

PACS numbers: 61.46.Bc, 61.50.Lt, 75.20.En, 75.30.Cr, 75.30.Gw, 75.45.+j, 75.75.-c

Квантовые и структурноразмерные свойства ферромагнитных наночастиц: особенности никелевых и железных кластерных систем

А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, Ю. А. Куницкий*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина
*Технический центр НАН Украины,
ул. Покровская, 13,
03070 Киев-70, Украина*

Построен формализм исследования магнитных свойств ферромагнитных наночастиц (кластеров). Установлено, что магнитные параметры наночастиц испытывают скачок при изменении их пространственной атомной структуры. Рассмотрены процессы термоактивированной и квантовой релаксаций магнитных моментов кластеров. Показано, что, варьируя величину внешнего магнитного поля, прикладываемого к наночастицам, можно менять в широком диапазоне физические характеристики магнитных квантовых флуктуаций (температуру кроссовера, скорость квантовых флуктуаций, время перемагничивания).

Побудовано формалізм дослідження магнетних властивостей ферромагнетних наночастинок (кластерів). Встановлено, що магнетні параметри наночастинок зазнають стрибок при зміні їх просторової атомарної структури. Розглянуто процеси термоактивованої та квантової релаксацій магнетних моментів кластерів. Показано, що варіюванням величини зовнішнього магнетного поля, що прикладене до наночастинок, можна змінювати в широкому діяпазоні фізичні характеристики магнетних квантових флюктуацій (температуру кросоверу, швидкість квантових флюктуацій, час перемагнетування).

The investigation formalism for magnetic properties of ferromagnetic nanoparticles (clusters) is elaborated. As revealed, the magnetic parameters of nanoparticles discontinue due to variation of their spatial atomic structure. The processes of thermoactivated and quantum relaxations of clusters magnetic moments are considered. As shown, by the variation of a magnitude of external magnetic field applied to the nanoparticles, one can vary magnetic quantum-fluctuation physical characteristics (crossover temperature, quan-

tum-fluctuations rate, and magnetization reversal time) in a wide range.

Ключевые слова: наночастица, ГЦК-структура, икосаэдрическая структура, магнитный момент, магнитная релаксация, суперпара- и ферромагнетизм, температура кроссовера, квантовые флуктуации.

(Получено 1 апреля 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современной физики твердого тела является исследование свойств наноразмерных ферромагнитных частиц. Это обусловлено кардинальным отличием физических свойств наночастиц и объемных тел, которое, прежде всего, проявляется в наличии у частиц размерного эффекта. Данный эффект является следствием сопоставимости размеров наночастиц с характерным масштабом изменения физических параметров материалов. Кроме того, в наноразмерных частицах существенна доля поверхностных атомов, что, в свою очередь, может привести к появлению у них новых свойств и структурных состояний. В наночастицах, в силу невозможности коллективных возмущений волн с длинами, которые превышают размер частицы (так называемый «finite size effect» [1]), заметно меняются также и термодинамические свойства.

Уникальные свойства ферромагнитных наночастиц обуславливают широкие перспективы их использования в химии (например, сорбенты и катализаторы), медицинской диагностике, в качестве элементной базы в запоминающих устройствах на магнитной основе [2–7]. Последние, в частности, планируется реализовать путем формирования островковых пленок. При этом в качестве бита информации выступает однородно намагниченное состояние наночастицы, которая находится на поверхности пленки.

Следует также указать на ряд монографий [8–13] и обзоров [14–19], в которых достаточно полно и всесторонне изложены свойства малых ферромагнитных частиц и рассмотрены прикладные аспекты их получения и использования. Вместе с тем, ряд задач связанных, прежде всего с получением сверхмалых ферромагнитных наночастиц с заданными физическими характеристиками, экспериментальным исследованием их и теорией, описывающей процессы как в самих наночастицах, так и влияние на них внешних факторов (температуры, внешнего магнитного поля, излучения, давления, реакции среды), еще требуют своего детального изучения и соответствующего решения.

Особое место среди указанных выше объектов занимают наночастицы (кластеры), которые состоят из конечного числа атомов. Характерные размеры таких частиц не превышают 10 нм. Наиболее

распространенными пространственными атомными конфигурациями кластеров ферромагнитных металлов являются кубическая, ОЦК, ГЦК, гексагональная и икосаэдрическая с осью симметрии пятого порядка, запрещенной трансляционной симметрией в объемном теле. Существование таких кластеров доказано численными расчетами [20, 21] и подтверждено экспериментально [22–25].

Важным процессом, характеризующим магнитные свойства кластеров, является процесс их намагничивания во внешнем магнитном поле. При этом следует учесть, что экспериментальное исследование ферромагнитных наночастиц Fe, Co, Ni, а также сформированных на их основе композитов, усложнено тем обстоятельством, что при обычных условиях синтеза наночастицы имеют оксидную оболочку. Для того чтобы избежать влияния этого слоя, наночастицы изготавливают в специальных матрицах или капсулируют в оболочку из материала, который предохраняет от окисления [26–28].

Перспективным является также размещение ферромагнитных кластеров Fe, Co, Ni внутри углеродных нанотрубок. В этом случае кластеры выступают в роли катализаторов роста нанотрубок. Благодаря химически замкнутым и чрезвычайно устойчивым связям между атомами углерода, которые образуют нанотрубку, последняя служит хорошей инертной капсулой для ферромагнитных наночастиц и полученных на их основе сплавов [27–31].

В приведенном выше контексте следует выделить работы [32–40], в которых изучались магнитные свойства наноразмерных частиц в разных соединениях. В частности, в [34, 35] исследован переход наночастиц Ni, находящихся в матрицах SiO₂, Al₂O₃, из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние. Изучение суперпарамагнитного состояния кластеров Ni в нанопорах углерода и намагничивания наночастиц Fe и композитов Fe₃C, капсулированных в углеродных нанотрубках, осуществлялось в работах [37, 39, 40]. Влияние размерного фактора наночастиц Fe, покрытых оксидной оболочкой, на их магнитные свойства исследовано в [41]. Полученное в этой работе значение коэрцитивной силы $\cong 8 \cdot 10^4$ А/м соответствовало наночастицам Fe с характерными размерами 20–25 нм.

Следует заметить, что в указанных выше работах исследовались наночастицы с достаточно малой агрегацией. Это давало возможность использовать для интерпретации экспериментальных данных теоретические модели, в которых наночастицы рассматривались изолированными. При этом считалось, что частицам, которые полагались сферическими или моделировались в форме куба, соответствует, как правило, атомная ГЦК-структура.

Очевидно, что существование у ферромагнитных наночастиц нескольких типов пространственных атомных структур (например, ГЦК и икосаэдрическая для Ni, икосаэдрическая и ОЦК для кластеров Fe) должно отражаться и на физических свойствах самих частиц.

На это, в частности, указывают и экспериментально обнаруженные аномалии намагниченности кластеров Ni [42], которые авторами интерпретировались наличием у наночастиц двух разных направлений осей легкого намагничивания (ОЛН), соответствующих икосаэдрической и ГЦК атомным структурам. Вывод относительно связи между симметрией кластеров Ni и их электронным спектром сделан и в работе [43].

Еще одним важным физическим процессом, характеризующим установление спинового равновесия в системе ферромагнитных наноразмерных частиц, является релаксация векторов их магнитных моментов. В частности, эксперименты [44–47] показали наличие особого состояния системы наночастиц, которое определялось отсутствием гистерезиса намагничивания. При этом поведение магнитных моментов \mathbf{M} частиц было подобно поведению парамагнитных ионов, что дало возможность назвать такое состояние наночастиц, по аналогии с указанным выше состоянием ионов, суперпарамагнитным [48], где приставка «супер» указывает на большое значение магнитного момента частицы.

Различные теоретические аспекты данного явления изучены в [49–57], в частности, построен формализм, позволяющий определять время релаксации, а также исследовано поведение намагниченности J системы частиц во внешних магнитных полях.

Отметим, что переход ансамбля наночастиц из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние фиксировался в эксперименте по отсутствию гистерезиса и по совпадению кривых намагничивания, которые измерялись при различных температурах. Исследование суперпарамагнитного состояния частиц проводилось также с помощью эффекта Мёссбауэра [58–61].

Дисперсия ансамбля наночастиц по размерам и величинам их магнитной анизотропии находит свое отражение в логарифмической зависимости намагниченности системы частиц от времени измерения t , — т.н. магнитной вязкости $R = dJ/d \ln t$, которая изучалась в работах [62–65].

В области низких температур существенны квантовые флуктуации магнитных моментов наночастиц между различными направлениями вектора \mathbf{M} , следствием которых является нарушение закона Аррениуса для времени релаксации намагниченности системы. Так, с уменьшением температуры системы постоянная релаксации не стремится к нулю, а выходит на некоторую константу. С математической точки зрения это означает, что, рассматривая \mathbf{M} в качестве спинового оператора, при учете в полной энергии частицы энергии магнитной анизотропии оператор \mathbf{M} не коммутирует с гамильтонианом, и ферромагнитная наночастица не находится в состоянии с определенно заданным направлением вектора \mathbf{M} . Данное обстоятельство должно проявиться в возникновении отличной от

нуля вероятности перехода между направлениями осей легкого намагничивания частиц. Вследствие таких квантовых переходов снимается вырождение основного состояния по направлениям вектора магнитного момента, что и обеспечивает конечное значение времени магнитной релаксации. При этом высота потенциального барьера, через который туннелирует вектор \mathbf{M} , зависит от энергии магнитной анизотропии наночастицы.

Отметим также, что изучение данного вопроса является крайне актуальным в связи с перспективой создания квантового компьютера [66], элементами алгебры логики которого могут выступать различные спиновые состояния наночастиц. Понятно, что точность считывания информации такого компьютера определяется процессом квантовой релаксации магнитных моментов частиц.

Впервые вывод о возможности осуществления квантового туннелирования магнитного момента в ферромагнитных наночастицах был сделан в работе [67] для объяснения переходов между различными ориентациями \mathbf{M} частиц Ni при уменьшении температуры до абсолютного нуля. Подобный результат был получен в работе [68] при исследовании частиц Fe с характерными размерами 10–300 нм.

Дальнейшее развитие данная тематика получила в работах [69–76]. В частности, была определена температура кроссовера (температура перехода к квантовому режиму движения \mathbf{M}) для различных частиц и исследовано влияние внешнего магнитного поля, приложенного перпендикулярно ОЛН, на физические характеристики данного процесса. Полученные в этих работах выводы и положения находились в соответствии с результатами измерений, проведенных в работах [75, 76]. В данном контексте следует также отметить и работу [77], в которой измерялась магнитная вязкость малых частиц в низкотемпературной ($T < 1$ К) области. Переход к квантовому режиму магнитных флуктуаций наночастиц соответствовал немаловажным значениям магнитной вязкости R . Указанный эффект авторами [77] предлагалось определить как неотъемлемое свойство перехода системы наночастиц, характеризуемой магнитной вязкостью, в квантово-механическое состояние.

Отметим, что в указанных выше работах, как при изучении процессов намагничивания наночастиц, так и при исследовании магнитной релаксации, в теоретических моделях, которые применялись к описанию указанных физических процессов, не учитывалось влияние пространственной атомной структуры наночастиц. Соответствующие рассуждения ограничивались наличием у частиц кристаллографической анизотропии. При этом форма частиц полагалась сферической или эллипсоидальной. Впервые вопрос о последовательном изучении влияния как размерного фактора, так и пространственной структуры ферромагнитных наночастиц на их магнитные свойства был поставлен в работах [78, 79] и развит на при-

мере кластеров Ni в [80–84]. В работах [85–88] исследовались магнитные флуктуации (как термоактивированные, так и квантовые) наночастиц Ni с различными атомными конфигурациями. Обобщению результатов указанных выше публикаций, с целью построения теоретического формализма, позволяющего на основе известных пространственной атомной структуры и магнитного момента описывать квантовые и структурноразмерные свойства ферромагнитных кластеров, а также прогнозировать их практические характеристики, и посвящена настоящая работа.

