

НЕЛАНЖЕВЕНОВСКАЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАНОЧАСТИЦ В СЛАБОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

*М. А. Чуев**

*Физико-технологический институт Российской академии наук
117218, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 июля 2008 г.

Представлены экспериментальное свидетельство и теоретическое обоснование предсказанного ранее асимптотического поведения высокотемпературной намагниченности ансамбля наночастиц в слабом магнитном поле, которое качественно отличается от «ланжевеновского» предела для идеальных суперпарамагнитных частиц. Показано, что физической причиной новой асимптотики является не зависящий от температуры «положительный» скос вектора однородной намагниченности в локальных энергетических минимумах в направлении поля, а само ее существование напрямую связано с нестандартной термодинамикой однодоменных частиц, которая зависит от соотношения характерных частот регулярной прецессии и хаотической диффузии этого вектора. Для описания магнитной динамики ансамбля наночастиц в магнитном поле предложен альтернативный подход, в котором в качестве стохастических состояний каждой частицы рассматриваются прецессионные орбиты вектора намагниченности, а каждое состояние характеризуется средним по траектории значением намагниченности.

PACS: 61.46.-w, 75.50.Tt, 75.60.Ej, 61.05.Qr

1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость проведения систематических исследований структурных и магнитных свойств материалов, содержащих магнитные частицы или кластеры малых размеров (порядка нескольких нанометров), обусловлена главным образом широкой областью их применения в нанотехнологии магнитных и магнитооптических устройств записи информации, феррожидкостей, ЯМР-томографии, химического катализа, приборов цветного изображения, биотехнологии и т. п. Естественно, что такие исследования базируются на ранее установленных фундаментальных закономерностях магнетизма, реализуемого в ансамбле магнитных частиц нанометрового размера. При этом для проведения количественного анализа экспериментальных данных, полученных на конкретных материалах, необходимо задать модель магнитной динамики, которая должна описать магнитные свойства этого материала с помощью некоторого числа физических параметров.

Недавно при решении такой задачи развития феноменологической модели магнитной динамики [1], приемлемой для численного анализа большого количества экспериментальных данных по температурной зависимости намагниченности разнообразных систем частиц или кластеров малых размеров, помимо качественного описания формы экспериментальных зависимостей была получена также нетривиальная фундаментальная закономерность, а именно, асимптотическое высокотемпературное поведение намагниченности и восприимчивости в слабом магнитном поле, качественно отличное от классического ланжевеновского предела для идеальных суперпарамагнитных частиц [2]. Результирующая намагниченность ансамбля частиц в слабом внешнем поле H и при высокой температуре T выражается в этой модели следующим образом [1]:

$$\begin{aligned} \overline{M}(T) &= \frac{1}{3} M_0(T) [2h + \overline{x}(T)] = \\ &= \frac{M_0^2(T)H}{3K} \left(1 + \frac{K\overline{V}}{kT} \right), \quad (1) \end{aligned}$$

где $M_0(T)$ — однородная намагниченность насы-

*E-mail: m_a_chuev@mail.ru, chuev@ftian.ru

щения частиц, K — константа аксиальной магнитной анизотропии, \bar{V} — средний объем частиц, k — константа Больцмана, $h = HM_0/2K$ — эффективное внешнее магнитное поле [3], при условии малости которого ($h \ll 1$) и получено выражение (1), $x = VM_0H/kT$ — параметр функции Ланжевена

$$L(x) = \text{cth } x - 1/x. \tag{2}$$

Второй член в скобках (1) есть не что иное, как классический высокотемпературный предел функции Ланжевена (2), тогда как первый член, зависящий от температуры только через намагниченность насыщения ферромагнитных частиц $M_0(T)$, определяет асимптотическое стремление нормированной намагниченности ансамбля частиц к константе при высоких температурах [1]. Даже из общих соображений ясно, что если качественный характер поведения намагниченности, описываемый формулой (1), справедлив не только в рамках обобщенной модели Стонера–Вольфарта [1], то она должна в корне поменять современный подход к трактовке измерений высокотемпературной намагниченности наночастиц, основанный исключительно на формуле (2).

Сомнения в общей справедливости выражения (1) связаны прежде всего с тем, что в простейшей двухуровневой модели [1], в рамках которой получено это выражение, не учитываются тепловые возбуждения в локальных минимумах энергии, определяемых магнитной анизотропией частиц во внешнем магнитном поле:

$$E = -K \cos^2 \theta - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}, \tag{3}$$

где θ — угол между направлением намагниченности \mathbf{M} и осью легкого намагничивания частицы. Развеять эти сомнения, отмеченные также в Заключение [1], можно только двумя способами: либо провести измерения на реальных наночастицах, которые бы продемонстрировали закономерность (1), либо сделать численные расчеты в рамках более общей модели, желательно с тем же эффектом.

Что касается первой альтернативы, то еще в статье [1] я несколько раз ссылался на ранее проведенные эксперименты [4], часть из которых, по моему мнению, качественно демонстрировала поведение, как раз предсказанное формулой (1). Для большей уверенности не хватало только одного — графически построить не прямую, а обратную намагниченность наночастиц никеля, представленных в работе [4]. Недавно я получил в цифровом виде эти экспериментальные данные, любезно предоставленные в мое распоряжение авторами [4]. На рис. 1 по-

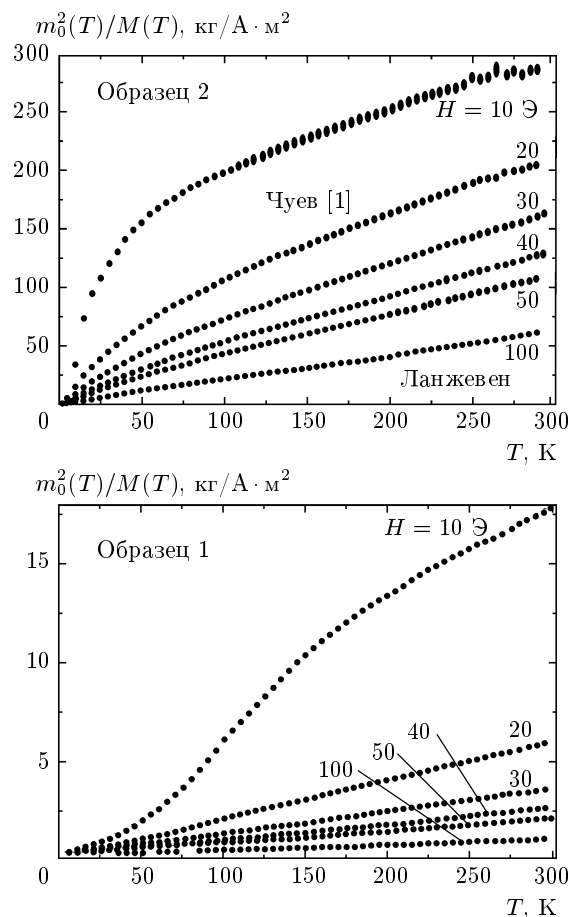


Рис. 1. Температурные зависимости обратной намагниченности двух образцов с наночастицами никеля после охлаждения в режиме РНФС при нагреве в магнитном поле разной напряженности (детали эксперимента даны в работе [4])

казаны температурные зависимости обратной намагниченности двух образцов с наночастицами никеля (sample 1 и sample 2 в работе [4]) при их нагреве в магнитном поле разной напряженности после предварительного охлаждения в сильном магнитном поле того же направления (режим positive high-field cooling, РНФС согласно [4]). В соответствии с формулой (1) экспериментальные данные на рис. 1 нормировались на квадрат относительной намагниченности объемного никеля, которая определяется хорошо известным уравнением молекулярного поля [2]:

$$m_0(T) = \frac{M_0(T)}{M_0(0)} = B_{1/2} \left(\frac{x}{N} + m_0(T) \frac{T_C}{T} \right) \approx \text{th} \left(m_0(T) \frac{T_C}{T} \right), \tag{4}$$

где $B_{1/2}(y)$ — функция Бриллюэна, N — число ато-

мов в объеме частиц, $T_C = 627$ К — температура Кюри для Ni.

