

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

физический факультет

кафедра общей физики

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

студента 605 группы

Кожина Павла Андреевича

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦЫ НА ЕЁ ТЕМПЕРАТУРУ КЮРИ

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук

профессор Николаев В.И.

Допущена к защите

20 декабря 2012 года

Зав. кафедрой общей физики

Проф. Салецкий А.М. _____

Содержание

1. Введение	3
2. Постановка задачи	5
3. Изучение взаимосвязи температуры Кюри наночастицы с её размером	6
4. Релаксационный радиус	19
5. Зависимость параметра дефектности наночастиц от их размера	29
6. Заключение	42
7. Основные результаты и выводы	44
8. Список литературы	45

1. Введение

Термин «наночастица», или «наноразмерная частица», прочно вошел в научный лексикон около 20 лет назад. Однако критерий наноразмерности до сих пор является предметом многих научных дискуссий. Согласно международной конвенции IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*(англ.) - *Международный союз теоретической и прикладной химии*), предельный (максимальный) размер наночастиц соответствует 100 нм, хотя эта величина является условной и необходима только для формальной классификации.

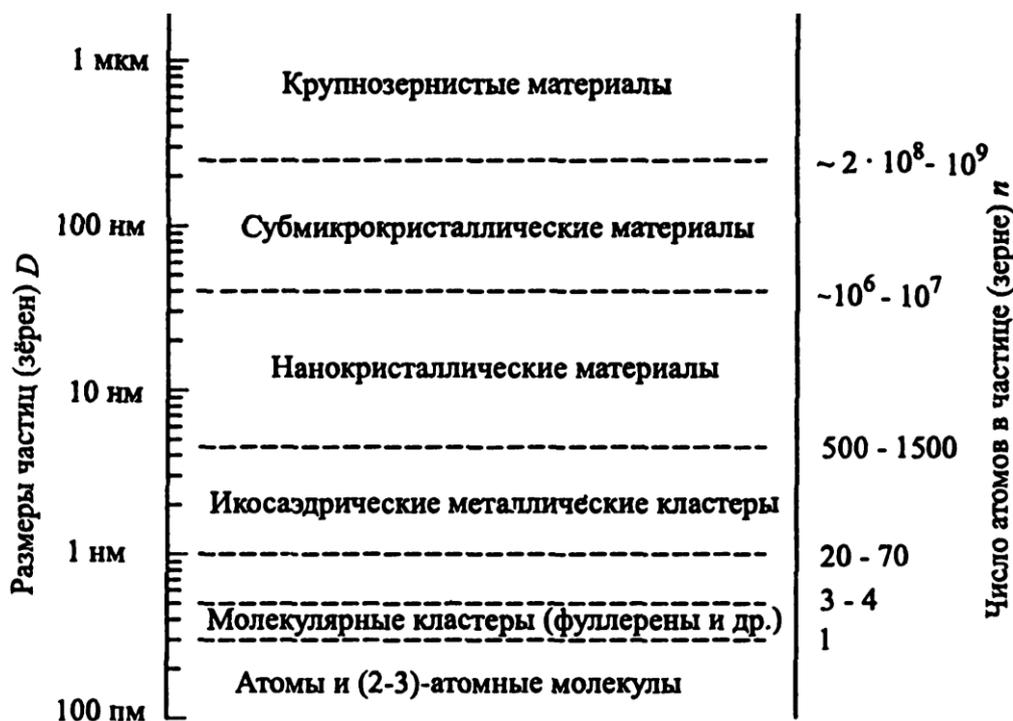


Рис. 1. Классификация веществ и материалов по размеру D наночастиц (зёрен).

Последнее время понятие наночастицы связывают не с её размером, а с проявлением у неё новых свойств, отличных от свойств массивного объекта [1]. Действительно, при переходе вещества от макроразмеров к размерам, всего на один-два порядка больше молекулярных, резко меняются его характеристики: с увеличением удельной поверхностной энергии изменяется его поверхностное натяжение, температура плавления и температуры структурных переходов, может измениться сама структура, его электронные характеристики, то есть весь спектр физико-химических свойств, становится иным, чем для веществ в макросостоянии. Различают два типа наночастиц: нанокластеры, или нанокристаллы, и собственно наночастицы. К первому типу относят частицы упорядоченного строения (часто центросимметричные) размером 1–5 нм, содержащие до 1000 атомов, ко второму – собственно наночастицы размером 5–100 нм, состоящие из $10^3 - 10^8$ атомов. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо большее количество атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства в определенном

направлении остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. Различия в линейных размерах наночастиц делают целесообразным подразделять их на нуль-, одно-, двух- и трехмерные (соответственно, 0D-, 1D-, 2D- и 3D-наночастицы). К нульмерным наноструктурам относят свободные и стабилизированные кластеры, фуллерены и квантовые точки. Класс одномерных наноструктур представлен гораздо большим разнообразием нанообъектов: это наностержни, нанонити (вискеры), нанотрубки и наноленты. Среди двумерных наноструктур выделяют тонкие пленки толщиной до сотен нанометров, гетероструктуры, пленки Лэнгмюра–Блоджетт, нанопластины, адсорбционные и самособирающиеся монослои, а также двумерные массивы объектов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. К классу трехмерных наноструктур следует относить как сами наночастицы и наночастицы в оболочке, так и нанокомпозиты и трехмерные самоорганизованные массивы нанообъектов. При этом сами композиты могут включать нуль-, одно- и двумерные объекты, то есть представлять собой массивы квантовых точек, нитей, многослойные пленки или слоистые соединения, а также различные комбинации этих типов наноструктур. На наноуровне оказалось возможным и существование структур промежуточной размерности, фракталов и дендримеров, обладающих самоподобием и рассматривавшихся ранее лишь в качестве математических моделей.

В последние годы большие усилия исследователей направлены на получение наночастиц заранее заданных формы и размера, а следовательно, обладающих определенными физико-химическими свойствами – описано множество различных синтетических подходов, каждый из которых обладает своими преимуществами, но и не лишен определенных недостатков. Сегодня все методы получения наноматериалов разделяют на две большие группы по типу формирования наноструктур: методы "снизу-вверх" ("Bottom-up") характеризуются ростом наночастиц или сборкой наночастиц из отдельных атомов; а методы "сверху-вниз" ("Top-down") основаны на "дроблении" частиц до наноразмеров.

2. Постановка задачи

Главная причина отличия физических свойств наночастиц от свойств массивных частиц в том, что в случае малых частиц поверхностный слой составляет заметную долю объема частицы [2]. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии [3]. Среди проблем общего характера, касающихся свойств наночастиц, одной из наиболее важных можно считать задачу установления взаимосвязей между особенностями строения поверхностных слоев и макроскопическими характеристиками частицы как целого [4]. Одной из таких характеристик может быть температура Кюри.

С развитием нанотехнологий появилась возможность установить взаимосвязь между температурой Кюри наночастицы и ее размером. Будем считать частицы сферическими и имеющими одинаковый радиус r . Можно экспериментально установить зависимость $\frac{T'_c}{T_c}$ от r . Здесь T_c – температура Кюри "массивной" частицы, T'_c – температура Кюри наночастицы при данном r . Можно также установить зависимость $\frac{\Delta T_c}{T_c}$ от r , где ΔT_c является поправкой к температуре Кюри "массивной" частицы [2].

Основной задачей в данной работе была разработка модели, описывающей взаимосвязь температуры Кюри с размером наночастиц с учётом экспериментальных данных, полученных в последние годы.

3. Изучение взаимосвязи температуры Кюри наночастицы с её размером

Необычные физико-химические свойства нанокристаллов (наночастиц, наностержней и тонких плёнок) и широкие возможности использования этих свойств в практических целях вызывают большой интерес. Текущий прогресс в нанотехнологиях сделал возможным изготовление отдельных нанокристаллов, что в свою очередь дает возможность изучения их основных свойств. В данной работе в качестве вышеупомянутого основного свойства рассматривается температура Кюри. Разумеется, в этом случае можно изучать только те вещества в наноразмерном состоянии, которые обладают температурой Кюри. Таковыми веществами, к примеру, являются ферримагнетики..

В качестве примера рассмотрим магнетит - Fe_3O_4 . Будем считать наночастицы сферическими и имеющими одинаковый радиус r . В работах [5] и [6] показана зависимость температуры Кюри T_C наночастиц магнетита от их радиуса r (рис. 2). На графиках отчётливо видно, что по мере роста наночастицы её температура Кюри увеличивается и приближается к температуре Кюри "массивной" частицы, у которой данная характеристика от размера практически не зависит. Также видно, что зависимости практически идентичны друг другу.