2. ФЕРРОМАГНИТНЫЕ КЛАСТЕРЫ С ПЕНТАГОНАЛЬНОЙ СИММЕТРИЕЙ

В данном разделе исследование магнитных свойств ферромагнитных кластеров, обладающих осью симметрии пятого порядка, проведем для наночастиц с полностью заполненными атомными координационными сферами. Характерной особенностью таких кластеров является сохранение у них симметрии икосаэдра, что значительно облегчает их изучение. Данным кластерам соответствуют наиболее стабильные энергетические состояния.

Рассмотрение поставленной задачи будем проводить для наночастиц, находящихся на расстояниях больших их линейных размеров. Очевидно, что в таком случае можно пренебречь коллективными эффектами магнитного взаимодействия и рассматривать частицы изолированными.

В декартовой системе координат с осью OZ , направленной вдоль оси C_5 (поворотная ось пятого порядка, которая проходит через противоположные вершины кластера) и осью OX , направленной на произвольный атом, находящийся в базисной плоскости 13-ти-атомного икосаэдра (вторая координационная сфера), энергию магнитной анизотропии W_A , обусловленную взаимодействием магнитных моментов кластеров, в соответствии с подходом, предложенным в [89], запишем в виде:

$$W_A = \frac{q^2}{2N} \sum_{i \neq j}^N \left(\frac{2}{R_{ij}} - \frac{1}{|\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{r}|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{r}|} \right), \quad (1)$$

где $q = m/r$, \mathbf{m} — атомный магнитный момент, $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_m$, $\mathbf{e}_m = \mathbf{m}/m$, r — атомный радиус (атомы рассматриваем в виде жестких сфер), \mathbf{R}_{ij} — радиус-вектор из центра i -го атома в центр j -го, N — число атомов в наночастице.

При дальнейших численных оценках учтем, что для кластеров Ni, согласно результатам [90], в области низких температур (когда можно пренебречь тепловыми флуктуациями атомов) у наночастиц

из $N = 13$ атомов $m \approx 1\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора). Для кластеров с $N = 55, 79$ атомный магнитный момент $m \approx 0,8\mu_B$, с $N = 135$ — $m \approx 0,7\mu_B$, и $m \approx 0,6\mu_B$ для $N \geq 147$. Учтем также, что характерный размер кластера Ni из $N = 13$ атомов составляет 0,5 нм. В то же время величина критического масштаба наночастицы, определяющего состояние ее магнитного упорядочения, — 1 нм [19]. Поэтому имеет смысл говорить о ферромагнитном состоянии (и соответствующих свойствах) икосаэдрического кластера Ni, начиная с $N \geq 55$ атомов, соответствующий размер которого — 1 нм.

Отметим, что выражение (1) является обобщенным аналогом кулоновского взаимодействия для атомов кластера, которые характеризуются «эффективным» магнитным зарядом и фактически отражает близость зарядовой плотности и плотности спиновых состояний Ni [91].

Видно, что вышеприведенные значения атомных магнитных моментов большинства икосаэдрических кластеров Ni достаточно близки к соответствующей величине объемного Ni. Поэтому использование для вычисления W_A феноменологического выражения (1) является достаточно оправданным, особенно для кластеров с количеством атомов $N \cong 10^2$ – 10^3 . В рассматриваемом контексте отметим работу [92], в которой ферромагнитные наночастицы моделировались системами магнитных диполей. Изучение поведения таких наночастиц в магнитном поле показало резко выраженную зависимость магнитных характеристик (коэрцитивное поле, поле перемангничивания) от способа расположения магнитных диполей (линейное или плоское расположение), который, в свою очередь, подобным образом определял форму наночастицы и ее характерный размер.

Следует заметить, что поскольку в выражении (1) операция суммирования проводится по всем атомам кластера, то нами учитывается магнитная анизотропия, обусловленная конфигурацией атомов наночастицы [93, 94]. Именно такой подход, как указано в [94], и определяет правильный порядок энергии магнитной анизотропии системы магнитных атомов.

Отметим, что в формуле (1) явно не учитывается спин-орбитальное взаимодействие атомов, расчет которого представляет собой отдельную задачу. Поэтому, полученные на основе (1) результаты, следует рассматривать как оценочные, которые, тем не менее (что будет показано ниже), находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Вместе с тем, соответствие величины атомного магнитного момента кластеров Ni с $N \geq 150$ их значению в кристалле свидетельствует о наличии у таких наночастиц свойств объемного никеля магнитной природы, что позволяет пренебречь для них спин-орбитальным взаимодействием.

В дальнейшем, если это не оговорено отдельно, верхнюю границу в сумме (1) будем опускать. Кроме того, поскольку при переходе от

объемных металлов к кластерам межатомные расстояния практически не меняются [95, 96], то при расчетах W_A значения R_{ij} в первом приближении, можно считать равным соответствующим расстояниям для объемных материалов.

Учитывая вышесказанное, раскладывая (1) в ряд по мультиполям, получаем:

$$W_A = \sum_{k=1}^{\infty} w^{(2k)},$$

где $w^{(2k)} = -\frac{q^2}{N} \sum_{i \neq j} \frac{r^{(2k)}}{R_{ij}^{2k+1}} P_{2k}(\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{ij})$, $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{R}_{ij}/R_{ij}$, P_{2k} — полиномы Ле-

жандра. Ограничимся в приведенном разложении первыми тремя слагаемыми; тогда выражение для энергии магнитной анизотропии имеет вид:

$$W_A = w^{(2)} + w^{(4)} + w^{(6)}, \quad (2)$$

где

$$w^{(2)} = -\frac{m^2}{2N} \sum_{i \neq j} \frac{\left(3(\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{ij})^2 - 1\right)}{R_{ij}^3}, \quad (2a)$$

$$w^{(4)} = -35 \frac{m^2 r^2}{8N} \sum_{i \neq j} \frac{\left[(\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{ij})^4 - \frac{6}{7}(\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{ij})^2 + \frac{3}{35}\right]}{R_{ij}^5}, \quad (2b)$$

$$w^{(6)} = -\frac{231 m^2 r^4}{16N} \sum_{i \neq j} \frac{\left[(\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{ij})^6 - \frac{15}{11}(\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{ij})^4 + \frac{5}{11}(\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{ij})^2 - \frac{5}{231}\right]}{R_{ij}^7}. \quad (2c)$$

Видно, что слагаемое $w^{(2)}$ равно нулю. Действительно, в выбранной системе координат выражение (2a) можно записать в виде:

$$w^{(2)} = -\frac{m^2}{2N} \left(3 \sum_{\gamma} e_{m,\gamma}^2 \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,\gamma}^2}{R_{ij}^3} - \sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}^3} \right),$$

где операция суммирования по индексу γ обозначает суммирование по декартовым координатам x, y, z .

Заметим, что в силу наличия у икосаэдрического кластера центра симметрии слагаемые вида $\sum_{i \neq j, \gamma \neq \beta} n_{ij,\gamma} n_{ij,\beta} / R_{ij}^3$ равны нулю. Вводя да-

лее углы $\theta_i = \mathbf{e}_z \cdot \hat{\mathbf{n}}_i$ (\mathbf{e}_z — единичный орт вдоль оси OZ) и φ_i , — углы

между векторами $\mathbf{n}_i \sin \theta_i$ и \mathbf{e}_x , где $\mathbf{n}_i = \mathbf{R}_i / R_i$ — единичный вектор из центрального атома в i -й, — и учитывая наличие у кластера поворотной оси C_5 , получаем такие соотношения:

$$\sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x}^2}{R_{ij}^3} = \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,y}^2}{R_{ij}^3} = 5 \sum_{i \neq j} \frac{\sin^2 \theta_i}{R_{ij}^3}. \quad (3)$$

Штрих в формуле (3) обозначает суммирование по атомам с одинаковыми углами θ_i .

Не ограничивая общности рассуждений, рассмотрим поворотную ось C_2 , которая находится в плоскости XOZ . Тогда, при повороте кластера относительно этой оси, имеем следующие преобразования:

$$\begin{aligned} n'_{ij,x} &= n_{ij,x} \cos 2\alpha - n_{ij,z} \sin 2\alpha, \\ n'_{ij,y} &= -n_{ij,y}, \\ n'_{ij,z} &= -n_{ij,x} \sin 2\alpha + n_{ij,z} \cos 2\alpha, \end{aligned} \quad (4)$$

где α — угол между поворотной осью икосаэдра C_2 и осью OZ выбранной системы координат.

Квадрат первого из выражений (4) после суммирования по всем атомам наночастицы имеет вид:

$$\sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x}^{\prime 2}}{R_{ij}^3} = \cos^2 2\alpha \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x}^2}{R_{ij}^3} + \sin^2 2\alpha \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,z}^2}{R_{ij}^3}.$$

Учитывая, что $\sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x}^{\prime 2}}{R_{ij}^3} = \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x}^2}{R_{ij}^3}$, из последнего выражения нетрудно получить следующее:

$$\sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x}^2}{R_{ij}^3} = \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,z}^2}{R_{ij}^3}. \quad (5)$$

Сравнивая выражения (3) и (5), а также используя соотношение

$$\sum_{\beta} \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,\beta}^2}{R_{ij}^3} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}^3}, \text{ находим, что } \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,\beta}^2}{R_{ij}^3} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{3R_{ij}^3} \text{ и потому } w^{(2)} = 0.$$

Аналогично для слагаемого $w^{(4)}$, с учетом преобразований (4), можно записать:

$$\sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,\gamma}^4}{R_{ij}^5} = 3 \sum_{i \neq j, \gamma \neq \beta} \frac{n_{ij,\gamma}^2 n_{ij,\beta}^2}{R_{ij}^5} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{5R_{ij}^5}. \quad (6)$$

После подстановки (6) и полученных выше выражений в формулу (2б) нетрудно установить, что и слагаемое $w^{(4)} = 0$.

В свою очередь для слагаемых $\propto (\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{ij})^6$, которые фигурируют в выражении (2в), можем записать следующий ряд преобразований:

$$\begin{aligned} \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x,y}^6}{R_{ij}^7} &= 5 \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x}^2 n_{ij,y}^4}{R_{ij}^7} = 5 \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x}^4 n_{ij,y}^2}{R_{ij}^7} = \frac{3}{16} \sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}^7} - \frac{5}{16} \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,z}^2}{R_{ij}^7}, \\ 3 \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,x}^2 n_{ij,y}^2 n_{ij,z}^2}{R_{ij}^7} &= \sum_{i \neq j, \beta \neq \gamma} \frac{n_{ij,z}^2 n_{ij,\beta}^4}{R_{ij}^7} = \frac{3}{8} \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,z}^6}{R_{ij}^7} - \frac{1}{40} \sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}^7}, \\ \sum_{i \neq j, \beta \neq \gamma} \frac{n_{ij,z}^4 n_{ij,\beta}^2}{R_{ij}^7} &= \frac{1}{10} \sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}^7} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,z}^6}{R_{ij}^7}. \end{aligned}$$

После подстановки полученных выше выражений в формулу (2в), с учетом (5), (6), с точностью до аддитивной постоянной, для энергии магнитной анизотропии кластера получаем:

$$W_A = 13,5m^2 \frac{r^4}{r_0^7} F(N) (-2, 2\mathbf{e}_{m,z}^6 + 3\mathbf{e}_{m,z}^4 - \mathbf{e}_{m,z}^2), \quad (7)$$

где $F(N) = 7 \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,z}^6}{r_{ij}^7} - \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^7}$, $r_{ij} = R_{ij}/r_0$, r_0 — радиус второй координатной сферы кластера.

Таким образом, первые два слагаемых в формуле (2), которые соответствуют дипольному и квадрупольному приближениям равны нулю, т.е. энергия магнитной анизотропии икосаэдрического кластера, в отличие от наночастиц с ГЦК и ОЦК пространственными атомными структурами, определяется октапольным приближением — членом $w^{(6)}$. Очевидно, что данная особенность является следствием более «высокой» симметрии икосаэдра по отношению к симметрии куба.

Определив энергию магнитной анизотропии, найдем направление ОЛН икосаэдрического кластера. Для этого исследуем выражение (7) относительно возможных направлений вектора \mathbf{m} . С этой целью построим зависимость функции $F(N)$ от количества атомов в кластере (рис. 1). При этом мы ограничимся десятью координационными сферами кластера. Как указано в [8], именно в этой области происходит переход от поверхностных к объемным свойствам кластеров.

