

05,04

## Особенности магнитных свойств наночастиц ферригидрита бактериального происхождения: смещение петли гистерезиса

© Д.А. Балаев<sup>1,2</sup>, А.А. Красилов<sup>2</sup>, А.А. Дубровский<sup>1,3</sup>, С.В. Семенов<sup>1,2</sup>, С.И. Попков<sup>1,2</sup>,  
С.В. Столяр<sup>1,2</sup>, Р.С. Исхаков<sup>1</sup>, В.П. Ладыгина<sup>4</sup>, Р.Н. Ярославцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур,  
Вроцлав, Польша

<sup>4</sup> Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма  
при президиуме КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 2015 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования магнитного гистерезиса систем суперпарамагнитных наночастиц ферригидрита бактериального происхождения. Гистерезисные свойства определяются наличием нескомпенсированного магнитного момента в антиферромагнитных наноразмерных частицах. При условиях охлаждения во внешнем поле наблюдается смещение петли гистерезиса относительно начала координат. Указанные особенности являются следствием как обменной связи нескомпенсированного магнитного момента и антиферромагнитного „ядра“ частиц, а также вызваны процессами, аналогичными поведению частных петель гистерезиса, обусловленными большими величинами значений локальных полей анизотропии наночастиц ферригидрита.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ на 2014–2016 гг.

### 1. Введение

Интерес, проявляемый к антиферромагнитным (АФ) наночастицам, вызван их необычными магнитными свойствами, которые кардинально отличаются от свойств аналогичных объемных АФ-материалов [1]. Основное отличие — это появление у наноразмерной частицы нескомпенсированного магнитного момента  $\mu_{\text{unc}}$ , вызванное наличием дефектов и поверхностными эффектами, например, нечетным количеством АФ-подрешеток. Как оказалось, величина  $\mu_{\text{unc}}$  для частиц порядка нескольких nm может составлять сотни магнетон Бора, что уже сравнимо с магнитным моментом ферримагнитных частиц такого же размера [1,2]. Для практических приложений магнитоактивных наночастиц, таких как, например, адресная доставка лекарственных средств в организме, АФ-наночастицы могут успешно „конкурировать“ с ферримагнитными „аналогами“. Наличие нескомпенсированного магнитного момента приводит к суперпарамагнитному (SP) поведению системы АФ-наночастиц с характерной температурой блокировки  $T_B$ , гистерезисными петлями намагниченности при  $T < T_B$ . Также в этих системах наблюдается смещение петли магнитного гистерезиса при условиях охлаждения во внешнем поле.

Смещение петли магнитного гистерезиса характерно для объектов, содержащих интерфейсы ферромагнитной (FM) и АФ-фаз, и вызвано обменной связью между

ними. И хотя обменное смещение было обнаружено в 50-е годы прошлого века [3] и исследовалось как на пленочных слоистых структурах, так и в объемных гетерофазных материалах [4], в последнее время, ввиду возможных практических применений, в этом ключе активно изучаются магнитные наночастицы [5]. В них, даже при химической однородности частиц, поверхностные атомы могут обладать отличными от „ядра“ частицы магнитными характеристиками, и здесь также возможна реализация механизма обменной связи между „ядром“ и поверхностью [6–8].

Далеко не все особенности поведения магнитных свойств АФ-наночастиц поняты к настоящему времени [1,9]. В данной работе приводятся результаты исследования гистерезисного поведения магнитного момента наночастиц ферригидрита, которые, обладая АФ-порядком [10,11], также демонстрируют эффект смещения петли магнитного гистерезиса [9,10,12,13]. Номинальная химическая формула этого гидроксида железа —  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , содержание „воды“ может меняться. Ферригидрит может быть получен как путем химического синтеза, так и извлечен из продуктов жизнедеятельности организмов. Наиболее известен коммерческий продукт — ферритин, извлекаемый из селезенки лошади (horse spleen ferritin), который представляет собой частицу ферригидрита внутри белковой оболочки с внутренним диаметром 5–8 nm. В цикле работ [14–18] было показано, что наночастицы ферригидрита, раз-

мерами несколько nm при общем количестве атомов железа  $N_{\text{Fe}} \sim 2000\text{--}2500$  могут быть также получены и путем извлечения из продуктов жизнедеятельности бактерий, культивируемых в определенных условиях. В работах [19,20] было показано, что средний размер (или количество  $N_{\text{Fe}}$ ) и соответствующие температуры блокировки ансамбля наночастиц такого ферригидрита бактериального происхождения могут быть изменены в сторону увеличения путем низкотемпературной термообработки. Это позволило в данной работе сопоставить величины, характеризующие смещение петли магнитного гистерезиса для частиц ферригидрита, различающихся средним размером.

