи самого каркаса: хотя считаются алмазоподобными, однако гораздо слабее, направлены под прямым углом, а не  $109.45^\circ$ , как в алмазе, и распадаются при нагреве до 560 К. Вполне возможно, что именно эти связи являются слабым местом полимеризованной структуры и могут быть источником неспаренных спинов. Ферромагнетизм наблюдали не только в фуллеренах на грани развала, но и в структурах, где целостность каркаса не подвергалась сомнению: в гидрированных фуллеренах, соединениях с палладием, диспергированном  $C_{60}$  в полимерной матрице.

Ситуацию, в которой некоторое количество молекул разрушено или повреждено, тоже необходимо принимать во внимание. В первой работе утверждалось [1], что магнетизм полностью исчезает после деполимеризации, однако в дальнейшем [131] это утверждение было скорректировано. Намагниченность необратимо уменьшается после отжига, но уменьшение индивидуально для каждого образца. Один из образцов потерял только 2% намагниченности, при этом рентгеновские дифрактограммы после отжига не изменились и по-прежнему отвечали ромбоэдрической фазе полимеризованного  $C_{60}$ . Этот результат нетривиален, поскольку обычно ромбоэдрическая фаза деполимеризуется при 560 К. На рис. 17 показан пример таких исследований: образец полимеризованного  $C_{60}$ , прогревавшийся в течение 3 ч при температуре 800 К, потерял 20% намагниченности, при этом он не разложился на исходные фуллерены. Вероятно, фаза, формирующаяся при критических условиях, отличается повышенной структурной стабильностью, которая сопровождается магнитной стабильностью.

Облучение фуллеренов видимым и ультрафиолетовым излучением, казалось бы, не должно затрагивать целостность самих молекул. Однако неоднократно описывалось, что фотовозбуждение системы  $C_{60}-O_2$  приводит к формированию карбонильных структур, а при интен-



**Рис. 18.** Карта давлений и температур, необходимых для приготовления различных углеродных фаз из фуллеренов  $C_{60}$  [132]. Крупными черными точками показаны условия, при которых были получены фазы, обладающие спонтанной намагниченностью.

сивном облучении — к распаду углеродных молекул и формированию аморфного углерода.

Если мы полагаем, что изменение магнитных свойств фуллереновых пленок обусловлено дефектами, то становится ясной параллель между магнетизмом фуллеренов, полимеризованных светом и давлением. Рассмотрим карту давлений и температур, необходимых для получения полимеризованных фуллеренов [132]. На ней можно найти области формирования орторомбической, тетрагональной, гексагональной полимеризации, а также те условия, при которых фуллереновый каркас ломается с образованием нескольких постфуллереновых фаз. Точки, на которых было обнаружено ферромагнитное поведение фуллереновых материалов (2.5 ГПа, 1025 К; 6 ГПа, 1075 К; 6 ГПа, 1045 К; 9 ГПа, 900 К), находятся в критической области: они повторяют изгиб линии, отделяющей полимеризованные фуллерены от разрушенных [1–3, 124] (рис. 18).

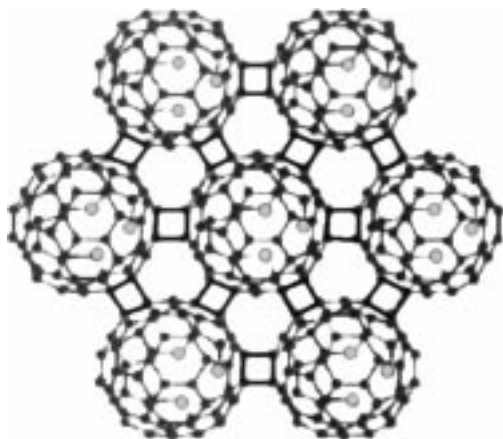
Наблюдение слабых ферромагнитных черт у фотополимеризованных в присутствии кислорода фуллеренов наводит на мысль, что магнитные свойства фуллеренов, полимеризованных давлением, могут быть улучшены путем интеркалирования газов в исходный материал. Мы проверили это предположение экспериментально и получили противоположный результат. Образцы были приготовлены при давлении 2.5 ГПа, 1025 К, и ячейки были разделены на 2 части вертикальной перегородкой. Одна половина была заполнена порошком  $C_{60}$ , вторая

часть порошком из той же ампулы, который содержался на воздухе в течение 24 ч. Результаты магнитных измерений показывают, что присутствие кислорода в исходном материале отрицательно сказывается на магнитных свойствах: намагниченность насыщенного кислородом материала втрое меньше.