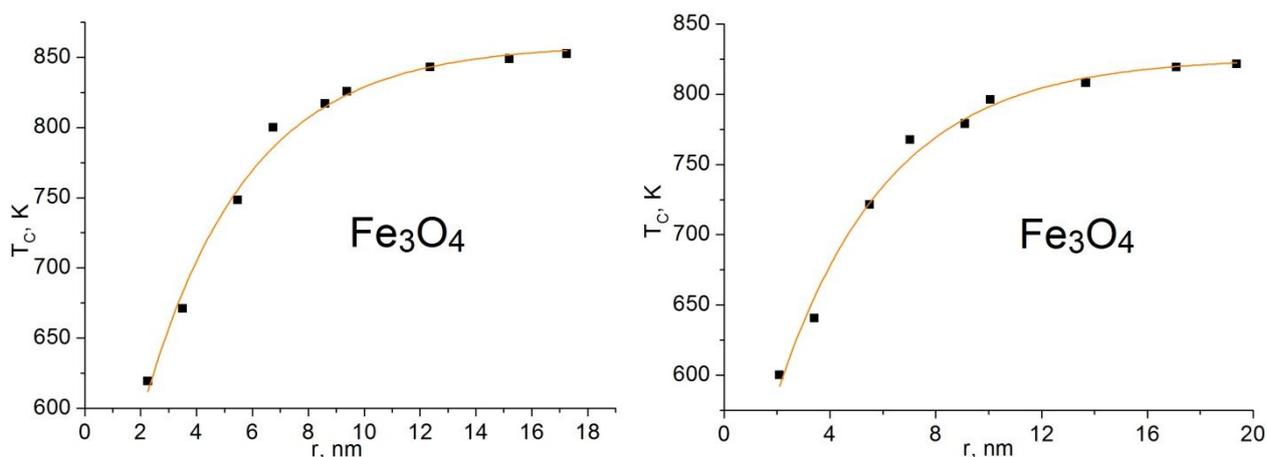


Рис. 2. Зависимость температуры Кюри наночастиц магнетита от их радиуса (работы [5] и [6]).

Аналогичные зависимости были обнаружены для наночастиц Ni [7], Gd [8], MnFe_2O_4 [9], Fe_2O_3 [5], FePt [10], CoNi [11], CoNi_3 [11], CoNi_9 [11], Co_3O_4 [12]. Можно предположить, что механизмы влияния размера наночастиц на их температуру Кюри одинаковы у всех вышеупомянутых веществ. Это, в свою очередь, позволяет построить модель поведения температуры наночастицы при изменении её размера.

Эта модель может использоваться для оценки размера магнитных наночастиц при их промышленном производстве, т.к. в этом случае измерение микропараметра (радиуса

наночастицы) сводится к измерению макропараметра (её температуры Кюри), что существенно проще, чем измерение размера наночастицы.

Кроме того, среди проблем, касающихся свойств наночастиц, одной из наиболее важных можно считать задачу установления взаимосвязей между особенностями строения поверхностных слоёв и макроскопическими характеристиками частицы как целого. Хотелось бы обратить внимание на сравнительно простой способ получения количественной информации о строении поверхностного слоя наночастиц по данным об их температуре Кюри. Идея предлагаемого подхода основана на очевидном утверждении, что чем большая доля атомов в составе частицы относится к поверхностному слою, тем больше обменных связей между атомами окажутся оборванными (по сравнению со случаем "массивной" частицы) [4].

Рассмотрим случай, когда структура поверхностной области наночастицы такая же, как и у глубинных её частей [4]. Если размер частицы не слишком мал, т.е. имеющуюся агрегацию атомов можно классифицировать как наночастицу, то можно приближённо считать, что у атомов, находящихся вблизи поверхности, оборвана половина обменных связей.

В рамках данного предположения будем считать, что температура Кюри наночастицы пропорциональна среднему для неё числу обменных связей, приходящихся на единицу объёма [4]. Если для массивной частицы число обменных связей в единице объёма равно n , то, согласно вышесказанному, у наночастицы в поверхностном слое это число составляет $n/2$. Нетрудно показать, что отношение температур Кюри наночастицы и "массивной" частицы можно выразить простой формулой

$$\frac{T'_C}{T_C} = 1 - \frac{3\Delta r}{2r}, \quad (1)$$

где T'_C - температура Кюри наночастицы, T_C - температура Кюри "массивной" частицы, r - радиус наночастицы, Δr - толщина слоя, вдвое обеднённого обменными связями. Эту величину можно назвать *параметром дефектности*. Если заменить T'_C на разницу температур Кюри наночастицы и массивной частицы, то формула (1) примет вид:

$$\frac{\Delta T_C}{T_C} = -\frac{3\Delta r}{2r}. \quad (2)$$

Если предположить, что параметр дефектности наночастицы - величина, не изменяющаяся по мере изменения размера наночастицы, то зависимость (2) будет гиперболической. Однако попытки аппроксимировать данную зависимость гиперболическим законом оказались безуспешными (рис. 3).

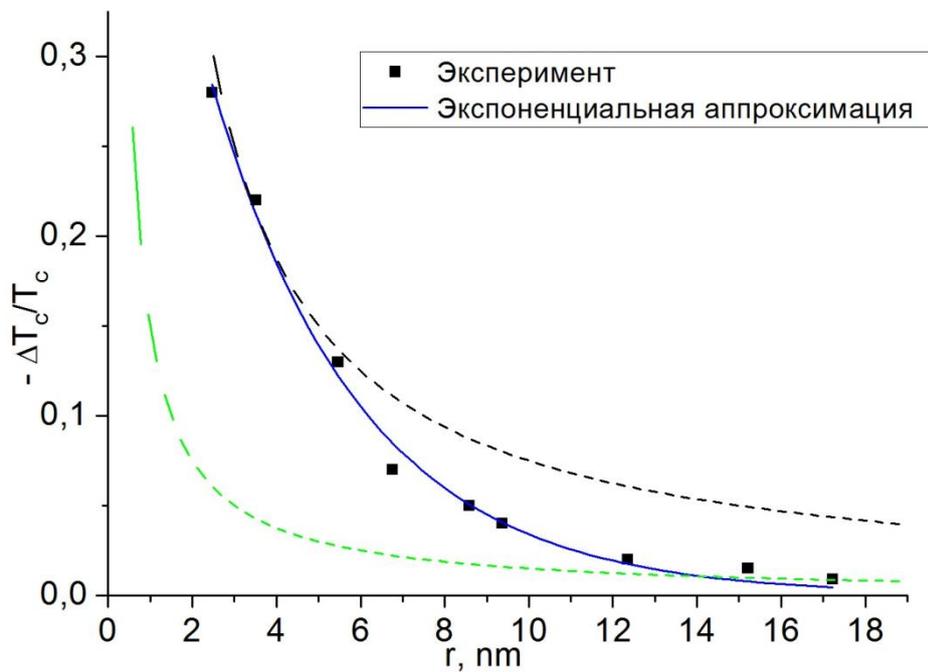


Рис. 3. Сравнение экспериментальных данных с формулой (2) при $\Delta r = 1$ нм (чёрная кривая) и $\Delta r = 0,15$ нм (зелёная кривая).

В данной работе было установлено, что зависимость $-\frac{\Delta T_c}{T_c}$ от r носит экспоненциальный характер. Легко заметить, что данная зависимость стремительно спадает. Как было показано выше, он не является гиперболой. Можно предположить, что это экспонента, т.е.

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = -C \times e^{-\frac{r}{\lambda}}, \quad (3)$$

где λ – постоянная, характерная для данного вещества, C - константа.

Ответим на вопрос: чему равна константа C в формуле (3)? Устремим радиус наночастицы к нулю. При этом будут оборваны **все** обменные связи, т.е. их доля будет равна 1. Следовательно, и величина $(-\frac{\Delta T_c}{T_c})$, выражающая эту долю, тоже равна 1. С другой стороны, величина $(e^{-\frac{r}{\lambda}})$ при $r = 0$ также равна 1. Следовательно, $C = 1$. Отсюда получаем:

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = -e^{-\frac{r}{\lambda}}. \quad (4)$$

Чтобы проверить предположение (4), построим зависимость $\ln(-\frac{\Delta T_c}{T_c})$ от r . Если график этой зависимости окажется прямой, то зависимость $-\frac{\Delta T_c}{T_c}$ от r действительно носит экспоненциальный характер. Соответствующие графики были построены для всех указанных выше веществ.