## 2. Эксперимент

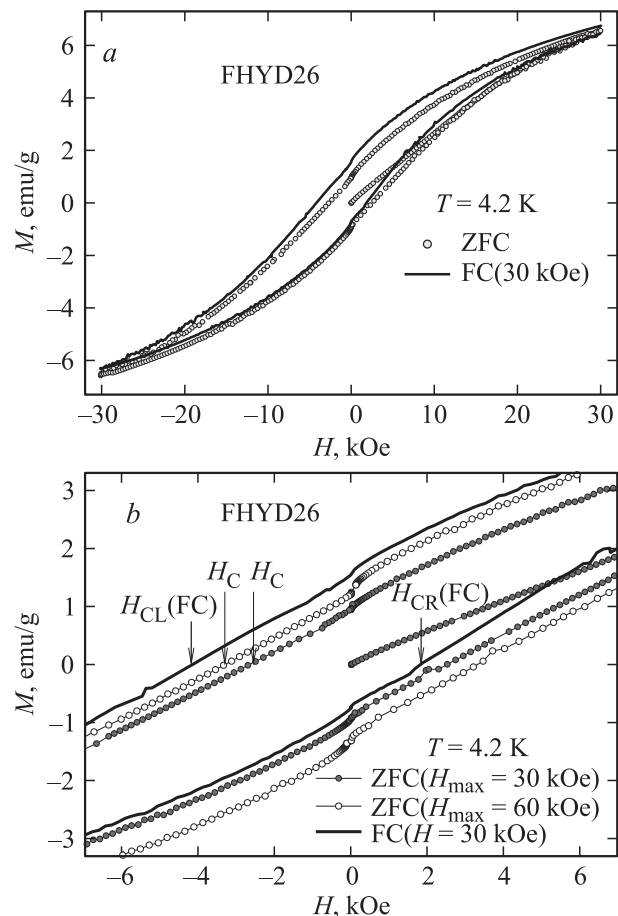
**Образцы.** Штамм *Klebsiella oxytoca* был выделен из сапропеля озера Боровое в Красноярском крае. Микроорганизмы выращивались в анаэробных условиях. Путем многократной ультразвуковой обработки бактериальных осадков, их промывания и центрифугирования получался устойчивый золь наночастиц в водном растворе, который в дальнейшем высушивался. Описанный способ [14,15,18] позволяет воспроизводимо получать наночастицы ферригидрита, что надежно идентифицируется из анализа мессбауэровских спектров.

Исследовались как исходные порошки магнитных наночастиц ферригидрита различных партий приготовления, так и образцы, прошедшие низкотемпературную обработку в воздушной атмосфере при  $150^\circ\text{C}$  в течение различного времени (до 240 h). Как было показано [20], проводимый отжиг не приводит к образованию других фаз оксида железа, но вследствие укрупнения частиц увеличивается их температура блокировки. В данной работе образцы ферригидрита (FHYD) обозначены в соответствии с этой величиной — FHYD- $X$ , где  $X$  — значение температуры, при которой температурная зависимость магнитного момента  $M(T)$  во внешнем поле  $H = 1$  kOe (в условиях охлаждения в нулевом внешнем поле) демонстрирует максимум.