Кажущееся противоречие легко объясняется тем, что кислород в этих двух случаях играет диаметрально противоположную роль. Под действием излучения молекулярный кислород диссоциирует в фуллереновой решетке и взаимодействует с фуллереном, производя заряженные радикалы. Под давлением кислород уже не является источником генерируемых спинов, поскольку их производит сам фуллерен. Напротив, кислород легко вступает в реакцию с оборванными углеродными связями и уничтожает образующиеся спины.

Модели ферромагнитных фуллеренов рассматривают три возможности: 1) часть фуллереновых каркасов ломается, производя неспаренные электроны на оборванных связях; 2) меняется форма каркаса вследствие трансформаций Стоун–Уэльса; 3) фуллерены остаются нетронутыми, но неспаренные электроны создаются на межфуллереновых связях. Альтернативный подход рассматривает высокоспиновое основное состояние заряженного фуллеренового полимера, явившееся результатом вклада электронных корреляций в полную энергию [133].

В теоретической статье [134] предлагается сценарий взаимодействия структурных дефектов (вакансий) и



**Рис. 19.** Модель взаимодействия дефектов в ромбоэдрическом  $C_{60}$ . Атомы, окружающие дефект (углеродную вакансию), показаны крупными серыми кружками. Связи между  $sp^3$ -координированными атомами показаны черными линиями [134].

$sp^3$ -гибридизации. Для возникновения магнитного упорядочения должна быть корреляция между спиновыми моментами. Поскольку дефекты находятся далеко друг от друга, взаимодействие косвенное, требующее посредника. Таким посредником становится дипольный момент, индуцированный вакансией. Кулоновское взаимодействие между локализованными избыточными зарядами и электрическими диполями обеспечивает путь для обменного взаимодействия между магнитными моментами (рис. 19).

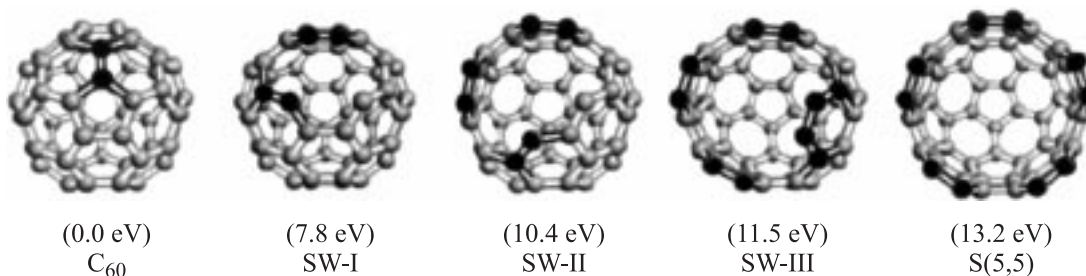
Каркас молекулы  $C_{60}$  может быть открыт посредством последовательности преобразований Стоун–Уэльса, которые требуют меньших энергий, чем разрыв связей. Как показано на рис. 20, последовательность из пяти преобразований превращает фуллерен в фрагмент нанотрубки. Из трех промежуточных состояний, названных  $SW-I$ ,  $SW-II$ ,  $SW-III$ , первое антиферромагнитно, а второе ферромагнитно. Чтобы доказать это, авторы рассмотрели распределение спина для различных конфигураций. Спиновая плотность максимальна там, где обра-

зуется зигзаг-край с оборванными связями. В структуре  $SW-II$  достигается более низкая степень перекрытия электронных облаков, чем в  $SW-I$ , что стабилизирует ферромагнитное упорядочение. Результат расчетов находится в согласии с предыдущими представлениями о формировании на зигзаг-крае частично заполненной плоской зоны, что вызывает магнитную нестабильность. Отличие от графитовых лент состоит в том, что в данной структуре полный момент не затухает. Предсказано, что в случае открытых нанотрубок определенной геометрии эффект должен быть значительно больше по величине, чем в случае фуллеренов [98].