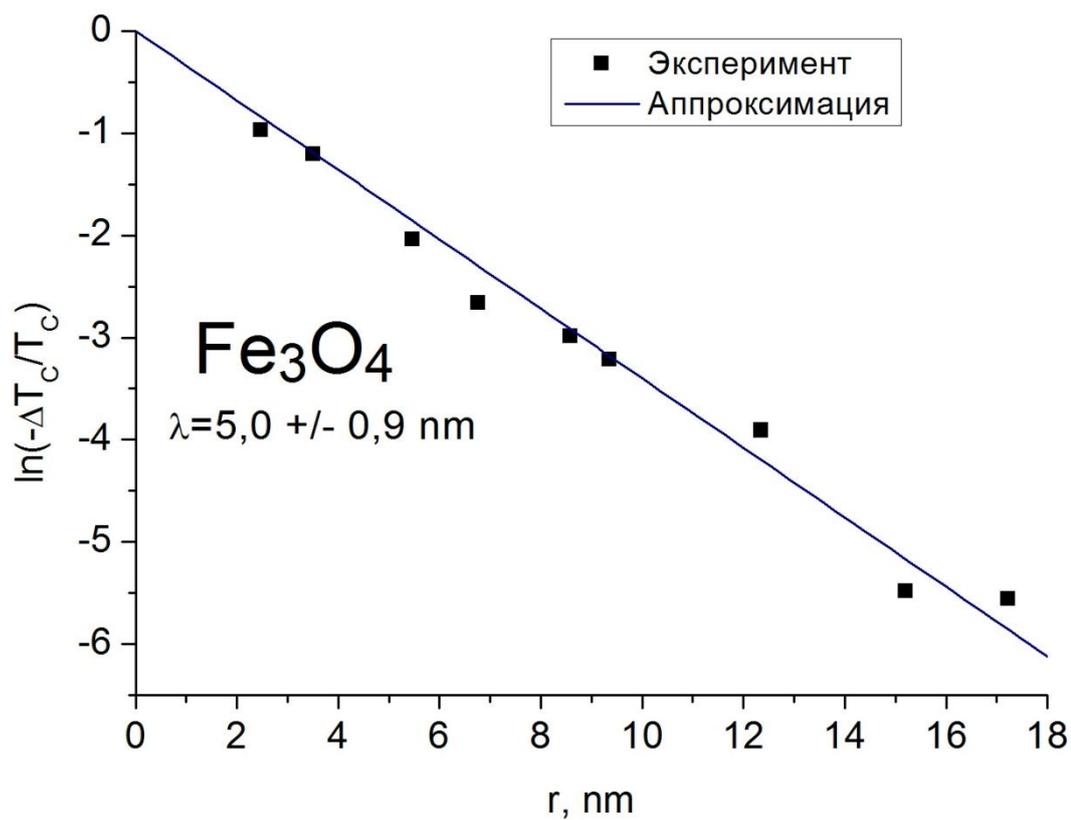
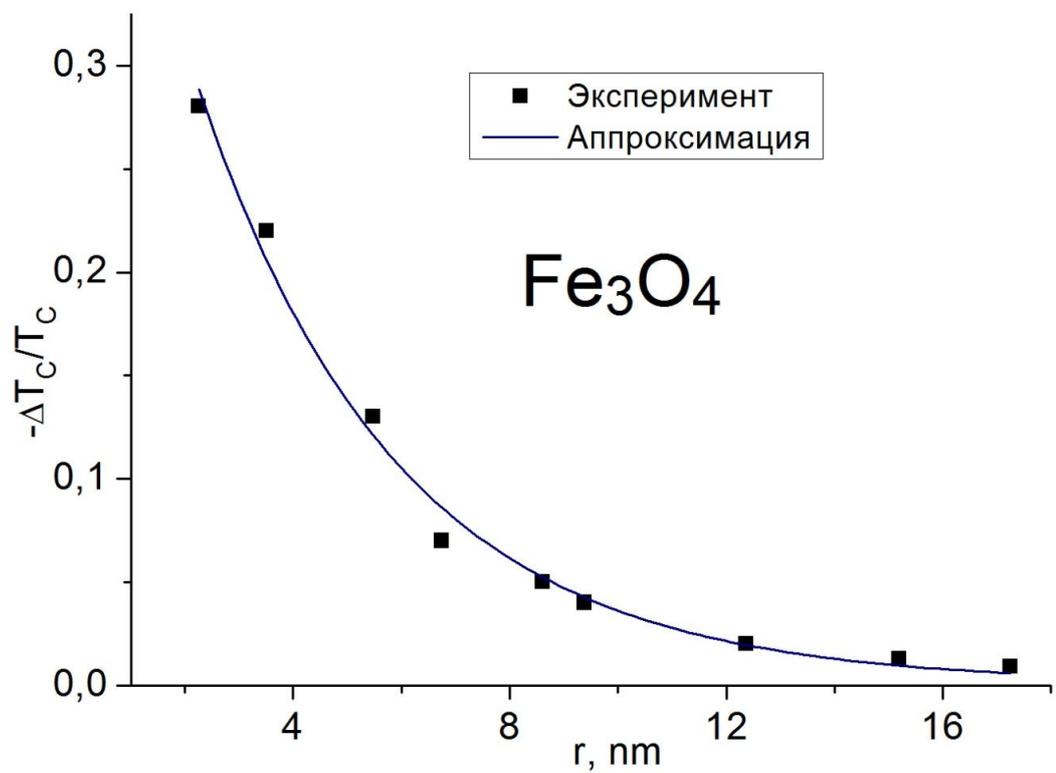


Рис. 4. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц Fe₃O₄.