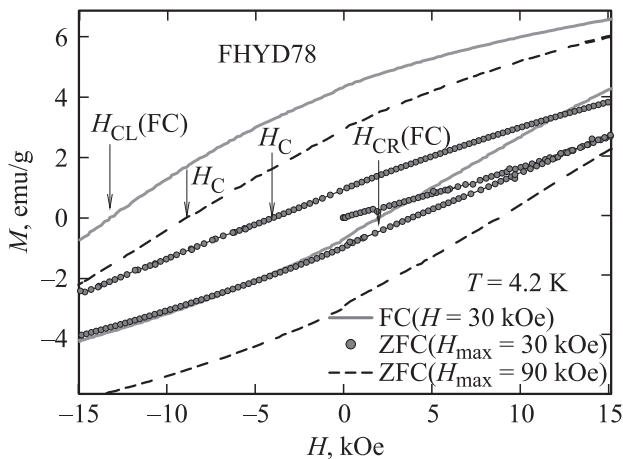
**Магнитные измерения.** Магнитные измерения проводились на вибрационном магнетометре [21]. Исследуемый порошок фиксировался в измерительной капсуле в парафине. Данные корректировались на диамагнитный сигнал от капсулы с парафином и приведены ниже в единицах emu на единицу массы исследуемого порошка. Использовались режимы охлаждения без поля (ZFC — zero field cooling) и в поле (FC — field cooling). Сдвиг петли магнитного гистерезиса исследован после охлаждения в условиях FC при  $H = 30$  kOe до температуры 4.2 K, после чего зависимость  $M(H)$  измерялась при циклировании внешнего поля в диапазоне  $\pm 30$  kOe. Охлаждение в поле проводилось от температуры 120 K, что заведомо превышает температуру максимума зависимости  $M(T)$  и температуру необратимого поведения зависимостей  $M(T)$  в условиях ZFC и FC. В условиях ZFC петли гистерезиса измерялись до различных максимальных значений приложенного поля  $H_{\text{max}}$ .

## 3. Результаты и обсуждение

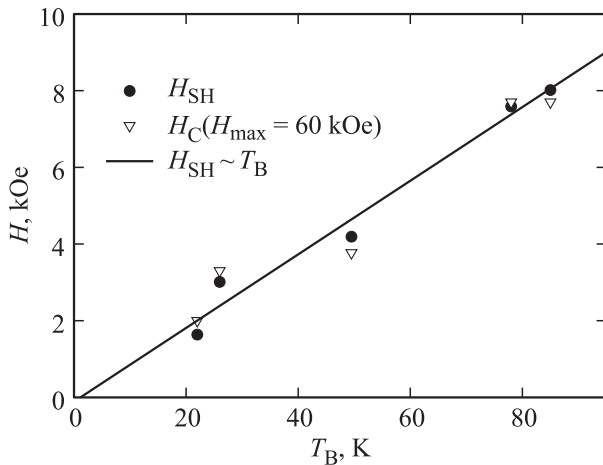
На рис. 1, *a* приведены гистерезисные зависимости  $M(H)$  образца FHYD26 в условиях ZFC ( $H_{\text{max}} = 30$  kOe) и FC. Сдвиг петли гистерезиса в условиях FC как по горизонтальной оси ( $H$ ), так и по вертикальной оси ( $M$ ) отчетливо виден из этих данных. Рис. 1, *b* иллюстрирует указанное поведение в увеличенном масштабе, на этом рисунке также приведен участок петли гистерезиса при значении  $H_{\text{max}} = 60$  kOe. Для условий FC обозначим величины „коэрцитивной силы“  $H_{\text{CL}}(\text{FC})$  и  $H_{\text{CR}}(\text{FC})$  как значения поля, при которых соответственно спадающая и возрастающая ветви петли гистерезиса пересекают ось абсцисс —  $H$ . Эти обозначения, так же как и значения коэрцитивной силы  $H_{\text{C}}$  при значениях  $H_{\text{max}} = 30$  kOe и 60 kOe, указаны на рис. 1, *b*. Видно, что значение  $H_{\text{CL}}(\text{FC})$  превышает величину  $H_{\text{C}}$  как при  $H_{\text{max}} = 30$  kOe, так и при  $H_{\text{max}} = 60$  kOe, а сдвиг возрастающей части петли гистерезиса в условиях FC значительно меньше (значение  $H_{\text{CR}}(\text{FC})$  достаточно близко к величине  $H_{\text{C}}(H_{\text{max}} = 30$  kOe)).