Анализ функции $F(N)$ показывает, что направление ОЛН определяется последним множителем в формуле (7), т.е. функцией $G(\mathbf{e}_{m,z}) = -2, 2\mathbf{e}_{m,z}^6 + 3\mathbf{e}_{m,z}^4 - \mathbf{e}_{m,z}^2$.

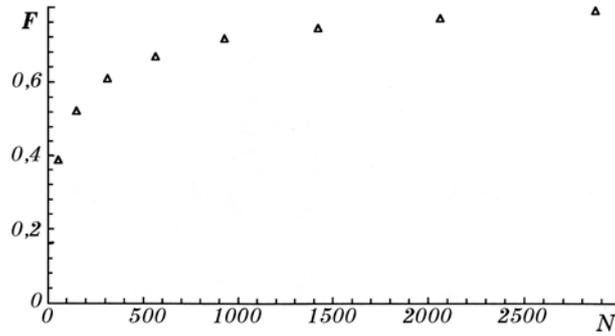


Рис. 1. График зависимости функции $F(N) = 7 \sum_{i \neq j} \frac{n_{ij,z}^6}{r_{ij}^7} - \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^7}$ от количества атомов N в икосаэдрическом кластере.

Дальнейшие вычисления показывают, что в области $|\mathbf{e}_{m,z}| \leq 1$ энергия магнитной анизотропии имеет устойчивый минимум при $e_{m,z} \approx \pm 0,46$ (рис. 2). Такое значение направляющего косинуса практически совпадает с величиной косинуса угла между осью OZ и поворотной осью C_5 , значение которого равно 0,45. Поэтому, учитывая приближенный характер выражения (7), следует положить, что поворотная ось икосаэдра пятого порядка и является ОЛН икосаэдрического ферромагнитного кластера. К такому же результату приводит и нахождение ОЛН с помощью численного метода Монте-Карло.

Следует особо подчеркнуть, что общность рассмотрения данного

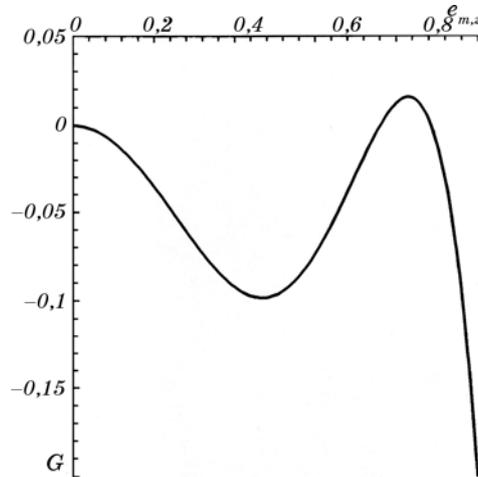


Рис. 2. График функции $G(e_{m,z}) = -2, 2e_{m,z}^6 + 3e_{m,z}^4 - e_{m,z}^2$ от проекции вектора \mathbf{m} на ось OZ .

вопроса обуславливает независимость полученного результата от конкретных значений атомного магнитного момента кластера. Это в свою очередь означает, что всякий ферромагнитный кластер, имеющий икосаэдрическую пространственную атомную структуру, характеризуется ОЛН, в качестве которой выступает поворотная ось пятого порядка икосаэдра.

Далее, используя (7), после ряда вычислений, для энергии магнитной анизотропии ферромагнитной наночастицы нетрудно получить следующую формулу [78]:

$$W_A = -2,7m^2 \frac{r^4}{r_0^7} F(N).$$

Исходя из этого выражения, найдем K_A — постоянную магнитной анизотропии наночастицы, определив ее следующим образом:

$$K_A(N) = -NW_A/V(N), \quad (8)$$

где $V(N)$ — объем икосаэдра, который содержит N атомов.

Следует подчеркнуть, что, вообще говоря, постоянная магнитной анизотропии, является характеристикой объемного материала. В то же время, мы определили эту физическую величину с целью качественной оценки полученных нами результатов.

Численные расчеты формулы (8) для кластеров Ni дают характерные значения $K_A \cong 10^3$ Дж/м³. В то же время, K'_A — постоянная магнитной анизотропии объемного Ni в области низких температур, согласно [97], составляет $\cong 10^4$ Дж/см³. Нетрудно видеть, что более «высокая» симметрия пространственной атомной структуры икосаэдрических наночастиц по отношению к ГЦК-структуре объемного Ni обуславливает (как то и должно быть) выполнение следующего соотношения между постоянными магнитной анизотропии рассматриваемых объектов — $K_A < K'_A$.

Исходя из формулы (7) можно также получить зависимость между $H_{кр}$ — критическим магнитным полем (поле, которое обуславливает 180°-переворот вектора \mathbf{m} между направлениями ОЛН), — и количеством атомов в икосаэдрическом кластере. Действительно, раскладывая (7) в ряд по углу θ (θ — угол, характеризующий малое отклонение \mathbf{m} от ОЛН) энергию кластера во внешнем магнитном поле \mathbf{H} можно записать в следующем виде

$$W_H = \frac{\theta^2}{2} \left[30m^2 F(N) \frac{r^4}{r_0^7} - MH \right]. \quad (9)$$

В свою очередь $H_{кр}$, согласно формализму, предложенному в [94], находится из соотношения $\partial^2 W_H / \partial \theta^2$. Тогда, дифференцируя (9), окончательно определяем:

$$H_{\text{кр}} = 30mF(N) \frac{r^4}{r_0^7}. \quad (10)$$

Зная поле $H_{\text{кр}}$, нетрудно сделать оценку сверху коэрцитивной силы $H_{\text{к}}$ икосаэдрического кластера. Для $F(N) \sim 0,7$ и значения $m \approx 0,6\mu_B$ (что соответствует кластерам Ni с $N \geq 147$) из формулы (10) находим $H_{\text{кр}} \approx 43,2$ кА/м; тогда $H_{\text{к}} \leq H_{\text{кр}}$. Кроме того, анализ выражения (10) показывает, что при увеличении размеров кластера значения $H_{\text{кр}}$ и $H_{\text{к}}$ ферромагнитного кластера возрастают. Данный факт качественно согласуется с результатами измерений коэрцитивной силы для наночастиц Ni и Fe с диаметром $d < 20$ нм, проведенными в работах [98, 99].

3. ЭНЕРГИЯ КОГЕЗИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ КЛАСТЕРОВ

Как известно [9], кластеры Ni характеризуются ГЦК и икосаэдрической атомными структурами (рис. 3), пространственными субъединицами первых координационных сфер, которых выступают икосаэдр и кубookтаэдр соответственно. Понятно, что дальнейшее заполнение атомами последующих координационных сфер может влиять на устойчивость кластеров, что соответствующим образом должно отображаться на их энергетической стабильности. Для рассмотрения данного вопроса исследуем $E_{\text{ког}}$ — энергию когезии наночастиц Ni. С этой целью, исходя из формализма, предложенного в [100], запишем энергию когезии кластера в виде:

$$E_{\text{ког}} = \frac{1}{N} \sum_i E_{\text{ког}}(i), \quad (11)$$

где $E_{\text{ког}}(i) = (Z_i/Z_b)^{1/2} E_{\text{ког}}(\text{объемная})$ — энергия когезии i -го атома, $E_{\text{ког}}(\text{объемная})$ — энергия когезии объемного материала, Z_i и $Z_{\text{об}}$ — координационные числа i -го атома кластера и атома, который находится в объеме, соответственно.

Результаты вычислений удельной энергии $E_{\text{ког}} / E_{\text{ког}}(\text{объемная})$, проведенные по формуле (11), представлены на рис. 4. Расчеты показывают, что наиболее энергетически выгодными являются икосаэдрические наночастицы с количеством атомов $N_1 = 13$ (0,5 нм), 55 (1 нм), 147 (1,5 нм), 309 (2 нм), 561 (2,5 нм), ... и ГЦК-частицы с $N_2 = 19$ (0,7 нм), 79 (1,11 нм), 135 (1,31 нм), 201 (1,56 нм), 321 (1,78 нм), 369 (1,92 нм), 381 (1,98 нм), 429 (2,04 нм), 459 (2,1 нм), 531 (2,16 нм), ..., 675 (2,3 нм), Такие значения N соответствуют атомным конфигурациям кластеров Ni с полностью заполненными координационными сферами. При этом в силу более плотной упаковки атомов в ГЦК атомной структуре наночастицы с этой струк-

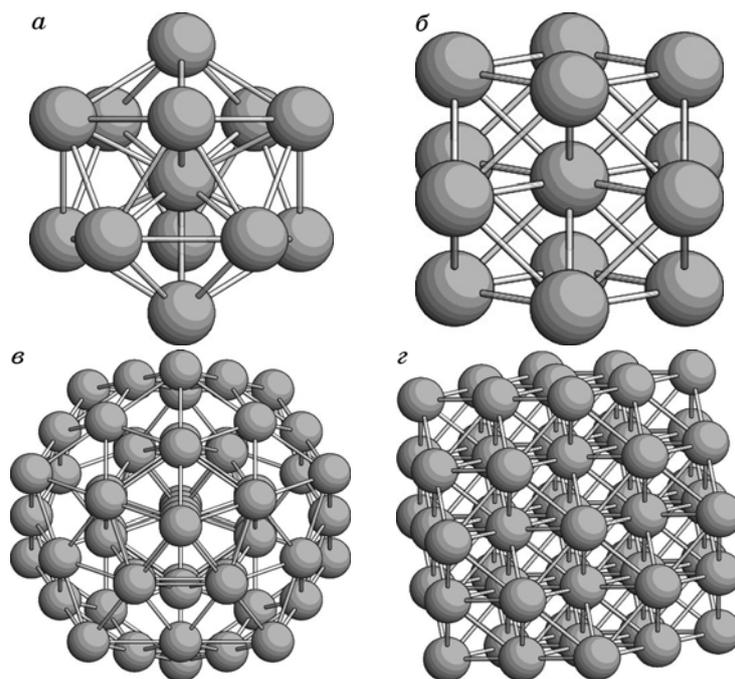


Рис. 3. Наночастицы Ni со структурами икосаэдра (*a*, *в*) и ГЦК (*б*, *г*), которые содержат 13 (*a*, *б*) и 55 (*в*, *г*) атомов.

турой имеют большее количество атомов, чем икосаэдрические наночастицы с близкими характерными размерами.

Энергетическая устойчивость определенных выше наночастиц означает, что при образовании кластеров наиболее вероятно формирование именно данных частиц. Полученный результат согласуется с тем, что и другие металлические кластеры [100], также характеризуются энергетическим преимуществом частиц, пространственные атомные конфигурации которых определяются полностью заполненными координационными сферами. В свою очередь, энергетическая стабильность кластеров с не заполненными координационными сферами зависит от расположения атомов в поверхностной (не заполненной) координационной сфере наночастицы.

Следует отметить, что икосаэдрические кластеры с числом атомов $N = 13, 55, 147, 309, \dots$ называют икосаэдрами Маккея [101], а соответствующие N — магическими числами. Последние, в свою очередь, связаны с номером координационной сферы n кластера:

$$N = (1/3) \left[10(n-1)^3 + 15(n-1)^2 + 11(n-1) + 3 \right].$$

Из приведенных на рис. 4 графиков видно, что удельная энергия

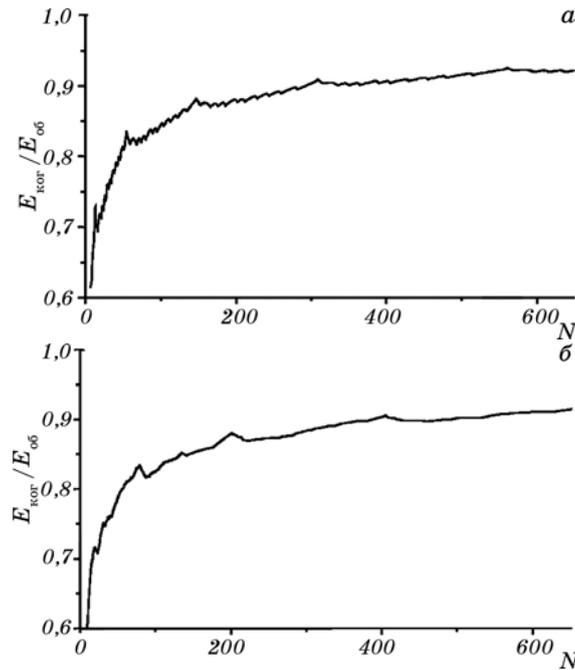


Рис. 4. Зависимость удельной энергии когезии наночастиц Ni от количества образующих их атомов: *a* — частицы со структурой икосаэдра; *б* — частицы с ГЦК-структурой.