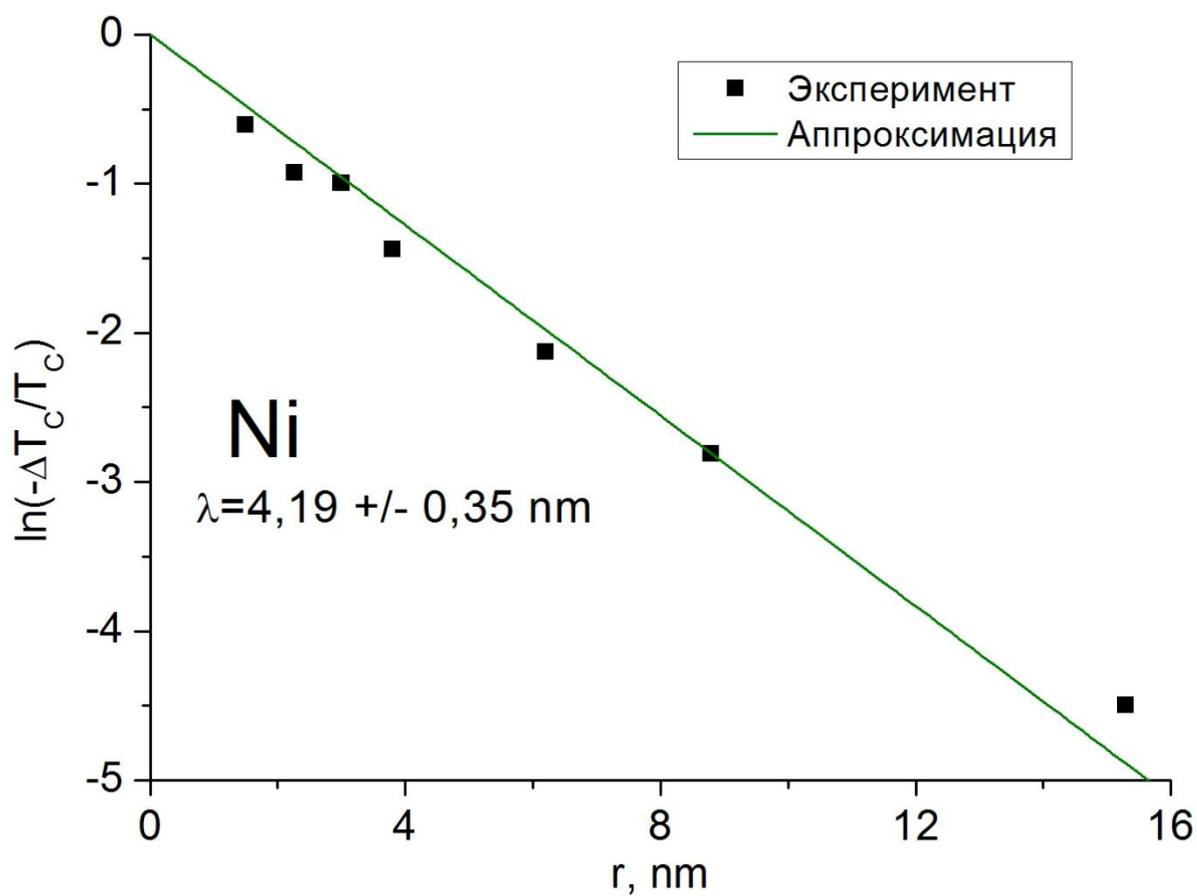
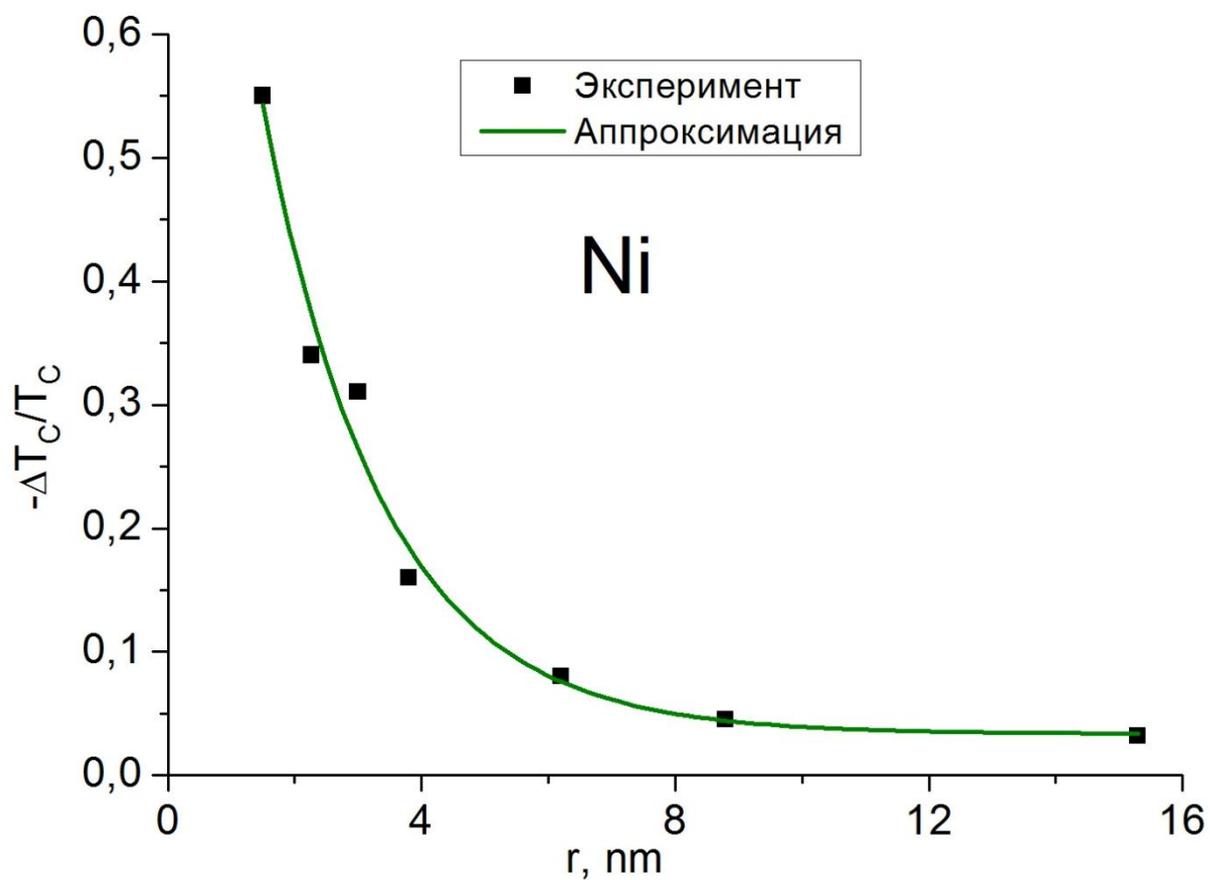


Рис. 5. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц Ni.

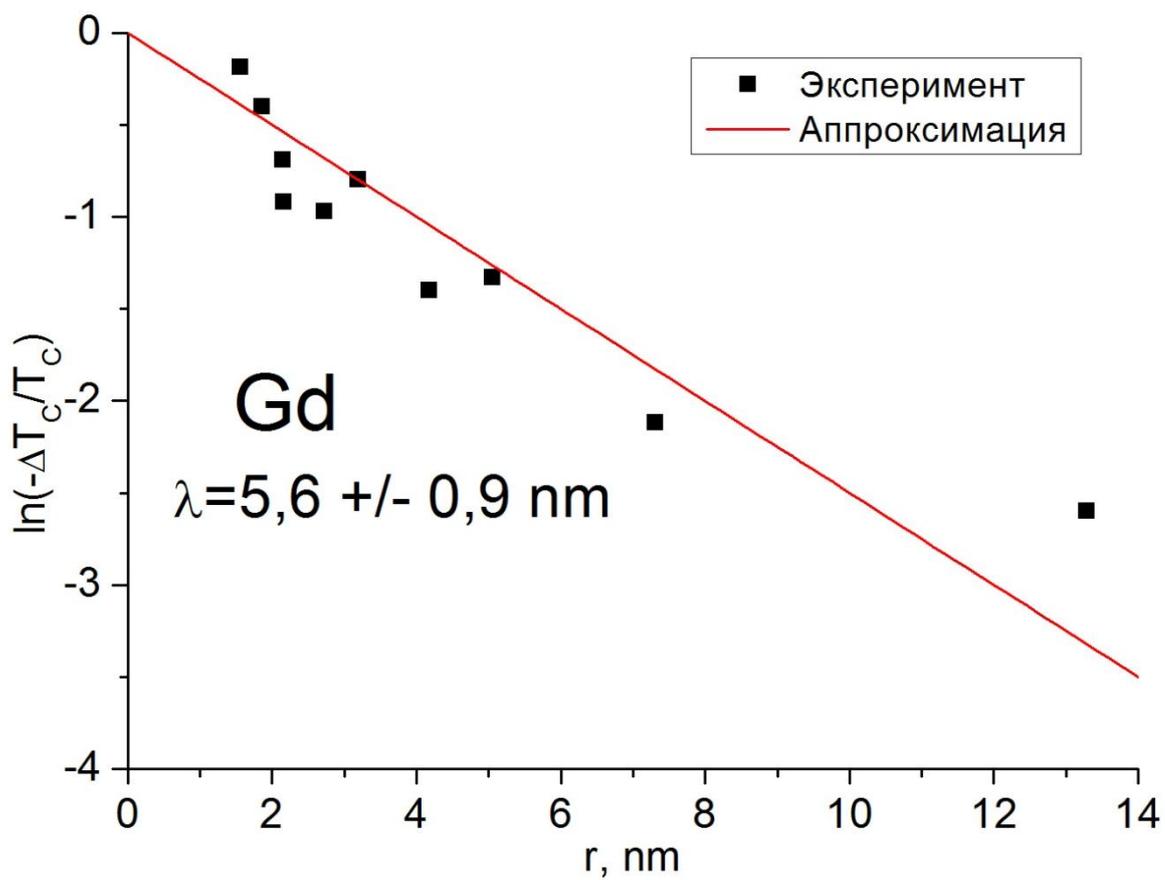
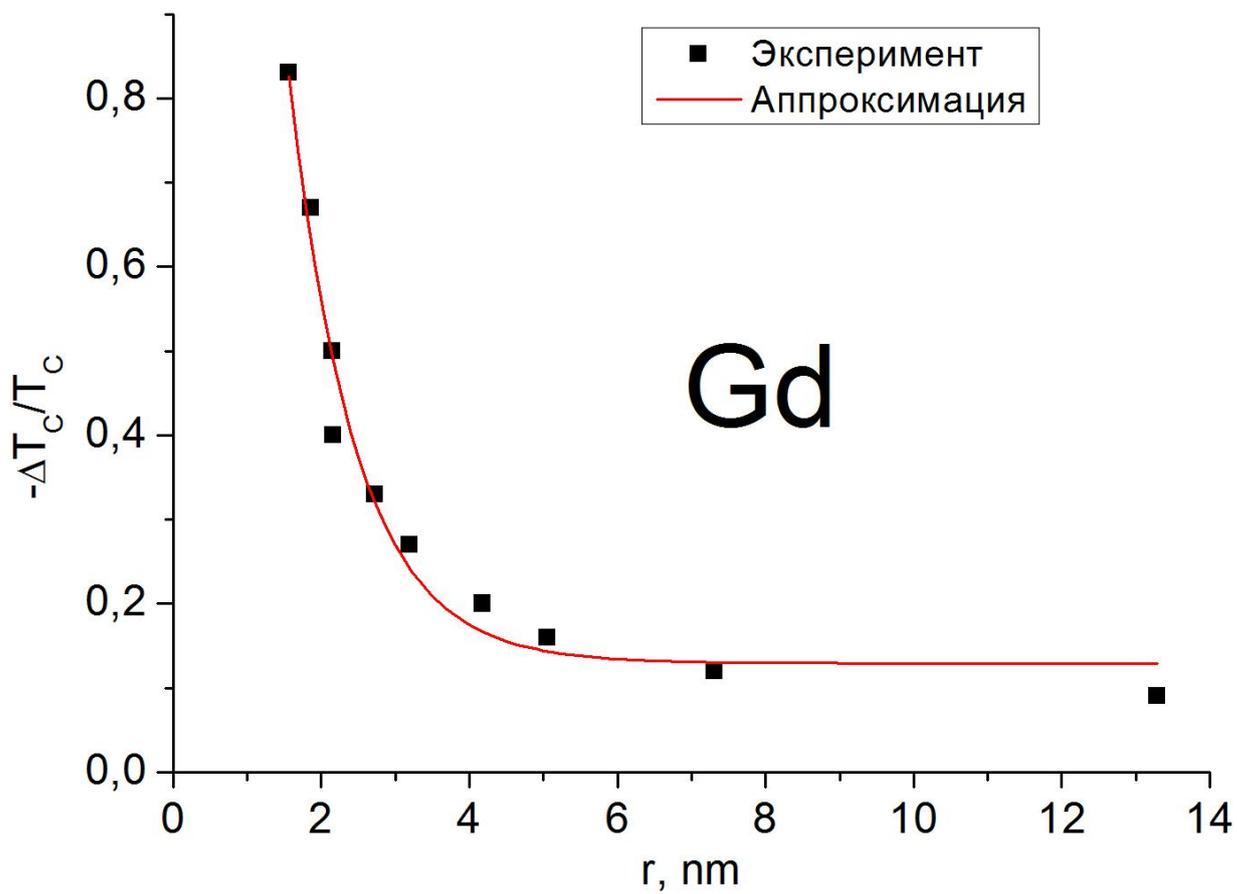