Как видно на рис. 1, намагниченность образца 2 в самом слабом поле $H = 10$ Э отчетливо демонстрирует поведение, качественно согласующееся с асимптотикой (1). С ростом напряженности поля этот эффект выполаживания кривых намагничивания, предсказанный в работе [1], сглаживается, хотя и остается заметным вплоть до значения $H = 50$ Э. Кривая, измеренная в поле $H = 100$ Э, фактически демонстрирует ланжевеновский высокотемпературный предел (2), т. е. линейную температурную зависимость обратной намагниченности, стремящуюся к нулю при $T = 0$. В образце 1 только кривая намагничивания в поле $H = 10$ Э демонстрирует начало выхода на асимптотику (1), тогда как для остальных кривых асимптотическое поведение просто не успело реализоваться в интервале температур измерений, что может быть связано (см. [1]) с большей энергией анизотропии (большим объемом) частиц в образце 1 по сравнению с образцом 2 [4]. Тем не менее, можно утверждать, что рис. 1 дает надежное экспериментальное подтверждение наличия асимптотического высокотемпературного поведения намагниченности ансамбля наночастиц, отличного от ланжевеновского поведения идеальных суперпарамагнитных частиц.

Однако не менее интересно понять, каким образом асимптотика (1), обнаруженная в рамках простой двухуровневой модели, «выживает» в более сложных и гораздо более близких к реальности моделях. Этот интерес подогревается еще одним очевидным обстоятельством. Дело в том, что в полной аналогии с выводом формулы (2) для намагниченности идеальных суперпарамагнитных частиц, основанном на стандартных выражениях статистической механики [2], термодинамический высокотемпературный предел намагниченности ансамбля однородно намагниченных и хаотически ориентированных частиц в магнитном поле с плотностью энергии $E(\Theta, \theta, \varphi)$ (3) должен определяться статистическими суммами:

$$\overline{M} = \frac{1}{z} \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta \int_0^\pi \sin \theta d\theta \times \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\mathbf{H}(\Theta, 0) \cdot \mathbf{M}(\theta, \varphi)}{H} \times \exp\left(-\frac{E(\Theta, \theta, \varphi)V}{kT}\right), \quad (5a)$$

где φ — азимутальный угол,

$$z = \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \times \exp\left(-\frac{E(\Theta, \theta, \varphi)V}{kT}\right). \quad (5б)$$

Нетрудно показать, что в предельном случае слабых магнитных полей ($h \ll 1$) и высоких температур ($kT \gg KV$) для средней намагниченности ансамбля частиц имеем следующую оценку:

$$\frac{M}{M_0} \approx \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{15} \frac{KV}{kT}\right) + \dots, \quad (6)$$

т. е. «ланжевеновский» предел с малой поправкой на анизотропию.

Основной целью настоящей работы как раз и является объяснение кажущегося противоречия между асимптотическим пределом (1) и экспериментом на рис. 1 с одной стороны, и термодинамическим пределом (6) — с другой. На самом деле, общий сценарий сосуществования двух «противоречивых» асимптотик был качественно описан в заметке [5], где также намечен общий путь решения проблемы расчета температурной зависимости намагниченности (включая неравновесную) в рамках общей теории стохастической релаксации однородной намагниченности однодоменных частиц [6]. Помимо этого в работе [5] было схематично показано, что реализация асимптотического предела (1) напрямую связана с нестандартной термодинамикой каждой отдельной частицы, средняя намагниченность которой определяется не только распределением Гиббса в формулах (5), но, что наиболее существенно, соотношением характерных частот регулярной прецессии и изотропной диффузии однородной намагниченности частицы. Отмечу, что существенная роль последнего соотношения в процессе магнитной релаксации частиц в случае неаксиально-симметричного потенциала типа (3), когда поле не направлено вдоль оси легкого намагничивания, была неоднократно отмечена еще в классической работе [6], однако ни в этой работе, ни в последующих проблема расчета намагниченности (даже равновесной) в случае неаксиальной симметрии так и не решалась.

В настоящей работе все отмеченные выше вопросы будут рассмотрены в деталях, а также будет предложена методика расчета равновесной намагниченности ансамбля наночастиц на основе кинетического уравнения Брауна [6] с учетом прецессии и диффузии однородной намагниченности, которая помимо объяснения качественных эффектов,

упомянутых выше, в принципе позволяет проводить численный анализ экспериментальных данных, подобных показанным на рис. 1.

2. РАВНОВЕСНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ СТОНЕРА – ВОЛЬФАРТА

В последние годы представляет интерес построение единой модели магнитной релаксации ансамбля однодоменных частиц, в рамках которой можно было бы описывать эффекты неравновесной магнитной динамики, которые наблюдаются в разных методах измерения, среди которых наиболее информативными являются измерения кривых намагничивания и мессбауэровских спектров наночастиц в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля [7–14]. В качестве первого приближения использовалась простейшая для данной задачи феноменологическая модель, которая основана на обобщении классической модели Стонера–Вольфарта [3] на случай более точного описания релаксационного процесса и соответствующей временной зависимости сверхтонкого взаимодействия в магнитной системе наночастиц [1, 15–17]. В рамках этой модели можно проводить численный анализ мессбауэровских спектров, в том числе в радиочастотных полях, петель гистерезиса в переменном низкочастотном магнитном поле, а также кривых размагничивания при нагреве образцов после предварительного охлаждения в поле (field cooling) и без него (zero field cooling) самосогласованным образом с одним и тем же набором физических параметров, характеризующих исследуемую систему. Эта модель позволила также объяснить или предсказать целый ряд качественных эффектов, включая взаимодействие между частицами [15], релаксационно-стимулированные резонансы [18, 19] и эффекты прецессии однородной намагниченности [20–22] в мессбауэровских спектрах наночастиц. Последним в этом ряду стоит предсказание высокотемпературной асимптотики (1) для намагниченности и восприимчивости ансамбля наночастиц в слабых полях, подтвержденное экспериментом на рис. 1.