## 7. Заключение

Причины, по которым нельзя ожидать высокотемпературного ферромагнетизма от углерода, хорошо известны [10]: 1) для органических пар радикалов энергетически выгодным является синглетное состояние, что приводит к антиферромагнетизму; 2) неспаренные спины в органических веществах почти не взаимодействуют, поскольку разделены большими бесспиновыми фрагментами; 3) попытка сблизить спины радикалов заканчивается химической реакцией.

Тем не менее опубликовано около 100 статей и 30 патентов, в которых описывается получение чисто углеродных или состоящих их элементов первого ряда структур, обладающих нелинейной намагничённостью при комнатной температуре, т.е. являющимися ферромагнетиками *in sensu majore*. Воспроизводимые результаты, полученные недавно на полимеризованных фуллеренах и облученном протонами графите, позволяют предположить, что при различных экстремальных условиях, таких как высокие температуры, давления, облучение, возникает особое упорядочение углеродных атомов, благоприятное для спонтанного намагничивания. Как малые значения полной намагничённости образца при высокой температуре Кюри, так и микроскопические исследования показывают, что ферромагнитная фаза возникает в виде островков в немагнитной матрице.



**Рис. 20.** Модели промежуточных метастабильных структур, образующихся при превращении  $C_{60}$  в сегмент открытой (5,5) нанотрубки посредством реакций Стоун–Уэльса. Атомы, участвующие в реакциях, показаны черными кружками. Исходный фуллерен, конечная структура и  $SW-III$  немагнитны; структура  $SW-I$  антиферромагнитна,  $SW-II$  ферромагнитна [98].

Предлагалось несколько сценариев, объясняющих (предсказывающих) магнетизм углерода: объемный магнетизм идеальной структуры, содержащей чередующиеся  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованные атомы; индуцированный магнетизм; магнетизм на атомной шкале, вызванный структурным несовершенством.

Если технологически возможно создать объемный углеродный магнит в макроскопических количествах, то следует ожидать его применений в технике, а также в медицине и биологии как уникального биосовместимого магнита.

При подтверждении гипотезы об индуцированном магнетизме путь к созданию объемных углеродных магнитов и их практическому применению может быть даже короче: контролируемое легирование.

Если явление углеродного магнетизма принципиально относится к краевым состояниям, то дальнейшее развитие эффекта ожидается в области нанотехнологии, в частности, было предложено применять открытые нанотрубки как наноразмерные магниты. Экспериментально обнаруженную возможность изменения магнитных свойств фуллеренов и графита под действием облучения можно использовать для создания магнитных рисунков методом нанолитографии.

Новые материалы всегда были решающим фактором в разработке новых технологий, а публикации, которые процитированы в данной статье, показывают, что свойства углерода, основного элемента живых существ, пока далеки от полного понимания.

Поддержано грантом РФФИ № 02-02-17617.