Рис. 6. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц Gd.

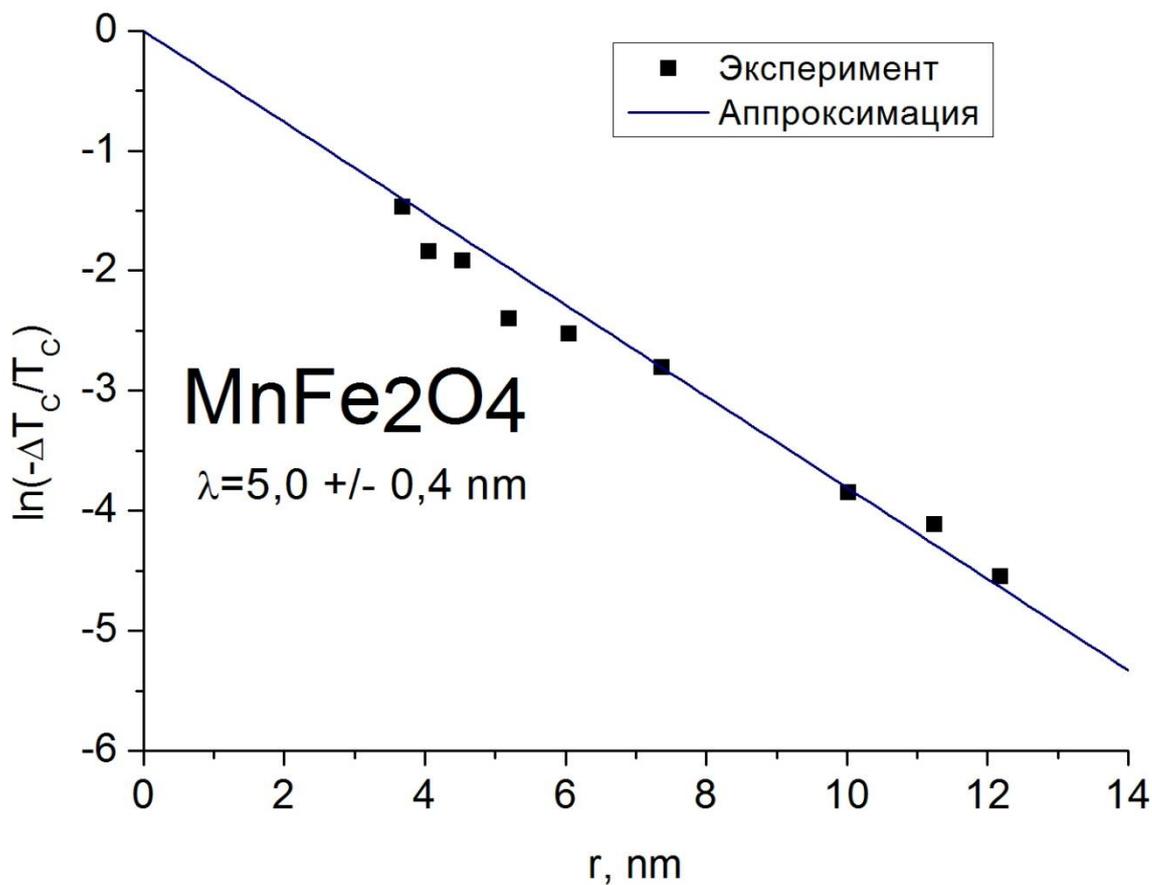
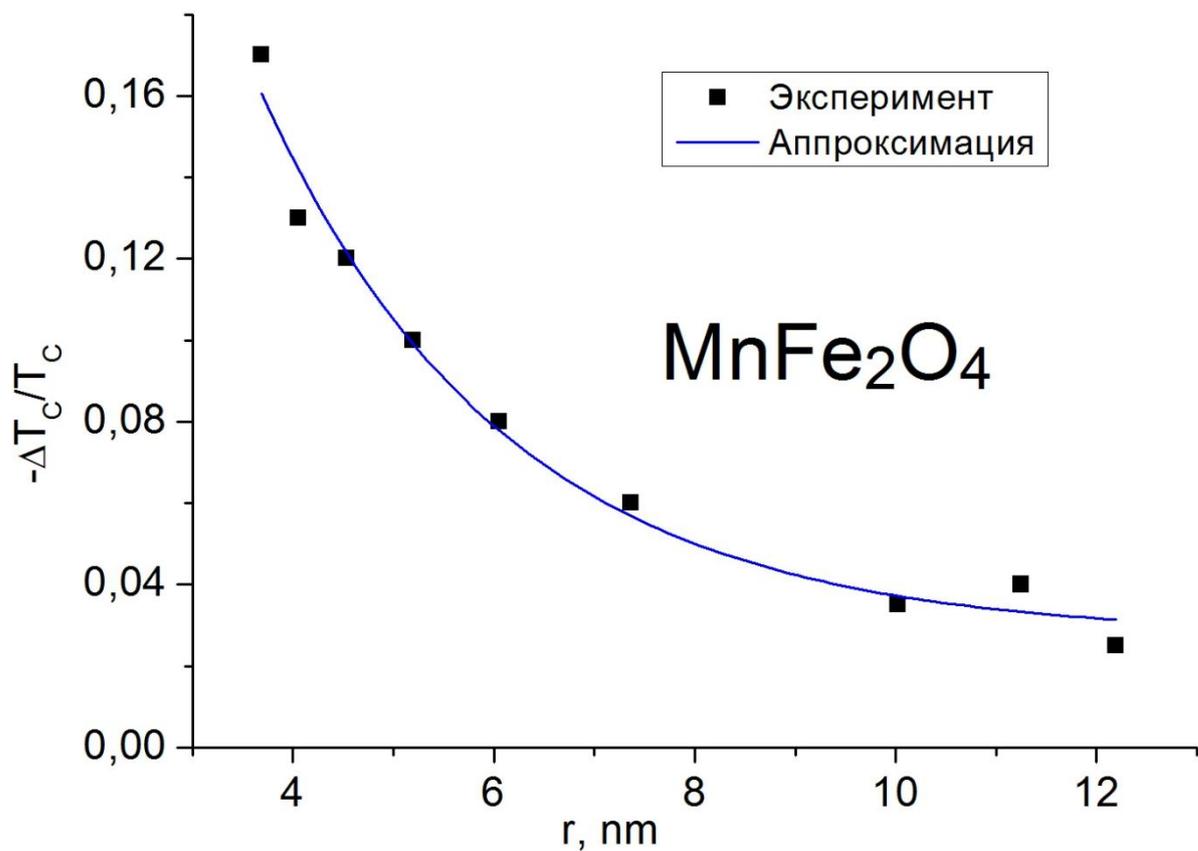