В силу обозначенных выше целей мы остановимся здесь лишь на равновесных характеристиках этой модели. В модели Стонера–Вольфарта ферромагнетик рассматривается как совокупность однородно намагниченных частиц или кластеров, внутри которых действует сильное обменное взаимодействие, и предполагается, что каждая частица имеет фор-

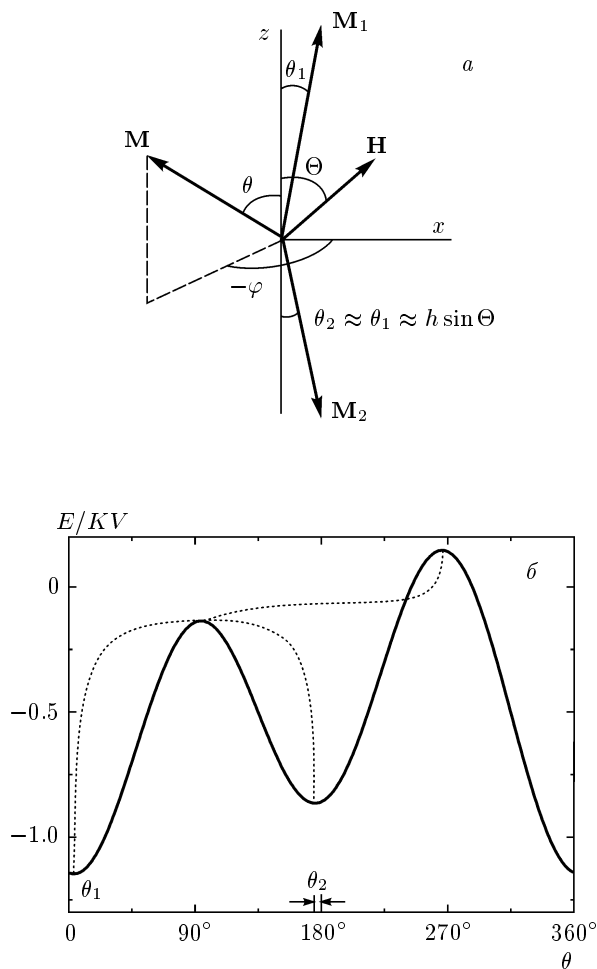


Рис. 2. а) Схема намагничивания однодоменной частицы с аксиальной (ось z) магнитной анизотропией в слабом магнитном поле H . Показаны направления векторов однородной намагниченности M_1 и M_2 , соответствующие локальным минимумам энергии (3). Векторы H , M_1 и M_2 лежат в плоскости xz . б) Угловая зависимость энергии частицы (сплошные линии) в слабом магнитном поле H ($h = 0.1, \Theta = 45^\circ$). Пунктирные линии показывают зависимость углов $\bar{\theta}(\Theta, E)$ от энергии согласно (32) и указывают направление в плоскости xz средней намагниченности $\bar{M}(\Theta, E)$ вдоль траектории C_E (см. разд. 3)

му вытянутого эллипсоида вращения с хаотическим распределением осей в пространстве, так что справедливо выражение (3) [3]. Основным ограничением этой модели является предположение, что в слабых полях магнитный момент частицы может иметь лишь определенное направление, соответствующее одному из двух локальных энергетических минимумов в соответствии с формулой (3) (рис. 2), и может

менять свое направление с изменением напряженности внешнего поля либо плавно, отслеживая изменение локального минимума энергии, либо резко, когда величина приложенного поля начинает превышать значения критического поля $H_C(\Theta)$ [3]. В обобщенной модели Стонера – Вольфарта [1, 15–17] было снято ограничение резкой переориентации магнитного момента частицы только в магнитных полях, превышающих $H_C(\Theta)$, однако релаксационный процесс снова определялся всего лишь двумя параметрами — вероятностями перехода в единицу времени из одного локального состояния, соответствующего минимуму энергии, в другое.

В этом случае равновесные заселенности локальных минимумов энергии для заданного значения H определяются принципом детального равновесия:

$$\bar{w}_i(\Theta, T) = \frac{\exp[-E_i(H, \Theta)V/kT]}{\exp[-E_1(H, \Theta)V/kT] + \exp[-E_2(H, \Theta)V/kT]}, \quad (7)$$

где $E_i(H, \Theta)$ — плотности энергии локальных минимумов, которые находятся путем несложных численных расчетов из выражения (3). С учетом очевидной нормировки заселенностей,

$$\bar{w}_1(\Theta, T) + \bar{w}_2(\Theta, T) = 1,$$

выражения (7) позволяют определить намагниченность группы частиц с заданным направлением оси легкого намагничивания:

$$M(\Theta, T) = M_0(T) [\bar{w}_1(\Theta, T) \cos(\Theta - \theta_1) + (1 - \bar{w}_1(\Theta, T)) \cos(\pi - \Theta - \theta_2)], \quad (8)$$

где θ_i — угловые положения локальных минимумов энергии (рис. 2), которые рассчитываются независимо из уравнения (3) по схеме, изложенной в работе [3]. Для дальнейшего анализа удобнее переписать выражение (8) в виде разности равновесных заселенностей (7):

$$\tilde{w}(\Theta, T) = \bar{w}_1(\Theta, T) - \bar{w}_2(\Theta, T) = \text{th} \frac{[E_2(H, \Theta) - E_1(H, \Theta)]V}{2kT}, \quad (9)$$

что в результате дает

$$M(\Theta, T) = \frac{M_0(T)}{2} \{ \cos(\Theta - \theta_1) - \cos(\Theta + \theta_2) + \tilde{w}(\Theta, T) (\cos(\Theta - \theta_1) + \cos(\Theta + \theta_2)) \}. \quad (10)$$

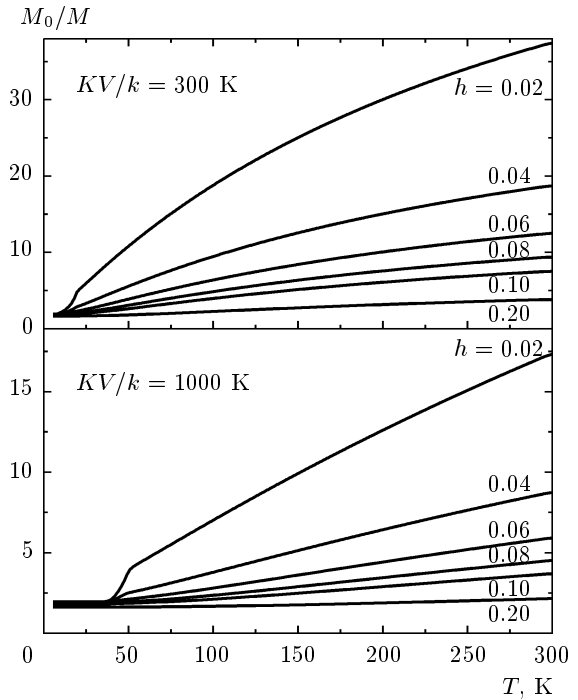


Рис. 3. Температурные зависимости обратной намагниченности ансамбля наночастиц с разными значениями KV при нагреве в магнитном поле разной напряженности h после охлаждения в режиме РНФС (сплошные линии), рассчитанные в обобщенной модели Стонера – Вольфарта ($\bar{p}_0 = 10^9 \text{ K}^{-1}$) по формулам [1]

Уже это выражение фактически объясняет физический источник высокотемпературной асимптотики (1), поскольку намагниченность (10) представляет собой суперпозицию двух вкладов — постоянно (не зависящего от температуры), пропорционального сумме проекций \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 на направление поля (см. рис. 2), и зависящего от температуры через разность заселенностей (9), который автоматически приводит к ланжевеновскому члену в (1).