## Список литературы

- [1] T.L. Makarova, B. Sundqvist, P. Esquinazi, R. Höhne, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina. *Nature*, **413**, 718 (2001).
- [2] R.A. Wood, M.H. Lewis, M.R. Lees, S.M. Bennington, M.G. Cain, N. Kitamura. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, L385 (2002).
- [3] V.N. Narozhnyi, K.-H. Müller, D. Eckert, A. Teresiak, L. Dunsch, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina. *Physica B*, **329**, 537 (2003).
- [4] K.-H. Han, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, T. Makarova, P. Esquinazi, T. Butz. *Carbon*, **41**, 785 (2003).
- [5] Y. Murakami, H. Suematsu. *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1463 (1996).
- [6] T.L. Makarova, K.-H. Han, P. Esquinazi, R.R. da Silva, Y. Kopelevich, I.B. Zakharova, B. Sundqvist. *Carbon*, **41**, 1575 (2003).
- [7] V.E. Antonov, I.O. Bashkin, S.S. Khasanov, A.P. Moravsky, Yu.G. Morozov, Yu.M. Shulga, Yu.A. Ossipyan, E.G. Ponyatovsky. *J. Alloys Comp.*, **330**, 365 (2002).
- [8] J. Gonzalez, F. Guinea, M. Vozmediano. *Phys. Rev. B*, **63**, 134 421 (2001).
- [9] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J.H.S. Torres, S. Moehlecke. *J. Low Temp. Phys.*, **119**, 691 (2000).
- [10] J.S. Miller, M. Drillon. *Magnetism, Molecules to Materials* (2002) v. I-IV.
- [11] T.L. Makarova. *Magnetism of carbon-based materials*. In: *Studies of High- $T_c$  Superconductivity*, ed. by A. Narlikar (Nova Science Publisher, Huntington-N.Y. 11743-6907 USA, **45**, 107 (2003)).
- [12] L.N. Mulay, E.A. Boudreaux. *Theory and applications of molecular diamagnetism* (Wiley-Interscience, 1976).
- [13] R.R. Gupta. *Diamagnetic susceptibility*. In: *Landolt-Börnstein New Series II/16*, ed. by K.-H. Hellwege, Springer, Berlin, **16**, 7 (1986).
- [14] V. Elser, R.C. Haddon. *Phys. Rev. A*, **36**, 4579 (1987).
- [15] M.F. Ling, T.R. Finlayson, G.L. Raston. *Aust. J. Phys.*, **52**, 913 (1999).
- [16] J.H. Van Vleck. *The theory of Electric and Magnetic susceptibilities* (Oxford Univ. Press, Oxford, England, 1932).
- [17] S. Hudgens, M. Kastner, H. Fritzsche. *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1552 (1974).
- [18] G. Wagoner. *Phys. Rev.*, **118**, 647 (1960).
- [19] J.W. McClure. *Phys. Rev.*, **104**, 666 (1956).
- [20] P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne, C. Semmelhack, Y. Kopelevich, D. Spemann, T. Butz, B. Kohlstrunk, M. Losche. *Phys. Rev. B*, **66**, 024 429 (2002).
- [21] J. Heremans, D. Olk, T. Morell. *Phys. Rev. B*, **49**, 15 122 (1994).
- [22] M.S. Sercheli, Y. Kopelevich, R.R. da Silva, J.H.S. Torres, C. Rettori. *Sol. St. Commun.*, **121**, 579 (2002).
- [23] M.S. Sercheli, Y. Kopelevich, R.R. da Silva, J.H.S. Torres, C. Rettori. *Physica B*, **320**, 413 (2002).
- [24] H.M. McConnell. *J. Chem. Phys.*, **39**, 1910 (1963).
- [25] H.M. McConnell. *Proc. R. A. Welch Found Chem. Res.*, **11**, 144 (1967).
- [26] N. Mataga. *Theoret. Chim. Acta*, **10**, 372 (1968).
- [27] A.A. Ovchinnikov, V.N. Spector. *Synth. Met.*, **27**, B615 (1988).
- [28] A.A. Ovchinnikov, L.I. Shamovsky. *J. Molecul. Struct. (Theochem)*, **251**, 133 (1991).
- [29] A.V. Rode, R.G. Elliman, E.G. Gamaly, A.I. Veinger, A.G. Christy, S.T. Hyde, B. Luther-Davies. *Appl. Surf. Sci.*, **197**, 644 (2002).
- [30] M.-F. Lin, F.-L. Shyu. *J. Phys. Soc. Jap.*, **69**, 3529 (2000).
- [31] C.W. Chiu, F.L. Shyu, C.P. Chang, R.B. Chen, M.F. Lin. *J. Phys. Soc. Jap.*, **72**, 170 (2003).
- [32] K. Wakabayashi, M. Sigrist. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3390 (2000).
- [33] H. Takeda, K. Yoshino. *Jap. J. Appl. Phys.*, **41**, 6436 (2002).
- [34] C.W. Chiu, M.F. Lin, F.L. Shyu. *Physica E*, **11**, 356 (2001).
- [35] M.F. Lin, M.Y. Chen, F.L. Shyu. *J. Phys. Soc. Japan.*, **70**, 2513 (2001).
- [36] K. Harigaya, Y. Kobayashi, K. Takai, J. Ravier, T. Enoki. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, L605 (2002).
- [37] A.C. Котосонов. *Письма ЖЭТФ*, **43**, 37 (1986).
- [38] K. Kobayashi. *Phys. Rev. B*, **48**, 1757 (1993).
- [39] K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Sato, K. Tanaka, T. Yamabe. *Carbon*, **32**, 1517 (1994).
- [40] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe. *J. Phys. Soc. Japan.*, **65**, 1920 (1996).
- [41] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist. *Physica B*, **280**, 388 (2000).
- [42] O.E. Andersson, B.L.V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa, S. Bandow. *Phys. Rev. B*, **58**, 16 387 (1998).