Рис. 7. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц MnFe₂O₄.

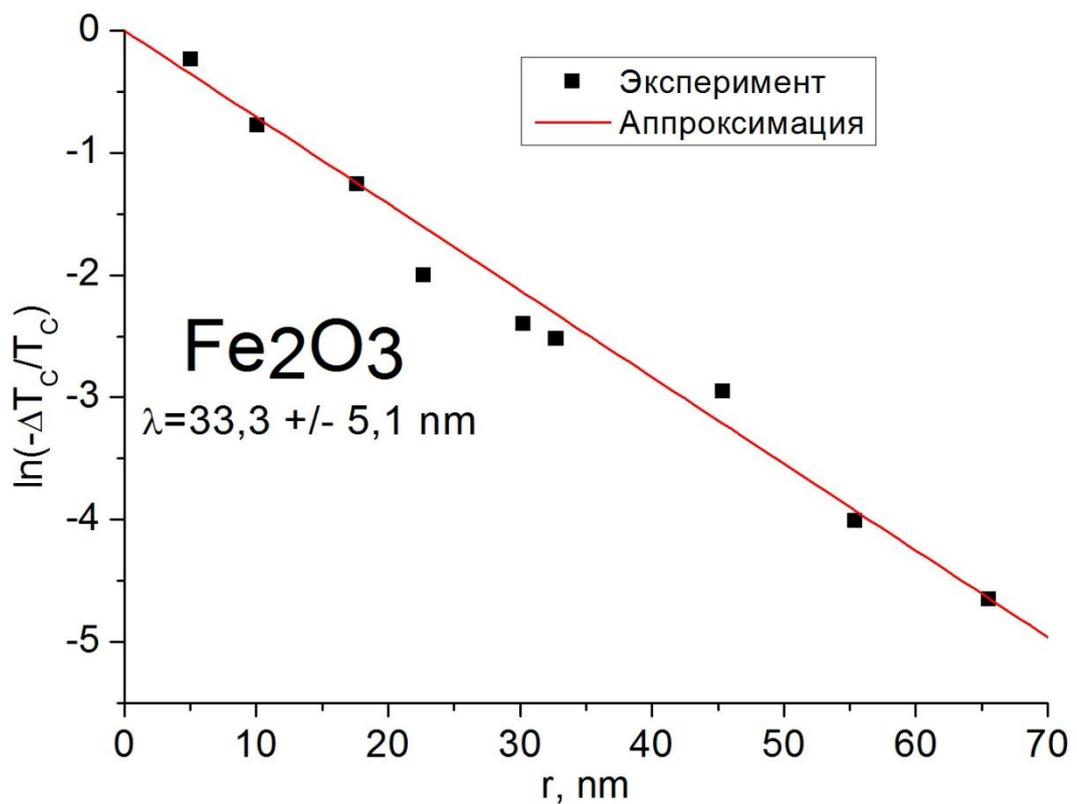
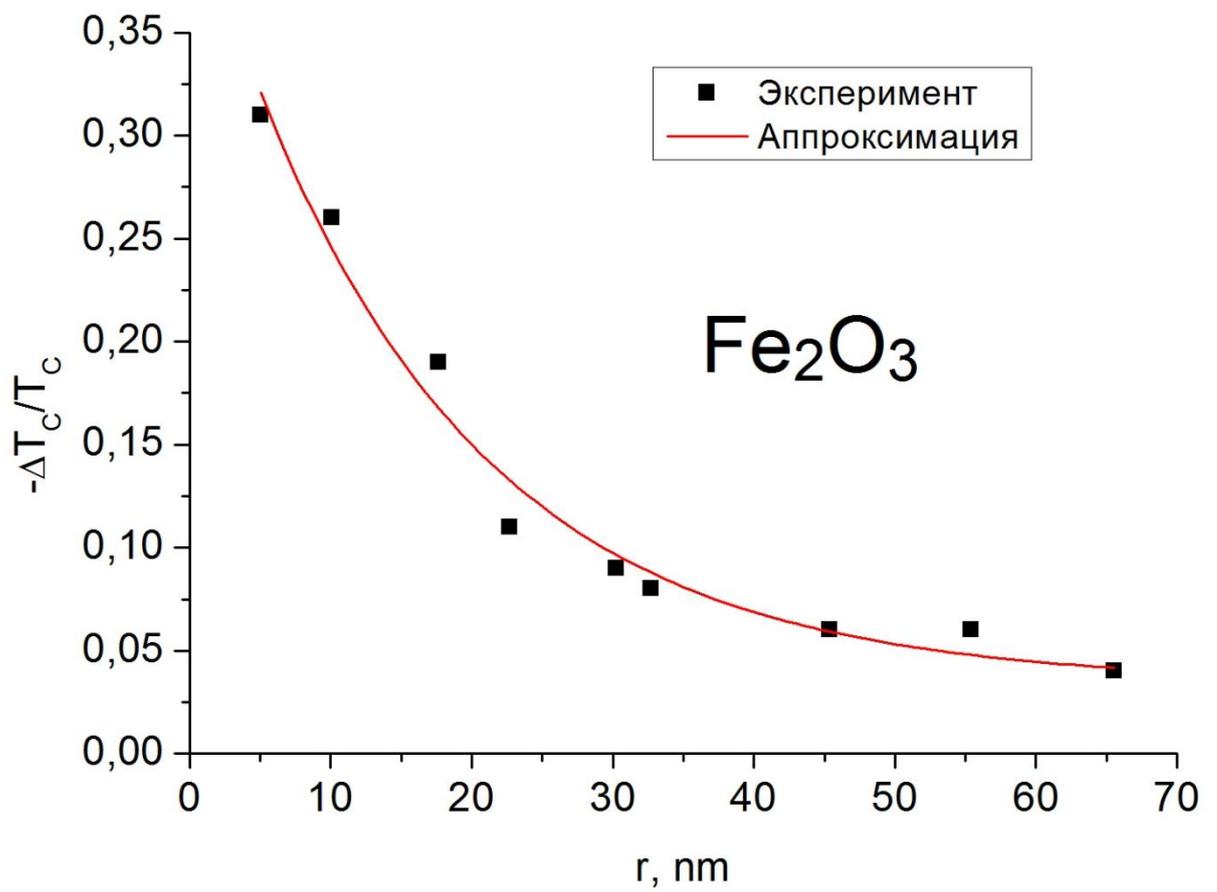


Рис. 8. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц Fe₂O₃.