$E_{\text{ког}}/E_{\text{ког}}$ (объемная) имеет разные значения для икосаэдрических и ГЦК-наночастиц Ni. Данный результат указывает на энергетическую конкуренцию между различными атомными конфигурациями кластеров. Для детального исследования этого вопроса конкретизируем вид межатомного взаимодействия и будем считать, что взаимодействие между атомами описывается парным потенциалом Леннард-Джонса. Такой потенциал достаточно широко используется при рассмотрении задач, связанных с расчетами энергетически стабильных атомных конфигураций кластеров (см., например, работы [102–109]). Тогда энергия когезии кластера имеет вид:

$$W_{\text{ког}} = \frac{1}{N} \sum_{i,j; i \neq j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right], \quad (12)$$

где ϵ — значение энергии в минимуме потенциала, σ — межатомное расстояние, при котором значение $W_{\text{ког}}$ минимально.

Поскольку, при переходе от объемных металлов к малым частицам межатомные расстояния меняются незначительно, то параметры потенциала Леннард-Джонса ϵ и σ можно определить из упру-

гих констант кристаллического никеля [96]: $\varepsilon = 8,314 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\sigma = 0,228 \cdot 10^{-9}$ м. При этом энергетическая релаксационная процедура для атомов кластера осуществлялась с помощью методов молекулярной динамики.

Отметим, что в формуле (12) не учитывались изотропные и анизотропные взаимодействия более высокого порядка, чем парные. В общем же случае энергию когезии конденсированной системы из N атомов можно записать в виде [110]:

$$W_{\text{ког}} = \frac{1}{2!} \sum_i^N \sum_j^N u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{3!} \sum_i^N \sum_j^N \sum_k^N u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \frac{1}{m!} \sum_i^N \sum_j^N \dots \sum_m^N u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_m) + \dots,$$

где $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_m)$ — многоатомные потенциалы взаимодействия.

Вместе с тем, исследования $W_{\text{ког}}$ с учетом $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_m)$, проведенные в работах [110–112], показали малость последних по отношению к парным взаимодействиям для кластеров с количеством атомов $N > 13$.

Результаты численного расчета энергии когезии кластеров Ni по формуле (12) представлены на рис. 5. Нетрудно видеть, что кластеры Ni с икосаэдрической атомной структурой (см. палочковую диаграмму на рис. 5) являются более энергетически стабильными конфигурациями, чем наночастицы с ГЦК-структурой. С другой стороны из рис. 5 видно, что ГЦК атомная структура реализуется у частиц с количеством атомов $N \geq 321$. Данный факт согласуется со структурой объемного Ni (ГЦК атомная структура), образование которой обусловлено предельным переходом $N \rightarrow \infty$.

Заметим, что вывод относительно энергетической неустойчивости икосаэдрической атомной структуры у кластеров Ni, начиная с

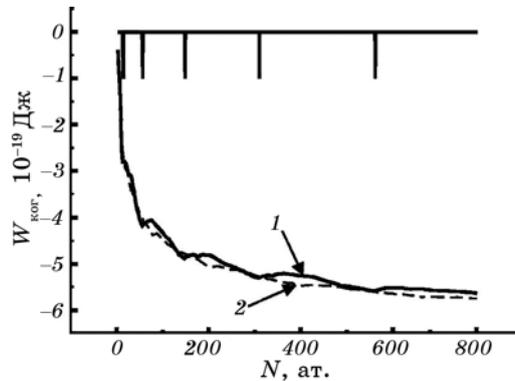


Рис. 5. Изменение энергии когезии наночастиц Ni в зависимости от количества атомов N икосаэдра (1) и ГЦК-структуры (2) соответственно.

$N = 561$ атомов, следует также и из расчетов плотности локальных состояний, проведенных в работе [113] для отдельных положений атомов в наночастицах Ni с атомными структурами икосаэдра и кубооктаэдра соответственно.

Следует отметить, что расчеты энергии когезии (см., например, [114], а также соответствующую литературу, приведенную в монографии [9]) ферромагнитных кластеров с использованием квантово-механических методов по порядку полученных величин $W_{\text{ког}}$ находятся в соответствии с результатами, представленными на рис. 5.

4. НАМАГНИЧИВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Известно (см., например, [94]), что процесс намагничивания малых ферромагнитных частиц с характерными размерами $\leq 10^2$ нм происходит за счет вращения вектора магнитного момента частицы. Исходя далее из модели когерентного поведения спинов кластера, исследуем данный вопрос для наночастиц Ni, учитывая при этом наличие у последних различных типов пространственных атомных структур: ГЦК и икосаэдрической соответственно. Для этого, используя численный метод Монте-Карло, определим вначале направление ОЛН частиц. Вычисления будем проводить согласно формуле (1) с шагом по углу $\Delta\varphi$ между вектором \mathbf{m} и осями декартовой системы координат $1,7 \cdot 10^{-6}$ рад.

Проведенные вычисления показывают, что ОЛН для пентагональных кластеров является поворотная ось пятого порядка икосаэдра (рис. 6, а). В то же время, поворотная ось второго порядка, которая проходит через центр и центральные вершины кубооктаэдра является ОЛН для наночастиц с ГЦК атомной структурой (рис. 6, б). Соответствующие значения энергии магнитной анизотропии наночастиц Ni представлены на рис. 7. Нетрудно видеть, что значения W_A испытывают «скачок», при переходе от икосаэдрических частиц

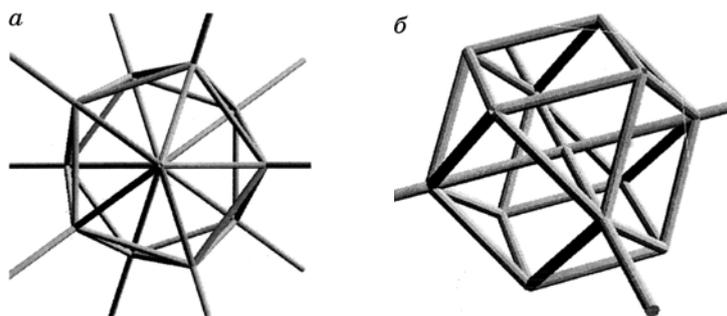


Рис. 6. Оси легкого намагничивания: *a* — икосаэдрические наночастицы (вид сверху); *б* — наночастицы с ГЦК атомной структурой.

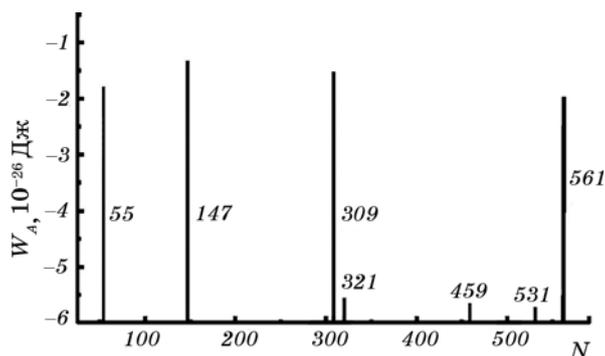


Рис. 7. Изменение энергии магнитной анизотропии наночастиц Ni со структурами икосаэдра (55, 147, 309, 561) и ГЦК (321, 459, 531) в зависимости от количества атомов N .

($N = 309$) к частицам с ГЦК атомной структурой ($N = 321$). При этом величина «скачка» — $W_{A, \text{ГЦК}}/W_{A, \text{икос}} \cong 3,6$ (для большей наглядности данного факта на рис. 7 приведено значение магнитной анизотропии для икосаэдрических кластеров с $N = 561$ атомов). Полученный результат является отражением более «высокой» группы симметрии икосаэдрических кластеров по отношению к ГЦК-наночастицам.

Отметим, что расчет энергии W_A для ГЦК-кластеров Ni с количеством атомов $N = 675$ (2,3 нм) дает значение $W_A \approx 0,6$ мкэВ. Эта величина неплохо соотносится с атомной энергией магнитной анизотропии ≈ 1 мкэВ для объемного Ni [115]. Данный факт подтверждает как правомерность выбранной физической модели, использованной для изучения ферромагнитных кластеров, так и на близость магнитных параметров наночастиц Ni с размерами более 2,3 нм к магнитным свойствам объемного Ni.

Используя метод Монте-Карло, для кластеров Ni, построим кривые технического намагничивания. Соответствующие гистерезисы определяем путем усреднения кривых намагничивания с разными углами между внешним магнитным полем \mathbf{H} и ОЛН кластера. Конечный результат такой операции представлен на рис. 8. При этом шаг по углу между вектором \mathbf{H} и ОЛН составлял $1,7 \cdot 10^{-6}$ рад, шаг по величине магнитного поля — 8 А/м.

Для поля \mathbf{H} , направленного вдоль ОЛН, противоположно \mathbf{m} , находим критические магнитные поля кластеров. Соответствующие гистерезисы, полученные методом Монте-Карло, приведены на рис. 9. Анализ рис. 8 и 9 показывает, что тип симметрии атомных структур наночастиц влияет на их характеристики в магнитном поле: магнитные поля H_k и $H_{кр}$ (как и энергия магнитной анизотропии), при переходе между различными типами атомных структур кластеров испытывают «скачок», значения которых составляют

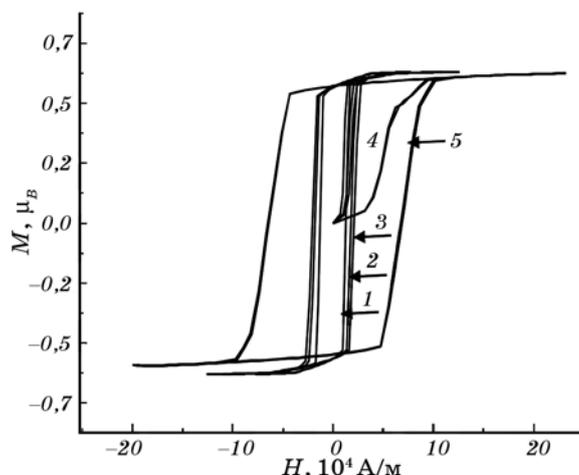


Рис. 8. Кривые технического намагничивания наночастиц Ni: 1–3 — икосаэдрические наночастицы с $N = 147, 309, 561$ атомов; 4, 5 — ГЦК-наночастицы с $N = 321, 459$ атомов.

$$H_{к, ГЦК} / H_{к, икос} \approx 3,5 \text{ и } H_{кр, ГЦК} / H_{кр, икос} \approx 2,8,$$

где $H_{к, ГЦК} \approx 7 \cdot 10^4$ А/м и $H_{кр, ГЦК} \approx 1,43 \cdot 10^5$ А/м — коэрцитивная сила и критическое магнитное поле ГЦК-кластеров ($N = 321$) соответственно.

Нетрудно также видеть, что значение критического магнитного поля $H'_{кр, икос} \approx 4,32 \cdot 10^4$ А/м для икосаэдрических кластеров Ni ($N \geq 147$), вычисленное по приближенной формуле (10), хорошо со-

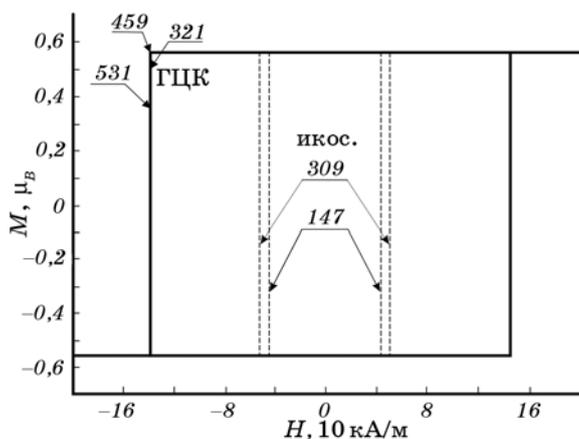


Рис. 9. Критические магнитные поля икосаэдрических и ГЦК-наночастиц Ni (цифры указывают на количество атомов в наночастице).