**Рис. 1.** Петли гистерезиса образца FHYD26 в режимах FC ( $H_{\text{FC}} = 30$  kOe) и ZFC (при значениях максимально приложенного поля  $H_{\text{max}} = 30$  и 60 kOe) при  $T = 4.2$  K. На (b) эти зависимости показаны в увеличенном масштабе в окрестности начала координат и даны примеры определения значений  $H_{\text{C}}$ ,  $H_{\text{CL}}(\text{FC})$ ,  $H_{\text{CR}}(\text{FC})$ .



**Рис. 2.** Детали петель гистерезиса при  $T = 4.2$  К образца FHYD78 в режимах FC ( $H_{FC} = 30$  кОе) и ZFC (при значениях поля  $H_{max} = 30$  и  $90$  кОе) в окрестности начала координат.



**Рис. 3.** Зависимости величины смещения петли гистерезиса  $H_{SH}$  для режима FC ( $H_{FC} = 30$  кОе) и коэрцитивной силы  $H_C$  в условиях ZFC (при  $H_{max} = 60$  кОе,  $T = 4.2$  К) от температур блокировки для исследованных образцов. Прямая линия — аппроксимация данных  $H_{SH}(T_B)$  линейной зависимостью.

Описанное поведение характерно и для образцов с большей температурой блокировки. Рис. 2 представляет данные для образца FHYD78 ( $T_B \approx 78$  К); на этом рисунке в увеличенном масштабе зависимость  $M(H)$  в режиме FC при  $H = 30$  кОе приведена вместе с петлями гистерезиса, полученными при значениях  $H_{max} = 30$  кОе и  $90$  кОе.

Для количественной характеристики смещения петли магнитного гистерезиса используется величина, характеризующая, сдвиг зависимости  $M(H)$  по оси абсцисс относительно начала координат [4,5]. В обозначениях, введенных выше, она выражается следующим образом:  $H_{SH} = \{|H_{CL}(FC)| + |H_{CR}(FC)|\}/2$ . Из анализа данных рис. 1, 2 можно получить, что значение  $H_{SH}$  составляет  $\approx 3.0$  кОе и  $7.6$  кОе для образцов FHYD26 и FHYD78 соответственно, т.е. сдвиг петли гистерезиса возрастает

с увеличением  $T_B$ , или с увеличением размера частиц. Такая тенденция имеет место для всех исследованных образцов, рис. 3 иллюстрирует зависимость  $H_{SH}(T_B)$ .

Возможны по крайней мере две причины такого поведения. Первая связана с механизмом обменной связи AF- и FM-фаз в частицах. Другой возможной причиной может быть то, что зависимости  $M(H)$  в режиме FC отражают поведение частных петель гистерезиса. Рассмотрим указанные механизмы подробнее.

**Обменное смещение.** Классический механизм обменной связи в структуре FM/AF подразумевает, что дополнительный источник однонаправленной магнитной анизотропии, приводящий к смещению петли магнитного гистерезиса, возникает при охлаждении структуры FM/AF во внешнем магнитном поле от температуры, превышающей температуру Нееля антиферромагнетика [4,5]. Применительно к магнитным наночастицам рассматривается взаимодействие между магнитными моментами поверхности и „ядра“ частицы. Если „ядро“ ферро- или ферримагнитное, поверхностные спины могут проявлять поведение типа спинового стекла [4–6]. Для AF-частиц нескомпенсированный магнитный момент, во многих случаях формируется поверхностными атомами, которым также присуще спин-стекловое поведение. Для таких систем обменное взаимодействие приводит к смещению петли магнитного гистерезиса при охлаждении во внешнем поле от температуры, превышающей температуру блокировки.

Величина поля обменного смещения  $H_{EB}$  для FM/AF-структур определяется соотношением между параметрами антиферромагнетика (обменной константой  $A_{AF}$ , константой анизотропии  $K_{AF}$ ), и ферромагнетика (намагниченностью насыщения  $M_{FM}$  и толщиной FM-слоя  $d_{FM}$ ) [4,5])

$$H_{EB} = 2(A_{AF}K_{AF})^{1/2}/M_{FM}d_{FM}. \quad (1)$$

Для исследуемых образцов точно определяется температура блокировки, поэтому здесь получим зависимость  $H_{EB}$  от этой величины.