Результирующая намагниченность ансамбля хаотически ориентированных, невзаимодействующих частиц определяется очевидным выражением:

$$M(T) = \int M(\Theta, T) \sin \Theta d\Theta. \quad (11)$$

Здесь и далее будем записывать удельную намагниченность, нормированную на число частиц.

С помощью выражений (7)–(11) можно рассчитать температурные зависимости равновесной намагниченности ансамбля наночастиц в двухуровневой модели для произвольных значений параметров системы ($K, M_0(0), T_C, V$) при заданном зна-

чении напряженности внешнего поля H . С целью прямого сравнения с экспериментальными данными (рис. 1) типичные кривые обратной намагниченности для разных значений энергии анизотропии KV (объема частиц) и эффективного магнитного поля h в двухуровневой модели, показанные на рис. 3, рассчитаны также для режима РНФС по схеме, описанной в работе [1]. При температурах выше значений, соответствующих резким переходам в равновесное состояние [1], эти кривые описываются формулами (7)–(11). Видно, что кривые на этом рисунке качественно воспроизводят трансформацию показанных на рис. 1 экспериментальных температурных зависимостей обратной намагниченности наночастиц никеля с изменением напряженности внешнего поля. Отмечу, что для количественного анализа необходимо вводить в рассмотрение, по крайней мере, распределение наночастиц по объему $P(V, \sigma_V)$ (σ_V — ширина распределения), и в этом случае для средней намагниченности ансамбля частиц имеем

$$\overline{M}(T) = \int M(T)P(V, \sigma_V) dV. \quad (12)$$

Качественный характер функциональных зависимостей, наблюдаемых на рис. 3, проявляется в предельном случае слабого магнитного поля ($h \ll 1$) и высоких температур ($kT \gg KV$), когда из выражения (3) следует, что с точностью до линейных членов по h

$$E_{1,2}(H, \Theta) \approx -KV(1 \pm 2h \cos \Theta) \quad (13a)$$

и

$$\theta_1 \approx \theta_2 \approx h \sin \Theta. \quad (13b)$$

С помощью этих выражений нетрудно получить разность равновесных заселенностей для частиц с заданным направлением оси легкого намагничивания Θ

$$\tilde{w}(\Theta, T) \approx x(T) \cos \Theta, \quad (14)$$

где $x(T) \ll 1$ — параметр функции Ланжевена (3), а значит, и намагниченность этой группы частиц:

$$M(\Theta, T) \approx M_0(T) [h \sin^2 \Theta + x(T) \cos^2 \Theta]. \quad (15)$$

Это выражение еще более проясняет физическую природу постоянного члена в высокотемпературной асимптотике (1), который является результатом не зависящего от температуры скоса обеих намагниченностей \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 в локальных энергетических минимумах в одну и ту же сторону в направлении поля (рис. 2), причем основной вклад дают частицы с большими углами Θ , тогда как частицы с направлением оси анизотропии, близким к направлению \mathbf{H} ,

в основном дают вклад в «ланжевенскую» намагниченность, обратно пропорциональную температуре. Интегрирование (15) по хаотическому распределению осей анизотропии (11) и размерам частиц (12) как раз и дает результирующую намагниченность ансамбля частиц (1).

3. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИИ ОДНОРОДНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ. ПРЕДЕЛ МЕДЛЕННОЙ ДИФФУЗИИ

Теперь рассмотрим равновесную магнитную динамику ансамбля однодоменных частиц в магнитном поле в более общем случае. В конкретных расчетах будем снова ориентироваться на экспериментальные данные, показанные на рис. 1. Общая теория релаксации однородной намагниченности \mathbf{M} статистического ансамбля ферромагнитных однодоменных частиц базируется на «уравнении Ланжевена» [23, 24], описывающем стохастическую переориентацию вектора \mathbf{M} при наличии быстро флуктуирующего «хаотического поля» $\mathbf{h}(t)$ [6]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \left[\mathbf{H}_{eff} - \eta \frac{d\mathbf{M}}{dt} + \mathbf{h}(t) \right], \quad (16)$$

где γ — гиромагнитное отношение, η — коэффициент диссипации,

$$\mathbf{H}_{eff} \equiv \mathbf{H}_{eff}(\theta, \varphi) = -\frac{V}{M_0} \nabla E(\theta, \varphi). \quad (17)$$

В предположении стационарности и изотропии стохастического процесса $\mathbf{h}(t)$:

$$\langle h_i(t) \rangle = 0, \quad (18a)$$

$$\langle h_i(t) h_j(t + \tau) \rangle = \mu \delta_{ij} \delta(\tau), \quad (18b)$$

было получено кинетическое уравнение для плотности вероятности (заселенности) $W(\theta, \varphi)$ состояний с заданным направлением \mathbf{M} :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\hat{P}W. \quad (19)$$

Здесь

$$\hat{P} = -D \left[\Delta - \frac{V}{kT} \nabla (\nabla E(\theta, \phi)) \right] - \frac{\gamma}{M_0} \nabla \left(\frac{\mathbf{M}}{M_0} \times \nabla E(\theta, \phi) \right) \quad (20)$$

— оператор диффузии в представлении [25], а коэффициент диффузии удовлетворяет соотношению Эйнштейна:

$$D = \frac{\gamma \eta kT}{VM_0} = \frac{\gamma \mu}{2M_0}. \quad (21)$$

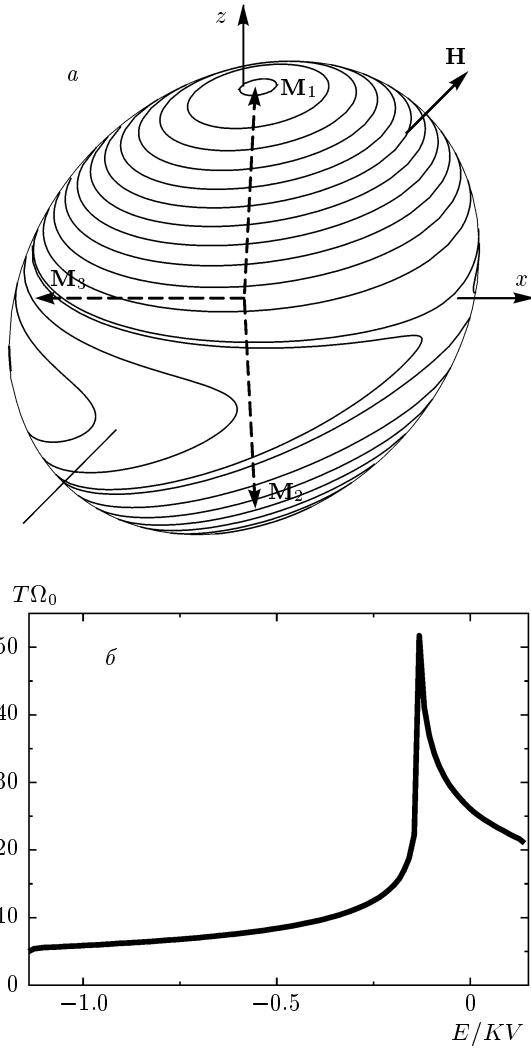


Рис. 4. *а*) Уровни постоянной энергии (траектории прецессии конца вектора однородной намагниченности по поверхности сферы радиусом M_0) для однодоменной частицы с аксиальной магнитной анизотропией в магнитном поле \mathbf{H} ($h = 0.1$, $\Theta = 45^\circ$). Показаны направления вектора намагниченности, соответствующие локальным минимумам (M_1 и M_2) и абсолютному максимуму (M_3) энергии (3). *б*) Зависимость периода прецессии однородной намагниченности вдоль заданной траектории C_E от энергии

Релаксационный оператор (20) имеет вид оператора Фоккера–Планка, а его члены последовательно описывают изотропную диффузию, снос в направлении локальных минимумов энергии анизотропии и прецессию вектора \mathbf{M} вокруг осей легкого намагничивания в эффективном поле \mathbf{H}_{eff} (рис. 4).