гласуется с результатом численного моделирования — $4,4 \cdot 10^4$ А/м.

Из приведенных графиков видно, что наночастицы со структурой икосаэдра являются более магнитомягкими материалами, чем кластеры с ГЦК атомной структурой. При этом важно отметить, что характерные размеры кластеров с сопоставимым количеством атомов являются достаточно близкими. Например, 2 нм для икосаэдрического кластера с $N = 309$ и 1,78 нм и 1,92 нм для ГЦК-наночастиц с $N = 321$ и $N = 369$ соответственно.

Приведенные выше оценки показывают, что при исследовании магнитных свойств ферромагнитных кластеров необходимо учитывать не только размерный фактор, но и особенности строения их пространственных атомных структур.

Следует отметить, что полученные значения магнитных параметров наночастиц Ni, в отличие от аналогичных характеристик объемного Ni, соответствуют магнитожёстким материалам. В то же время, определенное нами выше значение коэрцитивной силы ГЦК-кластеров $7 \cdot 10^4$ А/м, неплохо согласуется с соответствующим значением $6,4 \cdot 10^4$ А/м, полученным в работе [34] из результатов измерения магнитных свойств наночастиц Ni с характерным радиусом ≤ 3 нм в области сверхнизких температур.

Заметим, что на величину поля H_k , определенную в [34] экспериментальным путем, могла повлиять агломерация наночастиц Ni. В таком случае, влияние магнитодипольного взаимодействия между магнитными моментами кластеров может привести к их некогерентному поведению во внешнем магнитном поле [116, 117], что соответствующим образом отражается в уменьшении определяемой на эксперименте коэрцитивной силы.

Отметим, что процедура построения гистерезисов кластеров путем усреднения кривых намагничивания с разными углами между внешним магнитным полем \mathbf{H} и ОЛН кластера соответствует также задаче о намагничивании системы хаотически распределенных на плоскости ферромагнитных наночастиц. Другими словами, предложенный нами формализм может быть применен к оценке параметров гистерезиса тонких магнитных пленок, компактированных наночастицами Ni (например, островкового типа) с малым коэффициентом упаковки (в предположении слабого взаимодействия между частицами). При этом, как показывают численные расчеты [80], коэрцитивная сила таких пленок составляет $\cong 10$ кА/м. Кроме того, предложенный в работе теоретический подход исследования магнитоупорядоченных наносистем был применен к оценке тензора механических напряжений $\tilde{\sigma}$, возникающих в тетрагональной решетке мартенситного сплава Ni_2MnGa под действием внешнего магнитного поля [118]. Полученное в этой работе значение $\tilde{\sigma} = 0,25$ МПа неплохо соотносится с величиной $\tilde{\sigma}' \leq 1$ МПа, определенной экспериментально в [119].

5. ТЕРМОАКТИВИРОВАННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Важной составляющей в исследовании магнитных свойств ферромагнитных наночастиц является учет тепловых флуктуаций вектора магнитного момента \mathbf{M} частиц. Такие флуктуации, которые особенно актуальны при уменьшении размеров частиц, обуславливают возрастание вероятности отклонения вектора \mathbf{M} от ОЛН наночастицы. Понятно, что для поворота \mathbf{M} от этого направления последнему, необходимо преодолеть энергетический барьер, величина которого зависит от энергии магнитной анизотропии W_A .

Для суперпарамагнитного состояния ферромагнитных наночастиц полная намагниченность \mathbf{J} единицы объема, которая возникает при достаточном для насыщения внешнем магнитном поле \mathbf{H} , после отключения этого поля, вследствие броуновского движения ориентаций векторов \mathbf{M} , стремится к нулю в соответствии с законом [9]:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_n \exp(-t/\tau), \quad (13)$$

где \mathbf{J}_n — намагниченность насыщения единицы объема, t , τ — время измерения и релаксации соответственно.

Из выражения (13) следует, что суперпарамагнитное состояние системы определяется временем измерения t , которое должно быть больше времени релаксации τ . В обратном случае $t < \tau$ переходы между минимумами энергии не успевают быть зафиксированными и на кривой намагничивания наблюдается магнитный гистерезис, т.е. система ведет себя как ферромагнетик.

Для исследования процесса тепловых магнитных флуктуаций наночастиц (вычисления проводим для кластеров Ni) с учетом особенностей строения их пространственных атомных структур, запишем выражение для энергии W кластера во внешнем магнитном поле \mathbf{H} :

$$W(\theta) = -NmH \cos \theta + NW_A(\theta),$$

где θ — угол между вектором \mathbf{M} и полем \mathbf{H} , направленным вдоль ОЛН частицы; W_A определяется формулой (1).

Время релаксации τ ансамбля наночастиц находим в соответствии с [91] по следующей формуле:

$$\tau = \tau_0 \left[\exp\left\{-\frac{(W_{\max} - W_1)}{k_B T}\right\} + \exp\left\{-\frac{(W_{\max} - W_2)}{k_B T}\right\} \right]^{-1}, \quad (14)$$

где $\tau_0 \cong 10^{-9} - 10^{-10}$ с, W_{\max} — максимальное значение энергии W , $W_1 = W(\theta)|_{\theta=0}$, $W_2 = W(\theta)|_{\theta=\pi}$, k_B — постоянная Больцмана.

Результаты численного расчета (14) для относительных времен релаксации $\tilde{\tau}$ представлены на рис. 10. Нетрудно видеть, что времена релаксации систем наночастиц с одинаковыми типами пространственных атомных структур отличаются достаточно слабо. В то же время при переходе от икосаэдрических к ГЦК-частицам время релаксации $\tilde{\tau}$ испытывает «скачок», величина которого $\tilde{\tau} = \tau_{\text{ГЦК}}/\tau_{\text{икос}} \approx 2,7$. Наличие этого «скачка» является следствием более высокой симметрии частиц со структурой икосаэдра.

Из анализа формулы (14) следует, что характерные значения температур T и полей H , которые существенно влияют на время магнитной релаксации τ , находятся в интервалах $T \leq 10$ К и $H \leq H_{\text{кр}}$, где $H_{\text{кр}}$ — критическое магнитное поле.

Для магнитных полей, близких к величине $H_{\text{кр}}$, вычисления показывают, что $W_{\text{макс}} \approx W_1$. Тогда из (14) следует, что τ полностью определяется временем релаксации наночастиц, намагниченных вдоль магнитного поля \mathbf{H} .

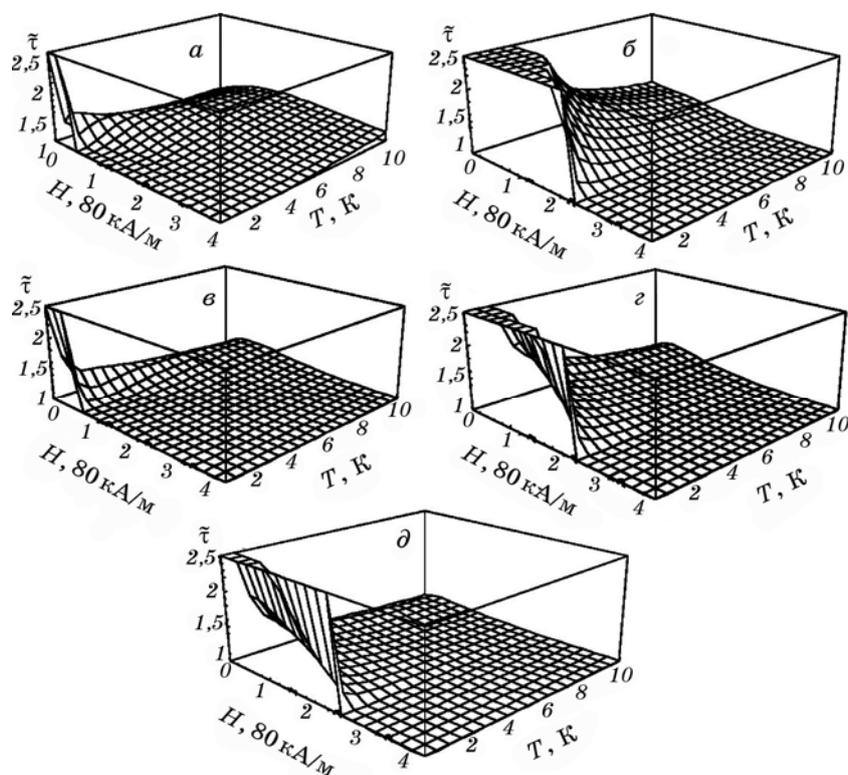


Рис. 10. Диаграммы $\tilde{\tau} = f(H, T)$, $\tilde{\tau}$ — относительные времена релаксации магнитных моментов наночастиц Ni: *a* — $\tilde{\tau} = \tau_{147}/\tau_{55}$; *б* — $\tilde{\tau} = \tau_{321}/\tau_{309}$; *в* — $\tilde{\tau} = \tau_{309}/\tau_{147}$; *г* — $\tilde{\tau} = \tau_{459}/\tau_{321}$; *д* — $\tilde{\tau} = \tau_{531}/\tau_{459}$.

Из выражения (14) следует, что при $T \gg 10$ К или $H \gg H_{\text{кр}}$ эффектами магнитной анизотропии наночастиц на процесс магнитной релаксации можно пренебречь. В таком случае, средняя намагниченность \bar{J} ансамбля ферромагнитных наночастиц описывается известной формулой Ланжевена [49]:

$$\bar{J} = nM \left[\text{cth} \left(\frac{MH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{MH} \right],$$

где n — количество суперпарамагнитных частиц в единице объема.

Из данного выражения нетрудно получить такие приближенные формулы, описывающие поведение средней намагниченности ансамбля наночастиц:

$$\bar{J} \cong \frac{nM^2 H}{3k_B T} = \frac{nV^2 I_n^2 H}{3k_B T} \text{ при } \frac{MH}{k_B T} \ll 1;$$

$$\bar{J} \cong nM \left(1 - \frac{k_B T}{MH} \right) \text{ при } \frac{MH}{k_B T} \gg 1;$$

здесь V — средний объем суперпарамагнитной частицы, I_n — намагниченность насыщения наночастицы.

Приведенные выражения указывают на функциональную зависимость \bar{J} от аргумента MH/T , что, в свою очередь, позволяет определять на эксперименте по измерению начального наклона кривой $\bar{J}(MH/T)$, магнитный момент наночастиц, спонтанную намагниченность, а также средний размер частицы (см., например, работы [34, 35, 62, 120]).

Для наблюдения перехода системы наночастиц в суперпарамагнитное состояние необходимо, в соответствии с формулой (13), выполнение следующего условия $t'/\tau > 1$, где t' — время измерения. При выполнении же обратного неравенства $t'/\tau < 1$, начальное состояние упорядоченных магнитных моментов кластеров не меняется, и система ведет себя как ферромагнетик. Таким образом, одно и то же состояние ансамбля ферромагнитных наночастиц может быть классифицировано, как суперпарамагнитное, так и ферромагнитное, в зависимости от применяемых методов измерения (которые зависят от времени эксперимента).

Отметим, что в исследованиях, которые используют эффект Мёсбауэра, основанный на баллистических магнитных измерениях, характерное время измерения составляет $t' \cong 10^{-8} - 10^{-9}$ с [8]. В свою очередь анализ выражения (14) показывает, что в области температур T и полей H ($T \geq 1$ К, $H \leq H_{\text{кр}}$) отношение $\tau/\tau_0 \cong 1$. Тогда, поскольку $\tau_0 \cong 10^{-9}$ с, в нашем случае время $t' \cong \tau_0$ определяет состояние наблюдаемых на эксперименте наночастиц Ni.