Ферригидрит упорядочен антиферромагнитно и обладает нескомпенсированным магнитным моментом, и в результате кривая намагничивания определяется суперпозицией двух вкладов: FM-вклад (гистерезис при  $T < T_B$ ) с признаками стремления к насыщению в больших полях и линейный по полю вклад, связанный с магнитной восприимчивостью антиферромагнетика [1,7,12,18,19], см. также рис. 1, а. Ясно, что FM-вклад связан с нескомпенсированным магнитным моментом  $\mu_{unc}$ , причем исследования магнитных свойств наночастиц ферритина и ферригидрита [1,10,12,18,19,22] показали, что

$$\mu_{unc} \sim N_{Fe}^{1/2}, \quad (2)$$

где  $N_{Fe}$  — количество атомов железа в частице. Поскольку  $M_{FM} = \mu_{unc}/V$ , где  $V$  — объем частицы, и  $V \sim N_{Fe}$ , получаем  $M_{FM} \sim N_{Fe}^{-1/2} \sim V^{-1/2}$ .

Что касается возможного варьирования величины  $d_{FM}$  в (1) для исследуемых образцов, то можно считать,

что  $d_{\text{FM}} \approx \text{const}$ . Действительно, согласно классическому рассмотрению Нееля, если для АФ-частицы выполняется соотношение (2), то причиной FM-вклада являются дефекты АФ-упорядочения на поверхности и в объеме частицы. Для исследуемых образцов со значением  $T_B \sim 20$  К количество  $N_{\text{Fe}}$  составляет  $\sim 2.5-3 \cdot 10^3$  [17,18], следовательно, количество FM-упорядоченных атомов  $\sim 50$ , что соответствует  $\sim 2\%$  от  $N_{\text{Fe}}$  и  $\sim 4\%$  от количества поверхностных атомов (для кубической формы). При увеличении  $N_{\text{Fe}}$  доля FM-упорядоченных атомов будет уменьшаться, и мало вероятно, что при этом толщина FM-слоя кардинально изменится.

Объем частиц связан с температурой блокировки  $T_B$  на основании соотношения Нееля–Брауна (Néel–Brown) [1]

$$T_B \approx K_{\text{AF}}V/25k. \quad (3)$$

В этом выражении  $k$  — константа Больцмана, множитель  $\approx 25$  в знаменателе соответствует логарифму отношения характерных времен статических магнитных измерений и SP релаксации частицы. При выполнении условия (2), и, следовательно, соотношения  $M_{\text{FM}} \sim V^{-1/2}$ , из выражений (1) и (3) легко получить, что  $H_{\text{EB}} \sim T_B^{1/2}$ .

Для полученных данных, представленных на рис. 3, зависимость  $H_{\text{SH}}(T_B)$  наилучшим образом описывается линейной зависимостью  $H_{\text{SH}} \sim T_B^a$  (при  $a \approx 0.8-1.0$ ), т. е., несмотря на некоторый разброс экспериментальных точек для образцов различных партий приготовления, можно утверждать, что сдвиг петли гистерезиса с ростом  $T_B$  увеличивается быстрее, чем можно ожидать для механизма обменного смещения. Последнее может свидетельствовать о дополнительном вкладе в наблюдаемый эффект, который, скорее всего, вызван так называемым „эффектом частной петли гистерезиса“ (minor loop effect) [23].

Эффект частной петли гистерезиса. Если величина поля, в котором проводятся измерения в режиме FC меньше величины поля необратимого поведения зависимости  $M(H)$ , то условия FC являются некоторым аналогом условий ZFC, а наблюдаемый сдвиг петли гистерезиса в этом случае может отражать поведение частных петель. И действительно, петли магнитного гистерезиса наночастиц ферригидрита при низких температурах обычно характеризуются очень высокими значениями полей необратимости [9,19], и при значениях  $H_{\text{max}}$  порядка 60–90 кОе петли остаются открытыми [9,19], что имеет место и для исследованных в данной работе образцов. Как следствие, значение  $H_C$  зависит от величины  $H_{\text{max}}$ , что видно из данных рис. 1, 2. Рис. 4 иллюстрирует зависимость  $H_C$  от  $H_{\text{max}}$  образца FHYD78 при  $T = 4.2$  К.