- [43] A. Nakayama, K. Suzuki, T. Enoki, S.L. Divittorio, M.S. Dresselhaus, K. Koga, M. Endo, N. Shindo. *Synth. Met.*, **57**, 3736 (1993).
- [44] K. Wakabayashi, M. Fujita, K. Kusakabe, K. Nakada. *Czechosl. J. Phys.*, **46**, 1865 (1996).
- [45] A.S. Kotosonov, S.V. Kuvshinnikov. *Phys. Lett. A*, **230**, 377 (1997).
- [46] M.F. Lin, K.W.K. Shung. *Phys. Rev. B*, **52**, 8423 (1995).
- [47] S. Bandow. *J. Appl. Phys.*, **80**, 1020 (1996).
- [48] S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima. *Appl. Phys. A*, **73**, 281 (2001).
- [49] L. Liu, G.Y. Guo, C.S. Jayanthi, S.Y. Wu. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 217 206 (2002).
- [50] M. Buhl, A. Hirsch. *Chem. Rev.*, **101**, 1153 (2001).
- [51] E. Osawa. *Kagaku (Kyoto)*, **25**, 843 (яп.) (1970).
- [52] V. Elser, R.C. Haddon. *Nature*, **325**, 792 (1987).
- [53] A. Pasquarello, M. Schlüter, R.C. Haddon. *Science*, **257**, 1660 (1992).
- [54] R.C. Haddon. *Science*, **261**, 1545 (1993).
- [55] R. Zanasì, P. Fowler. *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 270 (1995).
- [56] M. Buhl. *Chem.-Eur. J.*, **4**, 734 (1998).
- [57] R.C. Haddon, A. Pasquarello. *Phys. Rev. B*, **50**, 16 459 (1994).
- [58] M. Saunders, A. Jimenez-Vazquez, R.J. Cross, W.E. Billups, C. Geseberg, J. Gonzalez, A.W. Luo, R.C. Haddon, F. Diederich, A.J. Herrmann. *Amer. Chem. Soc.*, **117**, 9305 (1995).
- [59] D. Jonsson, P. Norman, K. Ruud, H. Agren, T. Helgaker. *J. Chem. Phys.*, **109**, 572 (1998).
- [60] T. Sternfeld, R.E. Hoffman, C. Thilgen, F. Diederich, M. Rabinovitz. *J. Amer. Chem. Soc.*, **122**, 9038 (2000).
- [61] R.C. Haddon, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, S.H. Glarum, R. Tycko, G. Dabbagh, A.R. Kortan, A.J. Muller, A.M. Mujsce, M.J. Rosseinsky, S.M. Zahurak, A.V. Makhija, F.A. Thiel, K. Raghavachari, E. Cocayne, V. Elser. *Nature*, **350**, 46 (1991).
- [62] R.S. Ruoff, D. Beach, J. Cuomo, T. McGuire, R.L. Whetten, F. Diederich. *J. Phys. Chem.*, **95**, 3457 (1991).
- [63] W.L. Luo, H. Wang, R.S. Ruoff, J. Cioslowski, S. Phelps. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 186 (1994).
- [64] V. Buntar, H.W. Weber, M. Ricco. *Sol. St. Commun.*, **98**, 175 (1996).
- [65] D. Arçon, K. Prassides. *Structure and Bonding*, **100**, 129 (2002).
- [66] K. Prassides, S. Margadonna, D. Arcon, A. Lappas, H. Shimoda, Y. Iwasa. *J. Amer. Chem. Soc.*, **121**, 11 227 (1999).
- [67] P.-M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, D.J. Thompson. *Science*, **253**, 301 (1991).
- [68] A. Mrzel, A. Omerzu, P. Umek, D. Mihailovic, Z. Jagličić, Z. Trontelj. *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 329 (1998).
- [69] B. Narymbetov, A. Omerzu, V.V. Kabanov, M. Tokumoto, H. Kobayashi, D. Mihailovic. *Nature*, **407**, 883 (2000).
- [70] R. Blinc, P. Cevc, D. Arcon, A. Omerzu, M. Mehring, S. Knorr, A. Grupp, A.-L. Barra, G. Chouteau. *Phys. Rev. B*, **58**, 14 416 (1998).
- [71] E.H. Lieb. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1201 (1989).
- [72] A. Mielke, H. Tasaki. *Commun. Math. Phys.*, **158**, 341 (1993).
- [73] N. Shima, H. Aoki. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4389 (1993).
- [74] H. Kajii, K. Yoshino, T. Sato, T. Yamabe. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 3146 (2000).