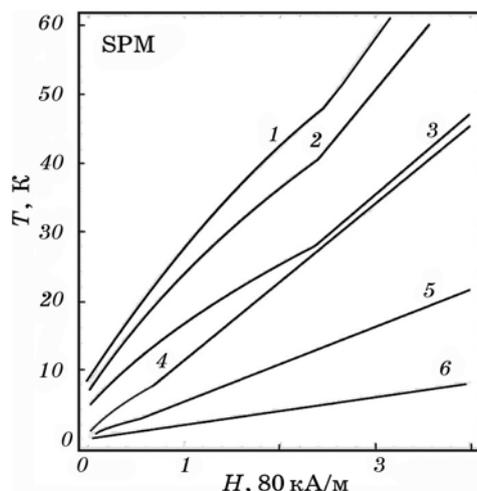


Рис. 11. Диаграммы магнитных состояний (ферромагнитное и суперпарамагнитное) икосаэдрических и ГЦК-наночастиц Ni ($\tau/\tau_0 = 0,9$). Кривая 1 соответствует ансамблю наночастиц с $N = 531$ атомов, 2 — $N = 459$, 3 — $N = 321$, 4 — $N = 309$, 5 — $N = 147$, 6 — $N = 55$ атомов.

На рисунке 11 представлены фазовые диаграммы ансамбля наночастиц Ni с разными типами пространственных атомных структур, полученные из (14) для параметра $\tau/\tau_0 = 0,9$. Область, находящаяся над каждым из приведенных графиков 1–6 (рис. 11), соответствует суперпарамагнитному состоянию наночастиц с $t' > 0,9\tau_0 \cong 10^{-9}$ с. В случае $t' < 0,9\tau_0$ (области под графиками 1–6) — наночастицы ферромагнитны. Понятно, что с увеличением количества атомов в кластере область ферромагнитного состояния, в силу возрастания энергии магнитной анизотропии, должна также увеличиваться.

Ансамбли наночастиц, которые состоят из кластеров с разным количеством атомов, могут одновременно наблюдаться в разных магнитных состояниях. Так, например, область между кривыми 1 и 2 (рис. 11) соответствует ферромагнитному состоянию ансамбля наночастиц с $N = 531$ и суперпарамагнитному с $N = 459$ атомов. Аналогичным свойством обладают и системы наночастиц при T и H между любыми двумя кривыми 1–6 (рис. 11). При этом ансамбли икосаэдрических наночастиц «сосуществуют» с ферромагнитной фазой ГЦК-частиц. Область же ферромагнитной фазы для наночастиц с $N = 321, 459, 531, \dots$ атомов больше соответствующей области икосаэдрических частиц, что обусловлено меньшими значениями энергии магнитной анизотропии последних.

Следует также выделить «область» между кривыми 3 ($N = 321$) и 4 ($N = 309$). В этой области, как показывают расчеты, при $T \leq 20$ К и $H \leq H_{кр}$ наиболее заметно влияние симметрии пространственных

атомных структур наночастиц на их фазовые состояния. При возрастании T и H указанная особенность нивелируется. Из приведенных на рис. 11 графиков также видно, что при увеличении поля H , возрастает область ферромагнитных состояний, поскольку для разупорядочения магнитных моментов частиц, после отключения поля, требуется увеличение температуры ансамбля частиц.

Отметим, что установленные особенности наблюдения ансамблей кластеров в ферро- и суперпарамагнитных состояниях могут найти практическое применение при сепарации по размерам и атомным структурам синтезируемых наночастиц.

Исходя из результатов работ [9, 62], оценим температуру блокировки T_b (температура, ниже которой система ферромагнитная) ансамбля наночастиц Ni по следующей формуле:

$$\bar{\xi} W_A = k_B T_b \ln \tau / \tau_0 ,$$

где $\bar{\xi}$ — среднее количество ближайших связей, приходящихся на атом частицы.

Для ГЦК-частиц с $N = 321$ атомов $\bar{\xi} = 3,5$, тогда $T_{b, \text{ГЦК}} \approx 4$ К. В то же время для икосаэдрических кластеров ($N = 309$) при $\bar{\xi} = 3$ находим $T_{b, \text{икос}} \approx 1,2$ К, т.е. наблюдается скачкообразное изменение температуры блокировки при переходе от икосаэдрических к ГЦК-наночастицам. Такая особенность температуры блокировки аналогична вышеустановленным закономерностям поведения магнитных характеристик наночастиц при изменении их пространственных атомных структур.

6. КВАНТОВЫЕ ФЛУКТУАЦИИ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ КЛАСТЕРОВ

В области низких температур $T < 1$ К актуальны квантовые флуктуации магнитных моментов \mathbf{m} наночастиц между различными направлениями ОЛН, которые являются следствием некоммутативности оператора магнитного момента с гамильтонианом системы при учете в последнем энергии магнитной анизотропии. Вследствие таких переходов, которые осуществляются путем подбарьерного квантового туннелирования \mathbf{m} , снимается вырождение основного состояния по направлениям вектора магнитного момента. При этом энергию магнитной анизотропии наночастицы E_A можно записать в виде:

$$E_A = -\sum K (\mathbf{e}_{m,i})^2 , \quad (15)$$

где $K = NmH_{\text{кр}}/2$ — константа магнитной анизотропии, $\mathbf{e}_{m,i} = \mathbf{m}_i/m$ — проекция вектора \mathbf{m} на ось легкого намагничивания.

Исходя из выражения (15), запишем энергию ферромагнитного

кластера E во внешнем магнитном поле \mathbf{H} , направленном перпендикулярно ОЛН:

$$E(\theta, \varphi) = K \sin^2 \theta - MH \sin \theta \cos \varphi, \quad (16)$$

где θ — угол между вектором \mathbf{m} и осью OZ декартовой системы координат, направленной вдоль ОЛН, φ — азимутальный угол, $M = mN$. Ось OX направлена вдоль внешнего магнитного поля \mathbf{H} .

Отметим, что магнитное поле \mathbf{H} , нарушая аксиальную симметрию гамильтониана системы, обеспечивает возникновение квантовых флуктуаций вектора магнитного момента кластера [70].

Анализ выражения (16) показывает, что при величинах углов $\theta = \theta'$, $\pi - \theta'$ и $\varphi = 0$, где $\theta' = \arcsin H/H_{\text{кр}}$, энергия кластера имеет минимумы. Данные метастабильные состояния магнитного момента разделены энергетическим барьером ΔE , величина которого определяется значением энергии магнитной анизотропии наночастицы при прохождении \mathbf{m} через ось OX . В этом случае $\theta = \pi/2$, $\varphi = 0$ соответствует максимуму на кривой $E(\theta, 0)$ (рис. 12). Тогда $E(\pi/2, 0) = -K - 2KH/H_{\text{кр}}$, и соответственно величина барьера равна:

$$\Delta E = E(\pi/2, 0) - E_{\text{мин}} = K\bar{\varepsilon}^2, \quad (17)$$

где параметр $\bar{\varepsilon} = (H_{\text{кр}} - H)/H_{\text{кр}}$.

Из выражения (17) следует, что между двумя энергетически устойчивыми состояниями магнитного момента наночастицы \mathbf{M} могут иметь место квантовые флуктуации. Дальнейшее исследование будем проводить, полагая параметр $\bar{\varepsilon} \ll 1$, что соответствует значениям внешнего магнитного поля H близких к $H_{\text{кр}}$. Согласно (17), в этом случае существенно понижается высота потенциального

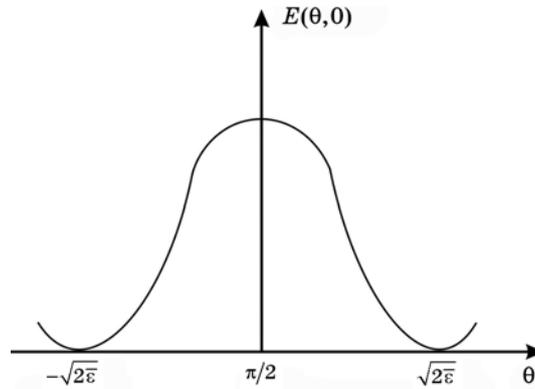


Рис. 12. Потенциальный барьер ΔE между двумя метастабильными состояниями вектора магнитного момента \mathbf{M} кластера.

барьера.

Динамика вектора \mathbf{m} в заданной системе координат описывается уравнениями Ландау–Лифшица:

$$\dot{\theta} \sin \theta = (\gamma/M) \partial E / \partial \varphi, \quad \dot{\varphi} \sin \theta = -(\gamma/M) \partial E / \partial \theta, \quad (18)$$

где γ — гиромагнитное отношение.

Учитывая далее выражение (16), систему (18) можно переписать в следующем виде:

$$\dot{\theta} = \omega_H \sin \varphi, \quad (19a)$$

$$\dot{\varphi} = -2\omega' \cos \theta + \omega_H \sqrt{1 - (\dot{\theta}/\omega_H)^2} \operatorname{ctg} \theta, \quad (19b)$$

где $\omega_H = \gamma H$, $\omega' = \gamma K/M$.

Определяя из формулы (19a) $\sin \varphi$ и подставляя полученное выражение в (19b), в пространстве с мнимым временем $\tilde{t} = it$ находим уравнение для исследования динамики вектора магнитного момента наночастицы по углу θ :

$$\ddot{\theta} = -2\omega' \omega_H \cos \theta \sqrt{1 + (\dot{\theta}/\omega_H)^2} + \omega_H^2 \operatorname{ctg} \theta \left[1 + (\dot{\theta}/\omega_H)^2 \right]. \quad (20)$$

Очевидно, что при $\bar{\varepsilon} \ll 1$ магнитный момент кластера находится вблизи оси Ox системы координат. В таком случае $\theta = \pi/2 \pm \alpha$, где $\alpha \ll \pi/2$. Используя далее соотношение $\sin \theta = H/H_{\text{кр}}$, определяем значения углов α , которые соответствуют метастабильным положениям вектора \mathbf{m} : $\alpha = \pm \sqrt{2\bar{\varepsilon}}$ (рис. 13).

Учитывая вышеизложенное, уравнение (20) можно переписать следующим образом:

$$\ddot{\alpha} = \omega_H^2 \left(-\bar{\varepsilon} \alpha + \frac{1}{2} \alpha^3 \right). \quad (21)$$

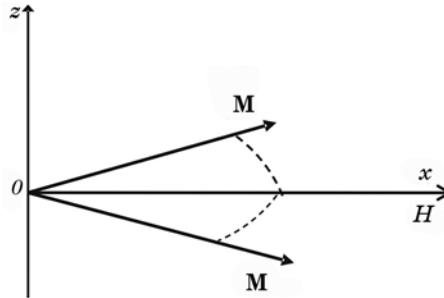


Рис. 13. Положение вектора магнитного момента \mathbf{M} наночастицы в точках минимума потенциала $E(\theta, \varphi)$.

Решая уравнение (21) с граничными условиями: $\dot{\alpha} \rightarrow 0$, $\tilde{t} \rightarrow 0$; $\alpha \rightarrow \pm\sqrt{2\bar{\epsilon}}$ при $\tilde{t} \rightarrow \pm\infty$, находим т.н. инстантонную траекторию:

$$\alpha = \sqrt{2\bar{\epsilon}} \operatorname{th}(\sqrt{\bar{\epsilon}}\omega_H \tilde{t}). \quad (22)$$

Определив динамическое поведение α , из уравнения (19a) получаем выражение для изменения со временем \tilde{t} угла φ :

$$\varphi \approx \sqrt{2\bar{\epsilon}}/\operatorname{ch}^2(\sqrt{\bar{\epsilon}}\omega_H \tilde{t}). \quad (23)$$

Соотношение (23) позволяет рассматривать квантовое туннелирование вектора магнитного момента как подбарьерное вращение вектора \mathbf{M} вокруг оси OX . Действительно, из (22), (23) следует, что характерное время движения \mathbf{M} по углам α и φ составляет $\cong 1/\sqrt{\bar{\epsilon}}\omega_H$. Тогда для косинуса угла ψ между \mathbf{M} и \mathbf{e}_x (единичный орт вдоль OX) можно записать следующий ряд преобразований:

$$\cos \psi = \sin \theta \cos \varphi \sim (1 - \alpha^2/2)(1 - \varphi^2/2) \approx 1 - \alpha^2/2 \approx \cos \alpha. \quad (24)$$

Из (24) следует, что угол между векторами \mathbf{M} и \mathbf{e}_x во время движения \mathbf{M} определяется динамикой угла α , что указывает на его вращение вокруг оси OX заданной системы координат. Используя данный факт, функцию Лагранжа системы представим в виде:

$$\mathcal{L} = \mathfrak{I} \frac{\dot{\alpha}^2}{2} - K \left((1 - \alpha^2)^2 - 2 \frac{H}{H_{\text{кр}}} (1 - \alpha^2) \right), \quad (25)$$

где \mathfrak{I} — эффективный момент инерции кластера.