В свою очередь, значения  $H_C$  при фиксированной величине  $H_{\text{max}}$  зависят от температуры блокировки образцов, т. е. от размера частиц. На рис. 3 совместно с данными  $H_{\text{SH}}(T_B)$  приведены значения  $H_C(H_{\text{max}} = 60 \text{ кОе})$

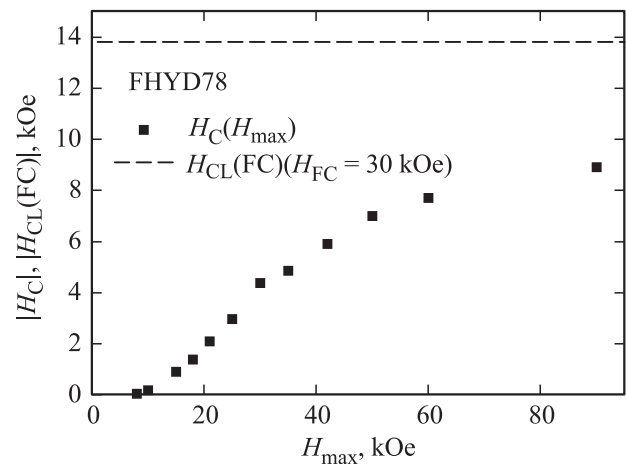


Рис. 4. Зависимости коэрцитивной силы  $H_C$  в условиях ZFC при  $T = 4.2$  К от величины максимально приложенного поля  $H_{\text{max}}$  для образца FHYD78. Горизонтальная пунктирная линия соответствует значению  $H_{\text{CL}}(\text{FC})$  (при  $H_{\text{FC}} = 30 \text{ кОе}$ ) для этого образца.

для исследованных образцов. Видно, что зависимости  $H_{\text{SH}}(T_B)$  и  $H_C(T_B)$  коррелируют между собой. Следовательно, при увеличении  $T_B$  возрастает также и значение коэрцитивной силы предельной петли гистерезиса  $H_C^*$ . Тогда для образцов с большей температурой блокировки измерения в режиме FC проводятся при меньшем значении  $H_{\text{FC}}/H_C^*$ , и для них влияние „эффекта частной петли гистерезиса“ будет проявляться сильнее. Таким образом, наблюдаемый сдвиг петли гистерезиса и достаточно сильная зависимость  $H_{\text{SH}} \sim T_B$  могут быть связаны с поведением, аналогичным поведению частных петель гистерезиса.

Следует отметить, что нельзя проводить полную аналогию поведения частных петель гистерезиса ферромагнетика, которые определяются движением доменных стенок, с исследуемой системой. Для ансамбля АФ-наночастиц гистерезисное поведение вызвано процессами перескока вектора магнитного момента частицы ( $\mu_{\text{unc}}$ ) через энергетические барьеры, вызванные магнитной анизотропией [9], хотя и условия FC можно считать некоторым аналогом приложения значительно большего по величине поля в условиях ZFC.

Обратимся к соотношению наблюдаемой величины  $H_{\text{CL}}(\text{FC})$  и зависимости  $H_C(H_{\text{max}})$  — рис. 4. Экспериментальная зависимость  $H_C(H_{\text{max}})$  имеет вид S-образной кривой с признаками стремления к насыщению в больших полях. Видно, что величина  $H_{\text{CL}}(\text{FC})$  при  $H_{\text{FC}} = 30 \text{ кОе}$  значительно превышает данные  $H_C(H_{\text{max}})$  в области больших полей, хотя экстраполировать эту зависимость в область полей до нескольких сотен кОе для оценки значения  $H_C^*$  весьма затруднительно. Следовательно, соотносить наблюдаемое смещение петли гистерезиса в условиях FC только с эффектами, связанными с частными петлями гистерезиса, не следует. Видимо, оба рассмотренных механизма дают вклад в наблюдаемое в эксперименте смещение петли гистерезиса.