- [75] H. Takeda, H. Kajii, K. Yoshino. *Jap. J. Appl. Phys., Pt 1*, **41**, 3782 (2002).
- [76] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501 (1986).
- [77] M. Igami, K. Nakada, M. Fujita, K. Kusakabe. *Czechosl. J. Phys.*, **46**, 2715 (1996).
- [78] D.J. Klein, L. Bytautas. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5196 (1999).
- [79] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **54**, 7954 (1996).
- [80] K. Wakabayashi, M. Sigrist, M. Fujita. *J. Phys. Soc. Japan*, **67**, 2089 (1998).
- [81] K. Wakabayashi, K. Harigaya. *J. Phys. Soc. Japan*, **72**, 998 (2003).
- [82] K. Kusakabe, M. Maruyama. *Phys. Rev. B*, **67**, 092 406 (2003).
- [83] K. Kusakabe, Y. Takagi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **387**, 231 (2002).
- [84] K. Harigaya. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 1295 (2001).
- [85] K. Harigaya. *Chem. Phys. Lett.*, **340**, 123 (2001).
- [86] Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki, M. Endo. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1744 (2000).
- [87] T. Enoki, N. Kawatsu, Y. Shibayama, H. Sato, R. Kobori, S. Maruyama, K. Kaneko. *Polyhedron*, **20**, 1311 (2001).
- [88] N. Kobayashi, T. Enoki, C. Ishii, K. Kaneko, M. Endo. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1983 (1998).
- [89] H. Sato, N. Kawatsu, T. Enoki, M. Endo, R. Kobori, S. Maruyama, K. Kaneko. *Sol. St. Commun.*, **125**, 641 (2003).
- [90] K. Harigaya. *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 23 (2001).
- [91] K. Harigaya, T. Enoki. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **386**, 205 (2002).
- [92] K. Harigaya, T. Enoki. *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 128 (2002).
- [93] P.O. Lehtinen, A.S. Foster, A. Ayuela, A. Krashennnikov, K. Nordlund, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 017 202 (2003).
- [94] A. Oshiyama, S. Okada, S. Saito. *Physica B*, **323**, 21 (2002).
- [95] S. Okada, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 146 803 (2001).
- [96] S. Okada, A. Oshiyama. *J. Phys. Soc. Japan*, **72**, 1510 (2003).
- [97] T. Hikiyama, X. Hu. *Physica B: Condens Matter., Pt 2*, **329**, 1166 (2003).
- [98] Y.-H. Kim, J. Choi, K.J. Chang, D. Tomanek. *Phys. Rev. B*, **68**, 125 240 (2003).
- [99] H. Takeda, K. Yoshino. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 3225 (2002).
- [100] K. Murata, H. Ushijima. *J. of NIMC*, **4**, 1 (яп.) (1996).
- [101] K. Murata, H. Ushijima, H.J. Ueda. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **7**, 567 (1992).
- [102] Yu.V. Korshak, A.A. Ovchinnikov, A.M. Shapiro, T.V. Medvedeva, V.N. Spektor. *Письма ЖЭТФ*, **43**, 309 (1986).
- [103] Yu.V. Korshak, T.V. Medvedeva, A.A. Ovchinnikov, V.N. Spektor. *Nature*, **326**, 370 (1987).
- [104] Y. Cao, P. Wang, Z. Hu, S. Li, L. Zhang. *Synth. Met.*, **27**, B625 (1988).
- [105] Y. Cao, P. Wang, Z. Hu, S. Li, L. Zhang. *Sol. St. Commun.*, **68**, 817 (1988).
- [106] H. Tanaka, K. Tokuyama, T. Sato, T. Ota. *Chem. Lett.*, **10**, 1813 (1990).
- [107] J.B. Torrance, S. Oostra, A. Nazzal. *Synth. Met.*, **19**, 70 (1987).
- [108] M. Ota, M. Otani, M. Igarashi. *Chem. Lett.*, **7**, 1179 (1989).
- [109] Y.M. Shulga, A.I. Boldyrev, A.A. Ovchinnikov. *Chem. Phys. Lett.*, **189**, 577 (1992).
- [110] K. Kawabata, M. Mizutani, M. Fukuda, S. Mizogami. *Synth. Met.*, **33**, 399 (1989).