Начиная с классической работы [6] и до настоя-

щего времени (см., например, [26]), аналитические свойства дифференциального уравнения (19), (20) исследуются в простейшем случае продольной релаксации, когда внешнее поле направлено вдоль оси магнитной анизотропии ($\Theta = 0$). В этом случае потенциал (3) становится аксиально-симметричным, однородная прецессия не влияет на релаксационные свойства, заселенности состояний $W(\theta, \varphi)$ не зависят от азимутального угла φ , а уравнение (19) становится одномерным. Тогда равновесное состояние ансамбля частиц описывается распределением Гиббса по стохастическим состояниям, т. е. прецессионным орбитам конца вектора \mathbf{M} на поверхности сферы радиусом M_0 вокруг оси легкого намагничивания с заданным θ :

$$W(\theta) \propto \sin \theta \exp \left[-\frac{E(\theta)V}{kT} \right]. \quad (22)$$

В этом случае равновесное значение средней намагниченности ансамбля частиц определяется статистическими суммами типа (5) и всегда реализуется «ланжевеновский» предел высокотемпературной намагниченности с поправкой на анизотропию (см. формулу (6)). Отметим, что этот случай также не противоречит следствиям предыдущей двухуровневой модели, поскольку в соответствии с формулой (15) для $\Theta = 0$ также реализуется ланжевеновский предел высокотемпературной намагниченности.

Для решения реальной задачи с хаотическим распределением осей анизотропии частиц необходимо рассматривать произвольную ориентацию вектора \mathbf{H} по отношению к оси магнитной анизотропии в выражении (3), т. е. учитывать зависимость от угла φ в формулах (16), (17) и (19), (20). Наиболее существенными моментами в этой изменившейся ситуации являются усложнение формы релаксационной матрицы (20) и появление уже неравномерной прецессии вектора \mathbf{M} в эффективном поле (17). Например, в рассматриваемом случае слабого магнитного поля, напряженность которого меньше критического значения $H_C(\Theta)$ [3], вектор \mathbf{M} для заданного значения энергии E в отсутствие диссипации описывает коническую поверхность вокруг одного из трех полюсов, соответствующих двум локальным минимумам и абсолютному максимуму энергии (3), как показано на рис. 4. Сама форма прецессионных орбит определяется гамильтонианом (3) и очевидным уравнением для ортогональных проекций вектора \mathbf{M} :

$$M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 = M_0^2, \quad (23)$$

а временная зависимость прецессии вектора $\mathbf{M}(E)$ вдоль каждой траектории задается уравнениями

(16) и (17) в отсутствие диссипации. Соответствующий период прецессии определяется эллиптическим интегралом вдоль траектории C_E :

$$T(E) = \frac{1}{\Omega_0 h \sin \Theta} \int_{C_E} \frac{dm_z}{\sqrt{1 - m_x^2 - m_z^2}}, \quad (24)$$

где $m_{x,z} = M_{x,z}/M_0$, проекции M_x и M_z связаны с заданной энергией условием (3),

$$\Omega_0 = \frac{2\gamma KV}{M_0} \quad (25)$$

— характерная частота прецессии в локальных минимумах энергии (3) в отсутствие поля [22]. Зависимость периода прецессии вдоль траектории C_E от энергии также показана на рис. 4. Эта зависимость отражает хорошо известный эффект замедления прецессии для «экваториальных» траекторий в отсутствие поля [22].

При этом угловая скорость прецессии, задаваемая эффективным полем (17), непрерывно изменяется как по величине, так и по направлению вдоль каждой траектории C_E в соответствии с очевидным соотношением:

$$\Omega_E(\theta, \varphi) = -\gamma \mathbf{H}_{eff}^{(E)}(\theta, \varphi). \quad (26)$$

В такой ситуации, если характерная частота изотропной диффузии D не предельно сильно превышает характерную частоту прецессии вдоль заданной траектории C_E , заселенности состояний $W_E(\theta, \varphi)$ с одной и той же энергией E в разных точках (θ, φ) этой траектории будут различаться в обратной пропорции к эффективной (с учетом диффузии) мгновенной угловой скорости в этих точках. Естественно, что в этом случае схема расчета средних значений равновесной намагниченности на основе стандартных статистических сумм типа (5) не применима, а ланжевенский предел высокотемпературной намагниченности с поправкой на анизотропию (6) автоматически оказывается под вопросом.

Для решения задачи описания магнитной динамики ансамбля однодоменных частиц в целом можно предложить альтернативный подход, в котором в качестве стохастических состояний каждой частицы можно рассмотреть сами прецессионные орбиты C_E . Тогда каждое состояние (орбиту) можно характеризовать средним значением намагниченности $\overline{\mathbf{M}}(E)$, которое с учетом (3), (16) и (17) определяется эллиптическими интегралами вдоль соответствующей траектории C_E . Далее необходимо определить вероятности перехода в единицу времени между стохастическими состояниями, заданными, например,

статистическими характеристиками случайного поля $\mathbf{h}(t)$ по аналогии с [6, 22]. Тем самым, будет определена модель магнитной динамики, на основе которой можно проводить расчеты магнитных характеристик в разных методах измерения.

Для описания равновесной намагниченности ансамбля частиц рассмотрим сначала предельный случай медленной диффузии, когда

$$D \ll \Omega_0. \quad (27)$$

Здесь следует отметить, что частота Ω_0 для наночастиц составляет величину порядка 1 ГГц и выше [22], так что с учетом весьма широкого разброса значений D , определяемых параметрами случайного поля в (18), условие (27) совсем не является абстрактным. В этом пределе среднее значение намагниченности $\overline{\mathbf{M}}(\Theta, E)$ для каждой из орбит C_E также определяется эллиптическими интегралами

$$\overline{M}_{z,x}(\Theta, E) = \frac{1}{T(E)\Omega_0 h \sin \Theta} \times \int_{C_E} \frac{M_{z,x} dm_z}{\sqrt{1 - m_x^2 - m_z^2}} \quad (28a)$$

и условием симметрии задачи

$$\overline{M}_y(\Theta, E) = 0. \quad (28b)$$

Равновесное состояние частицы с заданным Θ в этом представлении описывается распределением по стохастическим состояниям (орбитам) с заданным значением E :

$$W_i(E, T) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{EV}{kT}\right) \int_{C_{E_i}} d\Omega, \quad (29a)$$