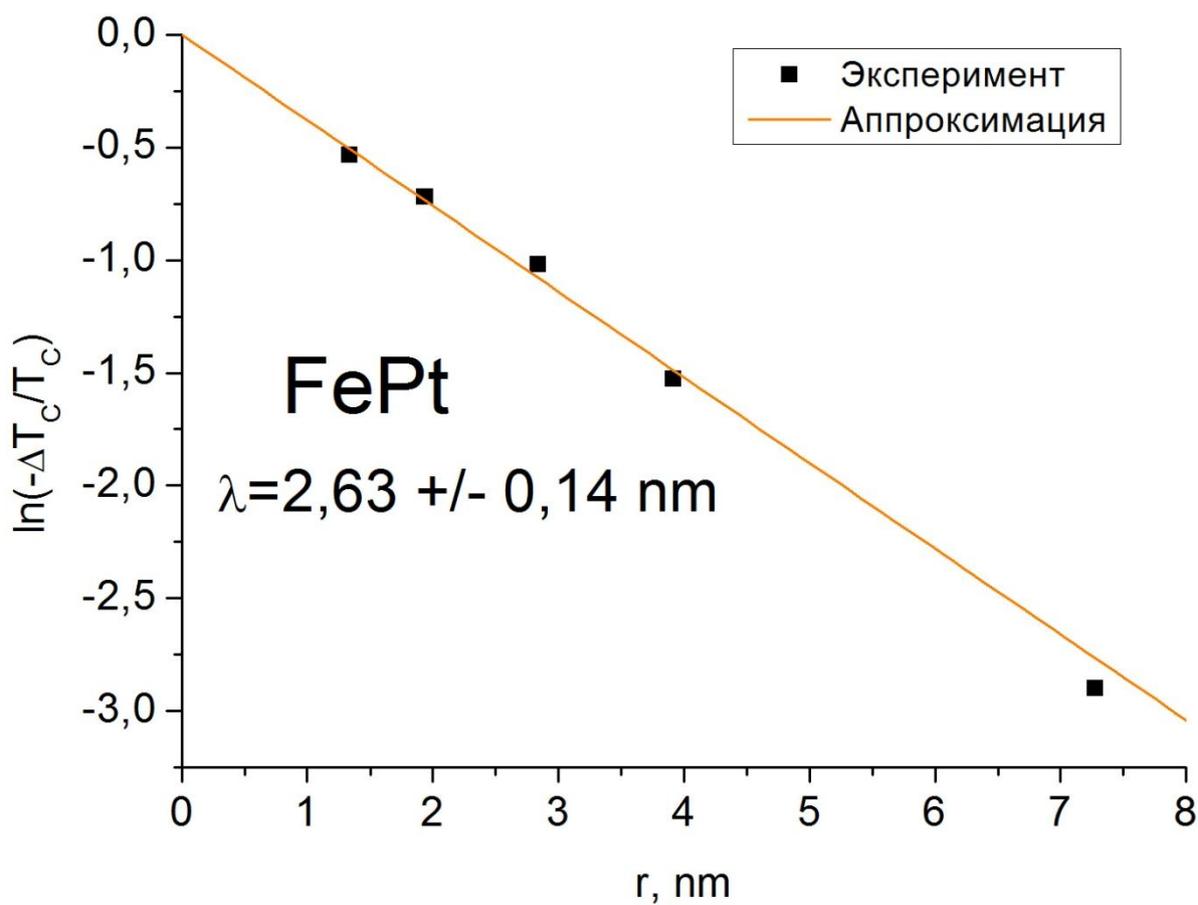
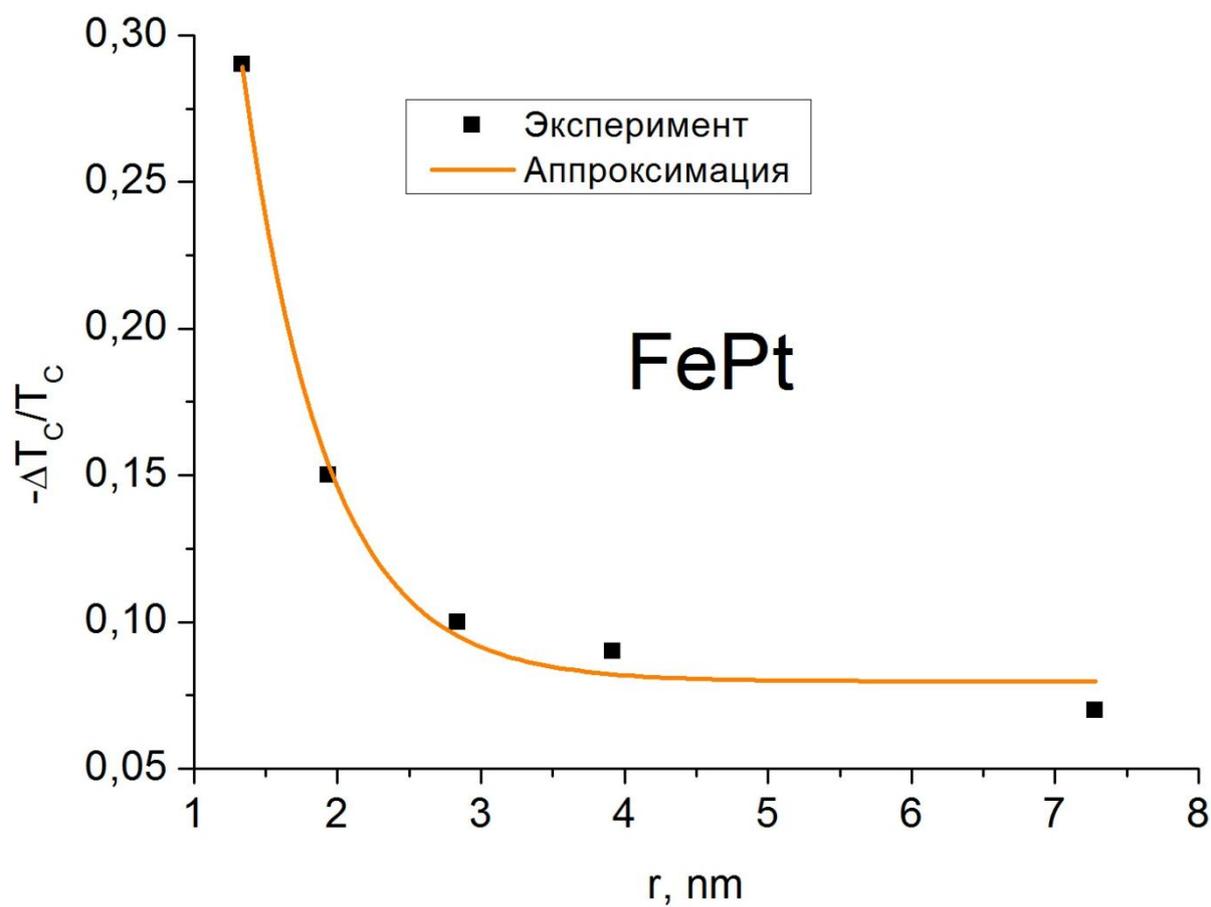


Рис. 9. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц FePt.