- [111] K. Tanaka, M. Kobashi, H. Sanekata, A. Takata, T. Yamabe, S. Mizogami, K. Kawabata, J. Yamaguchi. *J. Appl. Phys.*, **71**, 836 (1992).
- [112] S. Mizogami, M. Mizutani, M. Fukuda, K. Kawabata. *Synth. Met.*, **43**, 3271 (1991).
- [113] K. Murata, T. Masuda, H. Ueda. *Chem. Express*, **5**, 597 (1990).
- [114] K. Murata, H. Ueda, K. Kawaguchi. *Synth. Met.*, **44**, 357 (1991).
- [115] Yu.A. Katulevskii, M.A. Magrupov, A.A. Muminov. *Phys. St. Sol. (a)*, **127**, 223 (1991).
- [116] H. Araki, R. Matsuoka, K. Yoshino. *Sol. St. Commun.*, **79**, 443 (1991).
- [117] H. Araki, K. Yoshino. *Jap. J. Appl. Phys., Pt 2*, **31**, L130 (1992).
- [118] H. Araki, Y.B. Roh, N. Kuwamura, K. Yoshino. *Jap. J. Appl. Phys., Pt 2*, **31**, L337 (1992).
- [119] K. Murata, H. Ushijima, H. Ueda, K. Kawaguchi. *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.*, **18**, 1265 (1991).
- [120] H. Ushijima, K. Murata, H. Ueda, K. Kawaguchi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **233**, 351 (1993).
- [121] R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, W. Kappel, S. Kobayashi, Z. Osawa. *Carbon*, **37**, 1 (1999).
- [122] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, A.P. Douvalis, I.S. Sanders. *Nature*, **420**, 156 (2002).
- [123] K.-H. Han, D. Spemann, P. Esquinazi, R. Höhne, V. Riede, T. Butz. *J. Magn. Magn. Mater.*, **270**, (2004).
- [124] T.L. Makarova, B. Sundqvist, Y. Kopelevich. *Synth. Met.*, **137**, 1335 (2003).
- [125] T.L. Makarova, B. Sundqvist. *High Pressure Res.*, **23**, 135 (2003).
- [126] M. Ata, M. Machida, H. Watanabe, J. Seto. *Jap. J. Appl. Phys.*, **33**, 1865 (1994).
- [127] A.S. Lobach, Y.M. Shul'ga, O.S. Roshchupkina, A.I. Rebrov, A.A. Perov, Y.G. Morozov, V.N. Spector, A.A. Ovchinnikov. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 375 (1998).
- [128] J.S. Miller. *Adv. Mater.*, **4**, 298 (1992).
- [129] H. Ueda, K. Murata. *Nippon Kagaku Kaichi*, No 12, 855 (1992).
- [130] A. Ouchi, K. Saito, Y. Koga. *Chem. Lett.*, No 12, 1083 (1995).
- [131] R. Höhne, P. Esquinazi. *Adv. Mater.*, **14**, 753 (2002).
- [132] V.D. Blank, S.G. Buga, G.A. Dubitsky, N.R. Serebryanaya, M.Y. Popov, B. Sundqvist. *Carbon*, **36**, 319 (1998).
- [133] O.E. Kvyatkovskii, M.G. Shelyapina, B.F. Shchegolev, L.S. Vorotilova, I.B. Zakharova. *Abstracts IWFAC'2003* (St. Petersburg, Russia, 2003) p. 270.
- [134] A.N. Andriotis, M. Menon, R.M. Sheetz, L. Chernozatonskii. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 026 801 (2003).

Редактор Л.В. Беляков

## Magnetic properties of carbon structures. Review

T.L. Makarova

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Science,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Described are magnetic properties of main allotropic modifications of carbon: those of diamond, graphite, nanographite, nanotubes, fullerenes. The properties of the nanocarbon are considered in terms of an interrelationship between structural imperfection and magnetic ordering. Experimental results on the high-temperature ferromagnetism in carbon structures, as well as some theoretical models of magnetic carbon are presented.