Амплитуду туннелирования P вектора магнитного момента наночастицы определяем согласно положениям ВКБ-приближения:

$$P \propto \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{-\sqrt{2\bar{\epsilon}}}^{\sqrt{2\bar{\epsilon}}} d\alpha |p(\alpha)| \right\}, \quad (26)$$

где $p(\alpha) = \delta\mathcal{L}/\delta\dot{\alpha}$ — обобщенный импульс, \hbar — постоянная Планка.

Интегрируя полученное путем вариации (25) по углу α дифференциальное уравнение с граничными условиями $\dot{\alpha} \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow \pm\sqrt{2\bar{\epsilon}}$, $\tilde{t} \rightarrow \pm\infty$, находим обобщенный импульс системы:

$$p(\alpha) = \pm i\sqrt{2\mathfrak{I}K} (\bar{\epsilon} - \alpha^2/2). \quad (27)$$

Выражение для эффективного момента инерции находим, исходя из соотношения, которое связывает механическую энергию кластера с энергией его взаимодействия с внешним магнитным полем:

$$L^2/2\mathfrak{I} = NmH, \quad (28)$$

где $\mathbf{L} = \gamma^{-1}N\mathbf{m}$, $\gamma = g\mu_B/\hbar$, g — атомный фактор Ланде, который для кластеров Ni можно положить равным 2,18 [90].

Определив из формулы (28) момент инерции \mathfrak{I} , после подстановки последнего в (27) и дальнейшего интегрирования полученного выражения в (26) для амплитуды туннелирования вектора магнитного момента наночастицы можем записать:

$$P \propto \exp\left\{-\frac{8Nm\bar{\varepsilon}^{3/2}}{3g\mu_B}\right\}. \quad (29)$$

Нетрудно видеть, что вероятность квантового туннелирования \mathbf{M} зависит от величины магнитного момента и количества атомов, которые составляют кластер. Влияние пространственной атомной структуры проявляется в формуле (29) в значениях магнитных полей H , близких к $H_{\text{кр}}$.

Анализ выражения (29) для кластеров Ni с $N \cong 10^2-10^3$ атомов показывает, что показатель экспоненты $P < 1$ при $\bar{\varepsilon} \cong 10^{-2}-10^{-3}$ и $P \approx 30$ (критическое значение экспоненты туннелирования для мезоскопических магнитных систем [121]) для $\bar{\varepsilon} \cong 10^{-1}$. Такие значения P однозначно указывают на возможность осуществления процесса квантового туннелирования магнитного момента кластера.

Следует также отметить, что при $\bar{\varepsilon} \rightarrow 0$ вероятность туннелирования \mathbf{M} , как это видно из (29), равна единице. В этом случае потенциальный барьер исчезает, и магнитный момент кластера ориентируется вдоль поля \mathbf{H} .

Получим выражения для физических характеристик процесса магнитных квантовых флуктуаций наночастицы: скорости Ω (вероятность туннелирования \mathbf{M} в единицу времени) и температуры $T_{\text{кр}}$ (температура перехода к квантовому режиму движения \mathbf{M}).

Исходя из формулы (29), определим Ω следующим образом:

$$\Omega = \omega_0 \exp\left\{-\frac{8Nm\bar{\varepsilon}^{3/2}}{3g\mu_B}\right\},$$

где ω_0 — частота собственных колебаний вектора \mathbf{M} между положениями минимумов энергии E .

Поскольку процесс квантового туннелирования магнитного момента кластера может быть представлен как подбарьерное вращение \mathbf{M} вокруг оси OX , то $\omega_0 = \gamma H_{\text{кр}}$. Тогда

$$\Omega = \frac{g\mu_B}{\hbar} H_{\text{кр}} \exp\left\{-\frac{8Nm\bar{\varepsilon}^{3/2}}{3g\mu_B}\right\}. \quad (30)$$

Выражая далее в (29) показатель экспоненты через величину по-

тенциального барьера $\Delta E = k_B T$, определяем $T_{кр}$:

$$T_{кр} = \frac{3g\mu_B}{16k_B} H_{кр} \bar{\epsilon}^{3/2}. \quad (31)$$

Анализ формул (30), (31) показывает, что значения Ω и $T_{кр}$ испытывают «скачок» при переходе между атомными структурами кластеров. Для наночастиц Ni имеем: $\Omega_{ГЦК}/\Omega_{икос} \cong H_{кр,ГЦК}/H_{кр,икос} \approx 2,8$ (см. также рис. 14) и $T_{кр,ГЦК}/T_{кр,икос} = H_{кр,ГЦК}/H_{кр,икос} \approx 2,8$.

Вычисления, на основе (30), скорости магнитных флуктуаций ряда наночастиц Ni с ГЦК-структурой, при $\bar{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$, дают следующие значения: $(4 \cdot 10^2 - 3,2) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ($N = 321$); $(2,4 \cdot 10^3 - 8) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ($N = 381$); $(1,6 \cdot 10^3 - 2,6) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ($N = 429$); $(7 \cdot 10^2 - 2,4) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ($N = 531$).

Понятно, что увеличение количества атомов в ГЦК-кластере, в силу возрастания с N энергии магнитной анизотропии, приводит к дальнейшему уменьшению Ω (рис. 14). Нетрудно также видеть, что для магнитных полей, обеспечивающих выполнение условия $\bar{\epsilon} \cong 10^{-1}$, значения Ω для ГЦК-наночастиц Ni с $N > 321$ атомов меньше соответствующих величин для икосаэдрических кластеров, т.к. в более слабых магнитных полях сильнее проявляется влияние магнитной анизотропии, которая обуславливает увеличение высоты потенциального барьера для указанных кластеров. Так, значение Ω для ГЦК-кластера с $N = 1553$ атомов (3,17 нм) при $\bar{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-2}$ составляет $1,6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ (время перемагничивания $6,25 \cdot 10^{-5} \text{ с}$). В свою очередь, характерное время перемагничивания икосаэдрических наночастиц Ni при том же значении $\bar{\epsilon}$ составляет $(10^{-10} - 10^{-9}) \text{ с}$. При этом размер икосаэдрического кластера с $N = 309$ атомов — 2 нм, что по порядку соотносится с масштабом рассмотренного выше ГЦК-кластера. Данный пример показывает, что при исследовании магнитных свойств ферромагнитных наночастиц, помимо размер-

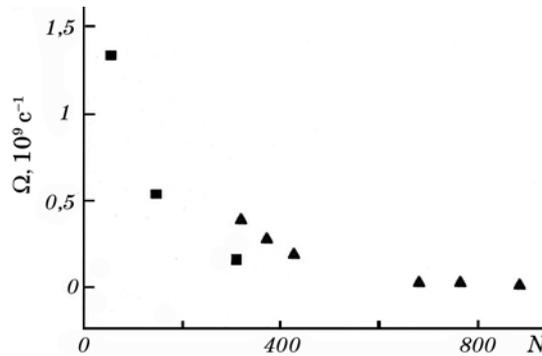


Рис. 14. Скорость релаксации магнитных моментов наночастиц Ni с разными типами атомной структуры: ▲ — ГЦК-частицы, ■ — икосаэдрические частицы; $\bar{\epsilon} = 0,05$.

ного фактора, необходимо также учитывать особенности атомного строения самой наночастицы.

Анализ формулы (31) показывает, что температура кроссовера наночастиц заметно уменьшается при увеличении величины внешнего магнитного поля. Данный факт согласуется с тем, что магнитное поле, понижая высоту потенциального барьера, способствует флуктуациям \mathbf{m} , тем самым обуславливая уменьшение температуры кроссовера $T_{кр}$. Для $\bar{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$ из формулы (31) имеем следующие значения $T_{кр}$ икосаэдрических наночастиц: Ni: $(5-7) \cdot 10^{-3}$ К ($N = 55$); $(3,7-5,2) \cdot 10^{-3}$ К ($N = 147, 309$). В свою очередь, при тех же значениях $\bar{\epsilon}$ характерные величины $T_{кр}$ для ГЦК-частиц составляют $\approx 10^{-2}$ К. Отметим, что найденные значения температуры кроссовера соответствуют по порядку температурам, определенным на эксперименте в работах [122–123].

Итак, из вышеизложенного можно заключить, что особенности атомного строения ферромагнитных кластеров существенно влияют на процесс квантового туннелирования их магнитных моментов. При этом, варьируя величину внешнего магнитного поля, прикладываемого к наночастицам перпендикулярно ОЛН, можно не только влиять на процесс туннелирования, но и менять в достаточно широком диапазоне физические параметры (температуру кроссовера, скорость магнитных флуктуаций, время перемагничивания).

Более того, экспериментальное изучение эффекта «скачка» в поведении указанных выше параметров при переходе между различными типами пространственных атомных конфигураций может служить основой для разработки новых методов диагностики ферромагнитных кластеров.

7. ВЫВОДЫ

1. Построен теоретический формализм исследования магнитных свойств ферромагнитных наночастиц, который позволяет, на основе известных пространственной атомной структуры и атомного магнитного момента кластера, используя метод Монте-Карло, находить оси легкого намагничивания, вычислять энергию магнитной анизотропии, моделировать процесс технического намагничивания наночастиц. Для икосаэдрических и ГЦК-кластеров установлено, что осями легкого намагничивания являются поворотные оси симметрии их пространственных субъединиц: ось пятого порядка икосаэдра и ось второго порядка кубооктаэдра соответственно.

На основе разработанного формализма, построен процесс технического намагничивания кластеров Ni, анализ которого показывает, что наночастицы со структурой икосаэдра являются более магнитомягкими материалами, чем соответствующие ГЦК-наночастицы.

2. Изучен процесс релаксации (термоактивированной и квантовой)

магнитных моментов ферромагнитных кластеров с учетом строения их пространственных атомных структур. Установлено, что время магнитной релаксации и скорость магнитных квантовых флуктуаций испытывает скачок, при изменении типа симметрии атомных структур наночастиц. Аналогичный эффект имеет место для температур кроссовера и блокировки систем наночастиц.

3. Для наночастиц Ni определены области существования ферро- и суперпарамагнитных состояний, а также показана возможность одновременного нахождения ансамблей наночастиц, как с одинаковыми, так и различными пространственными атомными структурами в разных фазовых состояниях.

4. Показано, что, варьируя величины внешних магнитных полей, прикладываемых перпендикулярно к ОЛН наночастиц, можно менять в широком диапазоне температуру кроссовера, скорость магнитных квантовых флуктуаций, время перемагничивания.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. V. Hendriksen, S. Linderoth, and P. A. Lindgard, *Phys. Rev. B*, **48**, No. 10: 7259 (1993).
2. L. Shultz, K. Schizke, and J. Weeker, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, No. 9: 868 (1990).
3. H. Gleiter, *Nanostructur. Materials*, **1**, No. 1: 1 (1992).
4. L. Hu and M. Chen, *Mater. Chem. and Phys.*, **43**, No. 3: 212 (1996).
5. R. H. Kodama, *JMMM*, **200**, No. 1–3: 359 (1999).
6. L. Lu, M. L. Sui, and K. Lu, *Science*, **287**, No. 5457: 1463 (2000).
7. A. Yamasaki, W. Wulfhekel, R. Hertel et al., *Phys. Rev. Lett.*, **91**, No. 12: 127201 (2003).
8. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наукова думка: 1985).
9. Ю. И. Петров, *Кластеры и малые частицы* (Москва: Наука: 1986).
10. М. К. Рокко, Р. С. Уильямс, П. Аливисатос, *Нанотехнологии в ближайшем десятилетии* (Москва: Мир: 2002).
11. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. И. Лысов, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2002).
12. А. П. Шпак, В. В. Погосов, Ю. А. Куницкий, *Введение в физику ультрадисперсных сред* (Киев: Академперіодика: 2006).
13. И. П. Суздаев, *Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (Москва: КомКнига: 2006).
14. Э. Л. Нагаев, *УФН*, **162**, № 9: 50 (1992).
15. А. И. Гусев, *УФН*, **168**, № 1: 55 (1998).
16. И. П. Суздаев, П. И. Суздаев, *Успехи химии*, **70**, № 3: 203 (2001).
17. А. Б. Шевченко, *Квантові та структурно-розмірні ефекти в сегнетоелектричних і ферромагнітних наносистемах* (Автореферат дисертації ... д-ра фіз.-мат. н.; 01.04.07) (Київ: ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2009).
18. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии*, **74**, № 6: 539 (2005).
19. И. П. Суздаев, *Росс. нанотехнологии*, **1**, № 1–2: 46 (2006).