где интеграл берется по телесному углу вдоль заданной траектории C_{E_i} , индекс « i » нумерует разные локальные состояния, соответствующие одной и той же энергии E , а нормировочная константа Z задана условием

$$\int dE \sum_i W_i(E, T) = 1. \quad (29b)$$

Тогда намагниченность группы частиц с заданным Θ определяется очевидным выражением

$$M(\Theta, T) = \int dE \times \sum_i \left(\overline{M}_z^{(i)} \cos \Theta + \overline{M}_x^{(i)} \sin \Theta \right) W_i(E, T). \quad (30)$$

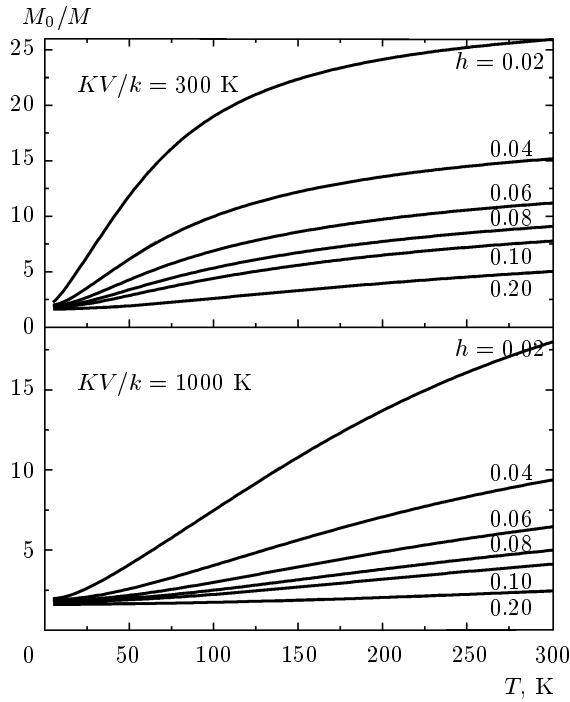


Рис. 5. Температурные зависимости обратной равновесной намагниченности ансамбля наночастиц с разными значениями KV в магнитном поле разной напряженности h (сплошные линии), рассчитанные в пределе медленной диффузии по формулам (27)–(30)

Средняя намагниченность ансамбля частиц определяется усреднением (30) по хаотическому распределению осей анизотропии в соответствии с выражением (11).

Такой подход позволяет рассчитать температурную зависимость равновесной намагниченности ансамбля наночастиц для заданных значений параметров H , K , V и M_0 , если они обеспечивают выполнение условия (27). На рис. 5 показаны типичные кривые обратной намагниченности для разных значений энергии анизотропии KV (объема частиц) и эффективного магнитного поля h , рассчитанные по формулам (11) и (28)–(30) в пределе медленной диффузии. Как видно на рисунке, качественное отличие высокотемпературного предела намагниченности в слабом магнитном поле от ланжевеновского, предсказанное в работе [1] в рамках двухуровневой модели, сохраняется и в случае общей теории в пределе медленной диффузии (27). При этом кривые на рис. 5 довольно хорошо воспроизводят экспериментальные зависимости на рис. 1, что наводит на мысль о реализации в образцах 1 и 2, исследованных

в работе [4], как раз предела медленной диффузии.

Теперь попробуем выяснить физическую причину «выживания» асимптотики (1) в «многоуровневой» модели (27)–(30). Поскольку, как показано в предыдущем разделе, в двухуровневой модели источником постоянного члена в асимптотике (1) является «положительный» скос векторов \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 в направлении поля (рис. 2), становится понятно что искать в более сложной модели. На том же рис. 2 вместе с энергетическим профилем пунктирной линией показано направление вектора $\overline{\mathbf{M}}(\Theta, E)$ в зависимости от энергии, т. е. отложен угол

$$\bar{\theta}(\Theta, E) = \text{tg}^{-1} \frac{\overline{M}_x(\Theta, E)}{\overline{M}_z(\Theta, E)}. \quad (31)$$

Как отчетливо видно на этом рисунке, с увеличением энергии в локальных минимумах «положительный» скос векторов $\overline{\mathbf{M}}_1(\Theta, E)$ и $\overline{\mathbf{M}}_2(\Theta, E)$ в направлении поля только возрастает (за исключением угловой области вблизи локального максимума, где значения $\overline{\mathbf{M}}(\Theta, E)$ малы), что и объясняет сохранение высокотемпературной асимптотики (1) в «многоуровневой» модели в пределе медленной диффузии. При этом сравнение рис. 3 и рис. 5 показывает, что абсолютные значения намагниченности в «многоуровневой» модели действительно возрастают.

4. ЭФФЕКТИВНЫЙ УЧЕТ ДИФфуЗИИ И ПЛАВНЫЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЕРЕХОД ОТ АСИМПТОТИЧЕСКОЙ (1) К ЛАНЖЕВЕНОВСКОЙ (6) НАМАГНИЧЕННОСТИ

Для описания магнитной динамики ансамбля однодоменных частиц в общем случае необходимо в том или ином виде рассматривать непрерывный релаксационный процесс с учетом прецессии и диффузии однородной намагниченности. Попробуем сохранить основную идею предложенного в предыдущем разделе альтернативного подхода, в котором в качестве стохастических состояний каждой частицы рассматриваются прецессионные орбиты C_E с заданным значением энергии E . Здесь нужно еще раз отметить, что угловая скорость прецессии в отсутствие диссипации, задаваемая эффективным полем (17) согласно (26), непрерывно меняется вдоль каждой траектории C_E как по направлению, так и по величине

$$\Omega_E(\theta, \varphi) = \Omega_0 \sqrt{m_z^2(\theta, \varphi) + 2hm_z(\theta, \varphi) \cos \Theta + h^2}, \quad (32)$$

которая так или иначе, но определяет заселенность состояния $W_E(\theta, \varphi)$ в каждой точке (θ, φ) этой траектории. Отметим также, что в отличие от случая аксиальной симметрии ($H = 0$ или $\Theta = 0$) [22] угловая скорость (32) не равна нулю в каждой точке (θ, φ) .

Вероятности перехода в единицу времени между стохастическими состояниями (орбитами) можно определить по аналогии с [22, 27], где релаксационная модель для наночастиц в отсутствие внешнего поля строилась в предположении, что стохастические переходы между состояниями (22) обусловлены поперечными компонентами случайного поля (18). В нашем случае можно предположить, что релаксация в заданной точке (θ, φ) заданной траектории C_E обусловлена компонентами хаотического поля (18), перпендикулярными мгновенному значению эффективного поля в данной точке. Тогда скорость релаксации или вероятность перехода в единицу времени с заданной траектории C_E в этой точке на соседние траектории $C_{E \pm \Delta E}$ можно выразить следующим образом [22, 27]:

$$p_E(\theta, \varphi) = \frac{D}{\hbar^2 \gamma^2} [M_0^2 - (\mathbf{M} \cdot \mathbf{h}_{eff})^2], \quad (33)$$

где

$$\mathbf{h}_{eff} \equiv \mathbf{h}_{eff}^{(E)}(\theta, \varphi) = \frac{\Omega_0}{\Omega_E(\theta, \varphi)} (h \sin \Theta, 0, m_z + h \cos \Theta). \quad (34)$$