## 4. Заключение

Наночастицы ферригидрита, проявляющие суперпарамагнитное поведение, демонстрируют эффект смещения петли магнитного гистерезиса при охлаждении во внешнем поле от температуры, превышающей температуру блокировки. Величина, характеризующая смещение петли гистерезиса относительно начала координат ( $H_{SH}$ ), возрастает при увеличении температуры блокировки частиц, причем, при одинаковых значениях  $H_{FC} = 30$  кОе, зависимость  $H_{SH}(T_B)$  — практически линейная функция.

Анализ полученных данных показал, что наблюдаемое смещение петли гистерезиса может быть связано с двумя механизмами: (1) процессами, аналогичным поведению частных петель гистерезиса и (2) обменной связью между ферромагнитной фазой (нескомпенсированным магнитным моментом, обуславливающим суперпарамагнитное поведение) и антиферромагнитным „ядром“ частиц. По-видимому, оба механизма сосуществуют, и для выявления их вкладов необходимы дальнейшие исследования.

## Список литературы

- [1] S. Mørup, D.E. Madsen, C. Fradsen, C.R.H. Bahl, M.F. Hansen. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213 202 (2007).
- [2] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов. *ЖЭТФ* **134**, 514 (2008).
- [3] W.P. Meiklejohn, C.P. Bean. *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
- [4] J. Nogués, I.K. Schuller. *JMMM* **192**, 203 (1999).
- [5] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró. *Phys. Rep.* **422**, 65 (2005).
- [6] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999).
- [7] S.A. Makhlof, H. Al-Attar, R.H. Kodama. *Solid State Commun.* **145**, 1 (2008).
- [8] A. Punnoose, M.S. Seehra. *Appl. Phys.* **91**, 10, 7766 (2002).
- [9] N.J.O. Silva, V.S. Amaral, A. Urtizbera, R. Bustamante, A. Millan, F. Palacio, E. Kampert, U. Zeitler, S. de Brion, O. Iglesias, A. Labarta. *Phys. Rev. B* **84**, 104 427 (2011).
- [10] S.A. Makhlof, F.T. Parker, F.E. Spada, A.E. Berkowitz. *J. Appl. Phys.* **81**, 8, 5561 (1997).
- [11] M.S. Seehra, V.S. Babu, A. Manivannan, J.W. Lynn. *Phys. Rev. B* **61**, 3513 (2000).
- [12] A. Punnoose, T. Phanthavady, M.S. Seehra, N. Shah, G.P. Huffman. *Phys. Rev. B* **69**, 054 425 (2004).
- [13] T.S. Berquó, J.J. Erbs, A. Lindquist, R.L. Penn, S.K. Banerjee. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 176 005 (2009).
- [14] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, В.П. Ладыгина, Р.С. Исхаков, П.П. Пустошилов. *Неорган. материалы* **42**, 763 (2006).
- [15] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, Е.А. Денисова, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, А.П. Пузырь, П.П. Пустошилов, М.А. Бихетина. *Неорган. материалы* **41**, 1 (2007).
- [16] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов, С.В. Столяр, В.П. Ладыгина, Д.А. Балаев, Л.А. Ищенко, М. Балашою. *ФТТ* **52**, 277 (2010).
- [17] M. Balasoiu, S.V. Stolyar, R.S. Iskhakov, L.A. Ischenko, Y.L. Raikher, A.I. Kuklin, O.L. Orelovich, Yu.S. Kovalev, T.S. Kurkin. *Rom. J. Phys.* **55**, 7–8, 782 (2010).
- [18] Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, А.А. Красиков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Е.Д. Хилажева. *Письма ЖЭТФ* **98**, 3, 160 (2013).
- [19] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.А. Дубровский, С.В. Семенов, О.А. Баюков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Л.А. Ищенко. *ЖЭТФ* **146**, 546 (2014).
- [20] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.А. Дубровский, О.А. Баюков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Р.Н. Ярославцев. *Письма ЖТФ* **41**, 14, 88 (2015).
- [21] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. *ПТЭ* **3**, 167 (1985).
- [22] J.G.E. Harris, J.E. Grimaldi, D.D. Awschalom, A. Chiltero, D. Loss. *Phys. Rev. B* **60**, 3513 (1999).
- [23] S. Giri, M. Patra, S. Majumdar. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 073 201 (2011).