20. M. R. Hoare and P. Pal, *Adv. Phys.*, **20**, No. 84: 161 (1971).
21. M. R. Hoare and P. Pal, *Nature Phys. Science*, **230**, No. 1: 5 (1971).
22. D. J. Smith and L. D. Marks, *Philos. Mag.*, **44**, No. 3: 735 (1981).
23. A. Renou and M. Gillet, *Surf. Science*, **106**, No. 1: 27 (1971).
24. E. K. Parks, B. J. Winter, T. D. Klots, and S. J. Riley, *J. Chem. Phys.*, **94**, No. 3: 1882 (1991).
25. И. С. Ясников, А. А. Викарчук, Д. А. Денисова и др., *ЖТФ*, **77**, № 10: 81 (2007).
26. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, *Неорганические материалы*, **38**, № 11: 1287 (2002).
27. А. Л. Бучаченко, *Успехи химии*, **72**, № 5: 419 (2003).
28. D. Zhang, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, and G. C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 21: 14167 (1998).
29. В. А. Логвиненко, Н. Ф. Юданов, Г. Н. Чехова и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, **8**, № 1–2: 171 (2000).
30. Р. С. Исхаков, С. В. Комогорцев, А. Д. Балаев и др., *Письма ЖЭТФ*, **78**, № 4: 271 (2003).
31. С. В. Комогорцев, Р. С. Исхаков, Е. А. Денисова и др., *Письма ЖТФ*, **31**, № 11: 12 (2005).
32. H. Amekura, Y. Fudamoto, Y. Takeda, and N. Kishimoto, *Phys. Rev. B*, **71**, No. 17: 172404 (2005).
33. L. L. Afremov and A. V. Panov, *The Phys. Met. Metallogr.*, **86**, No. 3: 269 (1998).
34. F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim et al., *Phys. Rev. B*, **66**, No. 10: 104406 (2002).
35. D. Kumar, S. J. Pennycook, A. Lupini et al., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, No. 22: 4204 (2002).
36. В. И. Белотелов, А. С. Логвинов, А. В. Николаев, *ФТТ*, **45**, № 3: 490 (2003).
37. В. М. Федосюк, А. М. Данишевский, Д. А. Курдюков и др., *ФТТ*, **45**, № 9: 1667 (2003).
38. P. V. Oliete, T. C. Rojas, A. Fernandez et al., *Acta Mater.*, **52**: 2165 (2004).
39. Y. Li, T. Kaneko, T. Ogawa, M. Takahashi, and R. Hatakeyama, *Chemical Commun.*, No. 3: 254 (2007).
40. С. В. Комогорцев, Р. С. Исхаков, А. Д. Балаев и др., *ФТТ*, **49**, № 4: 700 (2007).
41. О. В. Толочко, Д. В. Ли, Ч. Дж. Чой и др., *Письма ЖТФ*, **31**, № 18: 30 (2005).
42. С. А. Никитчук, М. В. Лоханин, А. В. Проказников и др., *Письма ЖТФ*, **31**, № 12: 48 (2005).
43. И. В. Бажин, О. А. Лесева, И. Я. Никифоров, *ФТТ*, **45**, № 9: 1667 (2003).
44. A. E. Berkowitz and P. J. Flanders, *J. Appl. Phys.*, **30**, No. 4: 11 (1959).
45. C. R. Abeledo and P. W. Selwood, *J. Appl. Phys.*, **32**, No. 3: 229 (1961).
46. P. E. Luborsky and P. E. Lawrence, *J. Appl. Phys.*, **32**, No. 3: 231 (1961).
47. М. Я. Ген, Е. В. Штольц, И. В. Платэ, Е. А. Федорова, *ФММ*, **30**, № 2: 645 (1970).
48. C. P. Bean, *J. Appl. Phys.*, **26**, No. 11: 1381 (1955).
49. C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30**, No. 4: 120 (1959).
50. W. F. Brown, *J. Appl. Phys.*, **30**, No. 4: 130 (1959).
51. W. F. Brown, *Phys. Rev.*, **130**, No. 5: 1677 (1963).
52. A. Aharoni, *Phys. Rev. A*, **135**, No. 2: 447 (1964).
53. A. Aharoni, *Phys. Rev. B*, **7**, No. 3: 1103 (1973).
54. Ю. Л. Райхер, М. И. Шлиомис, *ЖЭТФ*, **67**, № 3(9): 1060 (1974).

55. I. Eisenstein and A. Aharoni, *Phys. Rev. B*, **16**, No. 3: 1278 (1977).
56. В. А. Игнатченко, Р. С. Гехт, *ЖЭТФ*, **72**, № 2(8): 632 (1977).
57. С. В. Герус, В. Д. Харитонов, Е. А. Лобанов, *ФНТ*, **6**, № 12: 1523 (1980).
58. W. J. Schuele, S. Shtrikman, and D. Treves, *J. Appl. Phys.*, **36**, No. 3: 1010 (1965).
59. R. H. Lindquist, G. Constabaris, W. Kundig, and A. M. Portis, *J. Appl. Phys.*, **39**, No. 2: 1001 (1968).
60. J. Korecki and K. Krop, *Surf. Science*, **106**, No. 1–3: 444 (1981).
61. D. L. Criscom, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**: 287 (1980).
62. J. R. Jeong, S. C. Shin, S. J. Lee, and J. D. Kim, *ЖМММ*, **286**: 5 (2005).
63. J. R. Friedman, U. Voskoboynik, and M. P. Sarachik, *Phys. Rev. B*, **56**, No. 17: 10793 (1997).
64. L. F. Kiss, T. Kemeny, and I. Vincze, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, No. 47: 10501 (1997).
65. J. R. Jeong, S. J. Lee, J. D. Kim, and S. C. Shin, *IEEE Trans. Magn.*, **40**, No. 4, Part 2: 3015 (2004).
66. G. A. Held and G. Grinstein, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, No. 10: 1501 (2001).
67. L. Weil, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, No. 1: 324 (1953).
68. E. Kneller and F. E. Luborsky, *J. Appl. Phys.*, **34**, No. 3: 656 (1963).
69. Е. М. Чудновский, *ЖЭТФ*, **77**, № 5 (11): 2157 (1979).
70. E. M. Chudnovsky and L. Gunther, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, No. 8: 661 (1988).
71. M. G. Miguel and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B*, **54**, No. 1: 388 (1996).
72. G. H. Kim and D. S. Hwang, *Phys. Rev. B*, **55**, No. 14: 8918 (1997).
73. G. H. Kim, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 17: 1068 (1998).
74. D. A. Granin, X. M. Hidalgo, and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 21: 13639 (1998).
75. W. Wernsdorfer, E. B. Orozco, K. Hasselbach et al., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, No. 20: 4014 (1997).
76. K. Hasselbach, W. Wernsdorfer, D. Mailly et al., *Czech. J. Phys.*, **46**, Suppl. No. 4: 2137 (1996).
77. J. Tejada, X. X. Zhang, and L. I. Balcells, *J. Appl. Phys.*, **73**, No. 10: 6709 (1993).
78. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **20**, № 5: 30 (1998).
79. А. П. Шпак, А. В. Шевченко, and А. В. Мельник, *Materials Science Forum*, **373–376**: 47 (2001).
80. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 3: 289 (2002).
81. А. П. Шпак, А. В. Шевченко, and А. В. Мельник, *VDI Berichte*, No. 1803: 191 (2003).
82. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 10: 1249 (2003).
83. А. П. Шпак, А. В. Шевченко, and А. В. Мельник, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **1**, № 2: 637 (2004).
84. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, *ЖТФ*, **74**, № 3: 81 (2004).
85. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 5: 553 (2003).
86. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 7: 969 (2005).

87. А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, *ЖТФ*, **76**, № 5: 140 (2006).
88. А. Р. Shpak, A. V. Shevchenko, and A. B. Melnik, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **5**, № 1: 17 (2007).
89. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма* (Москва: Мир: 1983).
90. I. M. L. Billas, A. Chatelian, and W. A. de Heer, *Science*, **265**: 1682 (1994).
91. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
92. R. L. Novak and J. P. Sinnecker, *ЖМММ*, **272–276**, Part 2: 1557 (2004).
93. M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion et al., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, No. 20: 4676 (2001).
94. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма* (Москва: Мир: 1987).
95. F. Vergand, D. Fargues, E. Belin, and C. Bonelle, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **11**, No. 9: 1887 (1981).
96. S. Zhen and G. J. Davies, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **78**, No. 2: 595 (1983).
97. Ч. Киттель, *УФН*, **XLI**, № 4: 453 (1950).
98. А. Е. Петров, В. И. Петин, В. В. Шевченко, *ФТТ*, **14**, № 10: 3031 (1972).
99. А. Е. Петров, А. Н. Костыгов, В. И. Петин, *ФТТ*, **15**, № 10: 2927 (1973).
100. D. Tomanek, S. Mukherjee, and K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B*, **28**, No. 3: 665 (1983).
101. A. L. Mackay, *Acta Crystallogr.*, **15**, No. 10: 916 (1962).
102. M. R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.*, **40**: 49 (1979).
103. M. R. Hoare and M. McInnes, *Adv. Phys.*, **32**, No. 5: 791 (1983).
104. J. Farges, M. F. de Feraudu, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.*, **78**, No. 8: 5067 (1983).
105. S. W. Wang, L. M. Falikov, and A. W. Searcy, *Surf. Science*, **143**, No. 2–3: 609 (1984).
106. J. A. Northby, *J. Chem. Phys.*, **87**, 10: 6166 (1987).
107. J. W. Lee and G. D. Stein, *J. Phys. Chem.*, **91**, No. 10: 2450 (1987).
108. H. G. Fritsche, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **143**, No. 1: K11 (1987).
109. B. W. Van de Waal, *J. Chem. Phys.*, **90**, No. 6: 3407 (1989).
110. T. Halicioglu and P. J. White, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, No. 5: 1213 (1980).
111. G. G. Chell and I. J. Zucker, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1**, No. 2: 35 (1968).
112. T. Halicioglu and P. J. White, *Surf. Science*, **106**, No. 1–3: 45 (1981).
113. M. B. Gordon, F. Cyrot-Lackman, and M. C. Desjonqueres, *Surf. Science*, **68**, No. 1: 359 (1977).
114. G. M. Pastor, J. Dorantes, and K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B*, **40**, No. 11: 7642 (1989).
115. *Alloys and Compounds* (Berlin: Springer: 1986), vol. **19**, pt. a.
116. J. I. Martin, J. L. Costa-Kramer, F. Briones, and J. L. Vicent, *ЖМММ*, **221**, No. 1–2: 215 (2000).
117. Y. Li, P. Xiong, St. V. Molnar et al., *Phys. Rev. B*, **71**, No. 21: 214425 (2005).
118. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, Ю. А. Куницкий, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **3**, № 2: 563 (2005).
119. V. Soolshenko, N. Lanska, and K. Ullakko, *J. Phys. IV (France)*, **112**: 947 (2003).
120. P. Zhang, F. Zuo, F. K. Urban et al., *ЖМММ*, **225**, No. 3: 337 (2001).
121. E. M. Chudnovsky, *J. Appl. Phys.*, **73**, No. 10: 6697 (1993).
122. Ll. Barcells, J. L. Tholence, and S. Linderoth, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **89**, No. 2: 209 (1992).
123. D. D. Awschalom, M. A. McCord, and G. Grinstein, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, No. 6: 783 (1990).