Тогда каждое состояние (орбиту) можно характеризовать средним значением намагниченности $\overline{\mathbf{M}}(\Theta, E)$, которое вместо выражений (28а) будет определяться другими эллиптическими интегралами вдоль соответствующей траектории C_E :

$$\overline{M}_{z,x}(\Theta, E) = \int_{C_E} \frac{M_{z,x} dm}{\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi)} \left\{ \int_{C_E} \frac{dm}{\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi)} \right\}^{-1}, \quad (35)$$

где

$$\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi) = \sqrt{\Omega_E^2(\theta, \varphi) + p_E^2(\theta, \varphi)} \quad (36)$$

– перенормированная с учетом диффузии мгновенная угловая скорость. Равновесное состояние частицы с заданным Θ в этом представлении описывается распределением $W_i(E)$ по стохастическим состояниям (орбитам) C_{Ei} , заданным выражениями (29), а динамика этих частиц определяется системой дифференциальных уравнений (19), где элементы релак-

сационной матрицы \hat{P} задаются интегральными скоростями релаксации

$$\bar{p}(E) = \int_{C_E} \frac{p_E(\theta, \varphi) dm}{\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi)} \left\{ \int_{C_E} \frac{dm}{\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi)} \right\}^{-1}. \quad (37)$$

Эту матрицу можно представить в виде суперпозиции трехдиагональных членов [22, 27]:

$$P_{ii \pm 1} = \bar{p}_{ii \pm 1} f_{ii \pm 1}, \quad (38a)$$

$$f_{ij} = \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)V/kT], & E_j > E_i, \\ 1, & E_j < E_i, \end{cases} \quad (38б)$$

$$P_{ii} = -P_{ii-1} - P_{ii+1} \quad (38в)$$

и двух дополнительных элементов

$$P_{i_2 i_3} = \bar{p}_{i_2 i_3} \exp[-(E_{i_2} - E_{i_3})V/kT], \quad (39a)$$

$$P_{i_3 i_2} = \bar{p}_{i_3 i_2}, \quad (39б)$$

описывающих скорости переходов между первым возбужденным относительно локального максимума $E_1^{(max)}$ уровня энергии E_{i_3} и последним возбужденным уровнем энергии E_{i_2} в локальном минимуме 2 (см. рис. 4), с соответствующим изменением трехдиагональных элементов:

$$P_{i_2 i_2 - 1} = P_{i_2 - 1 i_2} = 0, \quad (39в)$$

$$P_{i_2 i_2} = -P_{i_2 i_2 + 1} - P_{i_2 i_3}, \quad (39г)$$

$$P_{i_3 i_3} = -P_{i_3 i_3 - 1} - P_{i_3 i_3 - 1} - P_{i_3 i_2}. \quad (39д)$$

Намагниченность группы частиц с заданным Θ снова определяется выражением (30), а средняя намагниченность ансамбля частиц определяется усреднением (30) по хаотическому распределению осей анизотропии в соответствии с формулой (11). Такой подход позволяет рассчитать не только температурную зависимость равновесной намагниченности ансамбля наночастиц для заданных значений параметров H, K, V и M_0 , но и определить общую модель магнитной динамики, на основе которой можно проводить расчеты магнитных характеристик в разных методах измерения. Исследования в этом направлении представляют собой отдельную задачу, причем основные проблемы анализа будут связаны с оптимизацией вычислительной процедуры. Поэтому здесь мы ограничимся рассмотрением упрощенного варианта такой модели, который позволяет не только рассчитать равновесную намагниченность наночастиц в магнитном поле, но и сделать качественные выводы о сосуществовании двух принципиально разных асимптотик, о которых шла речь выше.

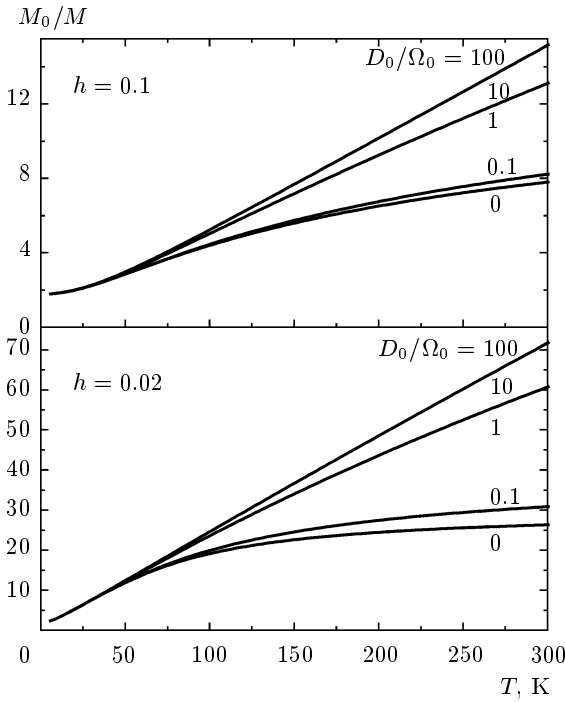


Рис. 6. Температурные зависимости обратной равновесной намагниченности ансамбля наночастиц ($KV/k = 300$ К) в магнитном поле разной напряженности h (сплошные линии), рассчитанные для разных значений констант D_0 однородной и постоянной диффузии (40). Здесь и на рис. 7 кривые с $D_0/\Omega_0 = 10$ и 100 различаются лишь на ширину линии

Прежде всего, для демонстрации качественного влияния скорости диффузии на форму температурной зависимости равновесной намагниченности предположим, что диффузия однородна и не зависит от температуры, т. е.

$$p_E(\theta, \varphi) = D_0. \tag{40}$$

На самом деле, этот случай может соответствовать вполне реальной ситуации, когда, во-первых, при $kT \gg KV$ релаксация достаточно быстра, чтобы эффективно работала интегральная диффузия (40) по всему фазовому объему, а не дифференциальная (33) между соседними уровнями энергии, и, во-вторых, изменения константы диффузии (взаимодействия частицы с окружением) в температурном интервале измерений малы. В этом случае схема расчета упрощается, поскольку равновесное состояние частицы с заданным Θ описывается распределением $W_i(E)$ в соответствии с (29).

На рис. 6 показаны типичные кривые обратной намагниченности ансамбля наночастиц в зависимо-

сти от константы диффузии D_0 для двух значений эффективного магнитного поля h , рассчитанные по формулам (11), (29), (30), (32), (35) и (36) в случае однородной диффузии (40). Как видно на рисунке, с увеличением скорости диффузии высокотемпературная асимптотика намагниченности (1) в слабом магнитном поле, характерная для предела слабой диффузии, начинает плавно переходить в ланжевенский предел (6), причем этот переход тем быстрее, чем сильнее магнитное поле.

В реальной ситуации коэффициент диффузии зависит от температуры, например, в модели Брауна — линейно в соответствии с формулой (21). Запишем эту зависимость в удобном для наших целей виде:

$$p_E(\theta, \varphi) = D_0 \frac{T}{T_C}, \tag{41}$$

т. е. снова предполагая, что диффузия однородна по всему фазовому объему. Нетрудно заметить принципиальное отличие этой модели от предыдущих. В последних среднее значение намагниченности $\overline{M}(\Theta, E)$ для каждой из орбит C_E не зависело от температуры, тогда как в модели (41) оно зависит через перенормированную с учетом диффузии угловую скорость:

$$\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi) = \sqrt{\Omega_E^2(\theta, \varphi) + D_0^2 T^2 / T_C^2}. \tag{42}$$

Именно это обстоятельство и позволяет прояснить взаимосвязь двух «противоречивых» пределов (1) и (6).

На рис. 7 показаны характерные кривые обратной намагниченности ансамбля наночастиц (не нормированной, как на других рисунках, на зависящую от температуры намагниченность насыщения (4)!), рассчитанные по формулам (11), (29), (30), (32), (35) и (36) в зависимости от константы диффузии D_0 в модели (41). Как видно на рисунке, в условиях медленной диффузии ($D_0 \leq 0.1\Omega_0$) при температурах меньше температуры Кюри (в объеме частиц) в слабом магнитном поле реализуется высокотемпературная асимптотика намагниченности (1). В случае быстрой диффузии ($D_0 \geq 10\Omega_0$), при $T < 0.5T_C$ успевает реализоваться высокотемпературный ланжевенский предел (6). И наконец, в промежуточном случае ($D_0 \approx \Omega_0$) при достаточно низких температурах сначала начинает вырабатываться асимптотический предел (1), который с дальнейшим увеличением температуры (скорости диффузии (41)) плавно переходит в ланжевенский предел (6), который с дальнейшим повышением температуры «зарезает» температурной зависимостью намагниченности

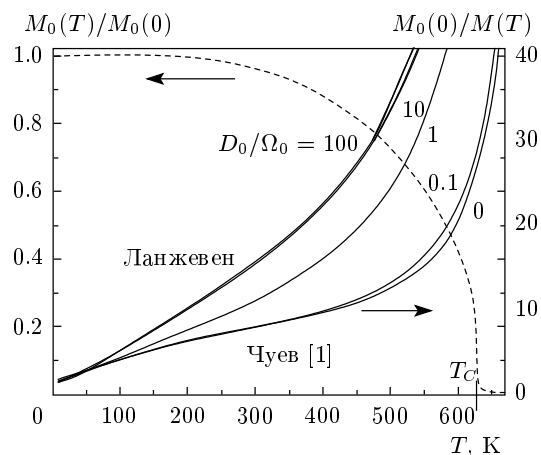


Рис. 7. Температурные зависимости обратной равновесной намагниченности ансамбля наночастиц ($KV/k = 300$ К) в магнитном поле $h = 0.1$ (сплошные линии), рассчитанные для разных значений константы D_0 однородной и зависящей от температуры диффузии (41). Пунктирная линия — температурная зависимость намагниченности насыщения объемного никеля, рассчитанная по формуле (4) с $N = 1000$

насыщения частиц (4), т. е. фактически рис. 7 иллюстрирует сценарий, описанный словами в работе [5]. Что и требовалось доказать.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе представлено экспериментальное и теоретическое подтверждение существования предсказанного ранее асимптотического поведения высокотемпературной намагниченности ансамбля наночастиц в слабом магнитном поле, которое качественно отличается от ланжевенского предела для идеальных суперпарамагнитных частиц. Показано, что физической причиной постоянного члена в высокотемпературной асимптотике (1) является не зависящий от температуры «положительный» скос векторов намагниченности в локальных энергетических минимумах в направлении поля, причем основной вклад в этот асимптотический член дают частицы с большими углами между осью анизотропии и полем, тогда как частицы с направлением оси анизотропии, близким к направлению поля, в основном дают вклад в ланжевенскую намагниченность. Установлено, что само существование нетривиальной высокотемпературной асимптотики (1) напрямую связано с нестандартной термодинамикой каждой однодоменной части-

цы, равновесная намагниченность которой определяется не только распределением Гиббса по состояниям с разной ориентацией вектора однородной намагниченности, но и соотношением характерных частот регулярной прецессии и хаотической диффузии этого вектора. Обнаруженная асимптотика намагниченности в слабых полях должна в корне поменять современный подход к трактовке измерений высокотемпературной намагниченности наночастиц, в настоящее время основанный исключительно на ланжевенском пределе.

Для описания магнитной динамики ансамбля наночастиц в магнитном поле предложен альтернативный подход в рамках общей теории стохастической релаксации однородной намагниченности однодоменных частиц, в котором в качестве стохастических состояний каждой частицы рассматриваются прецессионные орбиты вектора однородной намагниченности, а каждое состояние (орбита) характеризуется средним значением намагниченности с учетом неравномерной прецессии вдоль каждой траектории. Показано, что в рамках этого подхода можно задать вероятности перехода в единицу времени между такими стохастическими состояниями и, тем самым, определить общую модель магнитной динамики, на основе которой можно проводить расчеты магнитных характеристик в разных методах измерения и проводить их численный анализ (см., например, [28]). Разработана методика расчета равновесной намагниченности ансамбля наночастиц на основе кинетического уравнения Брауна с учетом неравномерной прецессии и однородной диффузии намагниченности, которая позволила существенно расширить представление о равновесном магнетизме однодоменных частиц, демонстрирующем разные типы высокотемпературного поведения и плавные переходы между ними.

Автор благодарен Ю. Гессе и Х. Бремерс за предоставленные экспериментальные данные, а также РФФИ за финансовую поддержку этой работы (грант № 08-02-00388).

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **85**, 744 (2007).
2. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
3. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Phil. Trans. Royal Soc. London **A240**, 599 (1948).

4. J. Hesse, H. Bremers, O. Hupe et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **212**, 153 (2000).
5. М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **87**, 807 (2008).
6. W. F. Brown, Jr., *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
7. J. Hesse, T. Graf, M. Korciewicz et al., *Hyperfine Interact.* **113**, 499 (1998).
8. E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 63 (2000).
9. P. Jönsson, M. F. Hansen, and P. Nordblad, *Phys. Rev.* **B61**, 1261 (2000).
10. B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, and E. F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.* **266**, 142 (2003).
11. O. Cador, F. Grasset, H. Haneda, and J. Etournea, *J. Magn. Magn. Mater.* **268**, 232 (2004).
12. O. Michele, J. Hesse, H. Bremers et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 427 (2004).
13. O. Michele, J. Hesse, and H. Bremers, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4921 (2006).
14. J. Du, B. Zhang, R. K. Zheng, and X. X. Zhang, *Phys. Rev.* **B 75**, 014415 (2007).
15. A. M. Afanas'ev, M. A. Chuev, and J. Hesse, *Phys. Rev. B* **56**, 5489 (1997).
16. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гессе, ЖЭТФ **116**, 1001 (1999).
17. М. А. Chuev and J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 506201 (2007).
18. A. M. Afanas'ev, M. A. Chuev, and J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 623 (2000).
19. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гессе, Письма в ЖЭТФ **73**, 588 (2001).
20. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **77**, 489 (2003).
21. A. M. Afanas'ev and M. A. Chuev, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4827 (2003).
22. М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **83**, 668 (2006).
23. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjetunion* **8**, 153 (1935).
24. T. Gilbert, *Phys. Rev.* **100**, 1243 (1955).
25. А. М. Афанасьев, В. Е. Седов, ДАН СССР **289**, 1350 (1986).
26. W. T. Coffey, D. S. F. Crothers, Yu. P. Kalmykov et al., *Phys. Rev.* **B49**, 1869 (1994).
27. D. H. Jones and K. K. P. Srivastava, *Phys. Rev.* **B34**, 7542 (1986).
28. М. А. Чуев, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 505201 (2008).