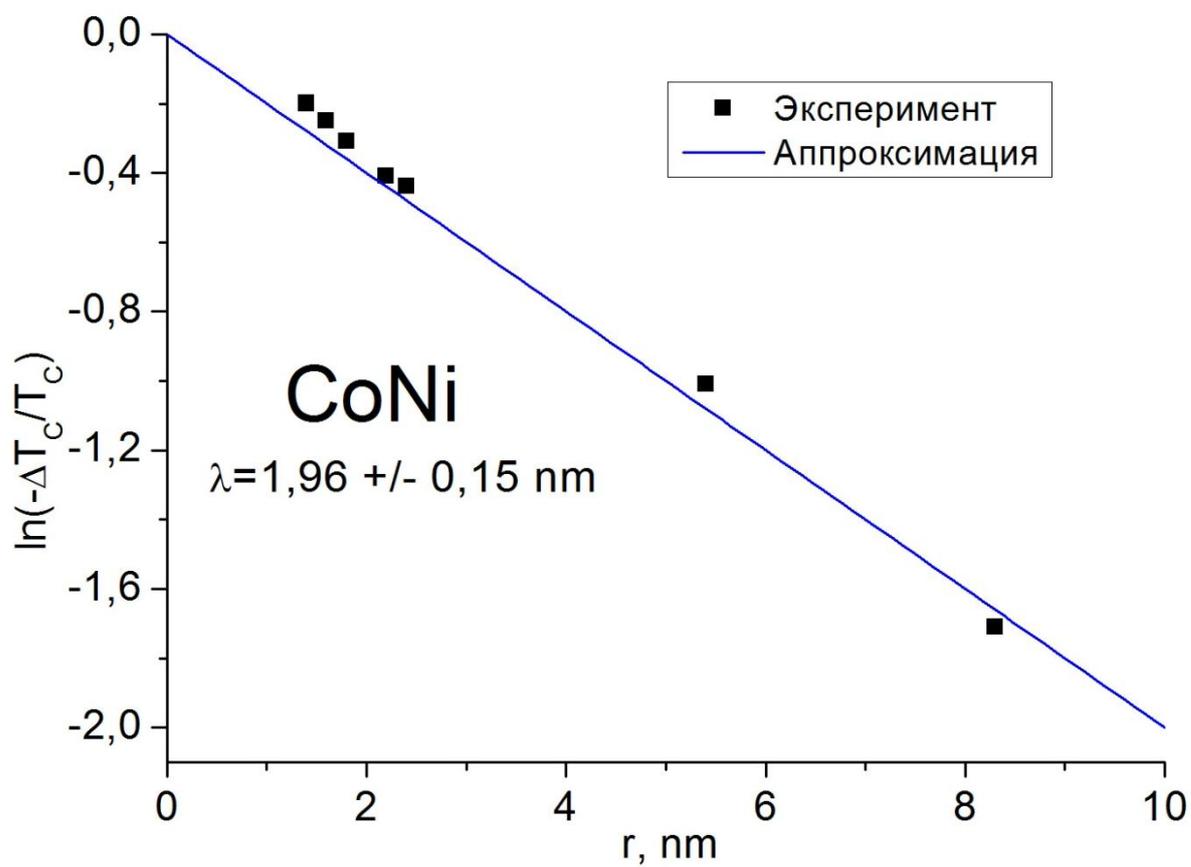
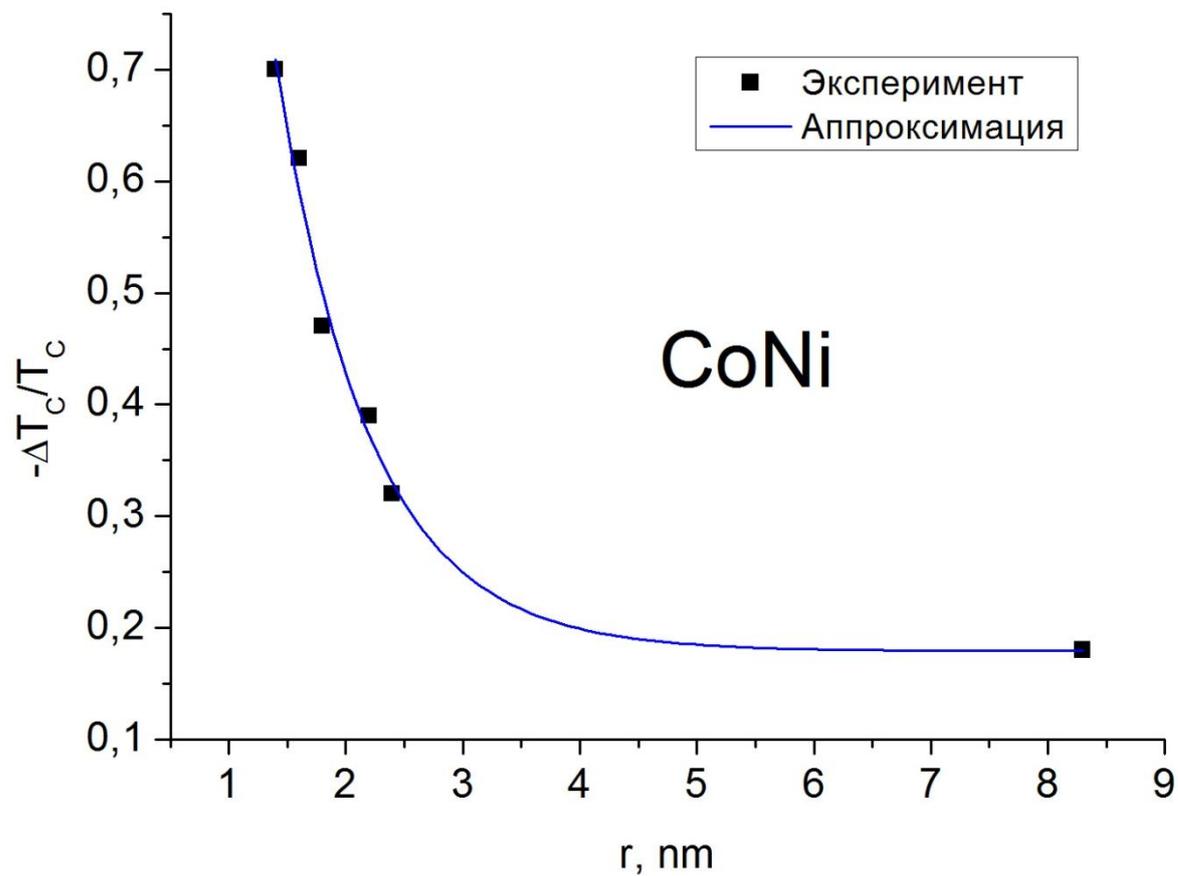


Рис. 10. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц CoNi.

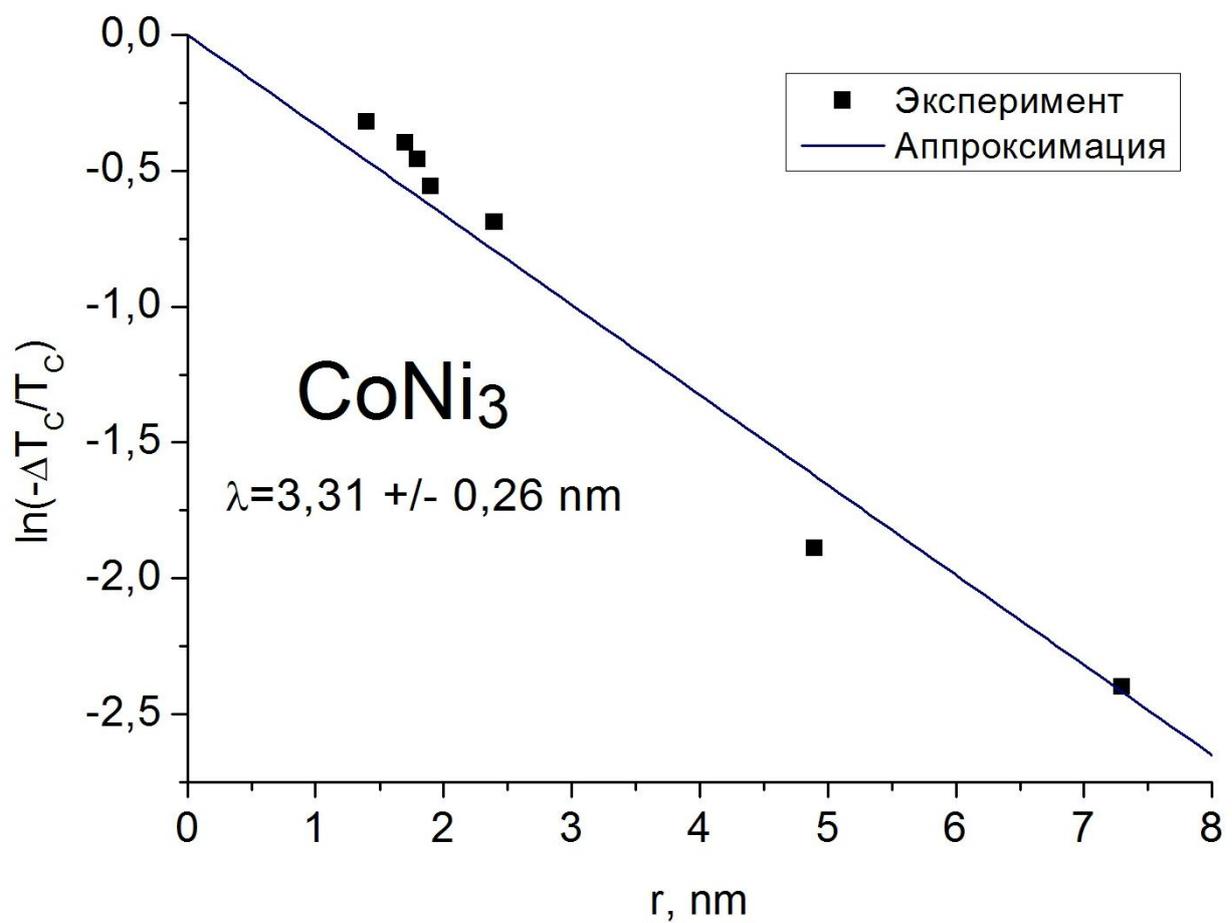
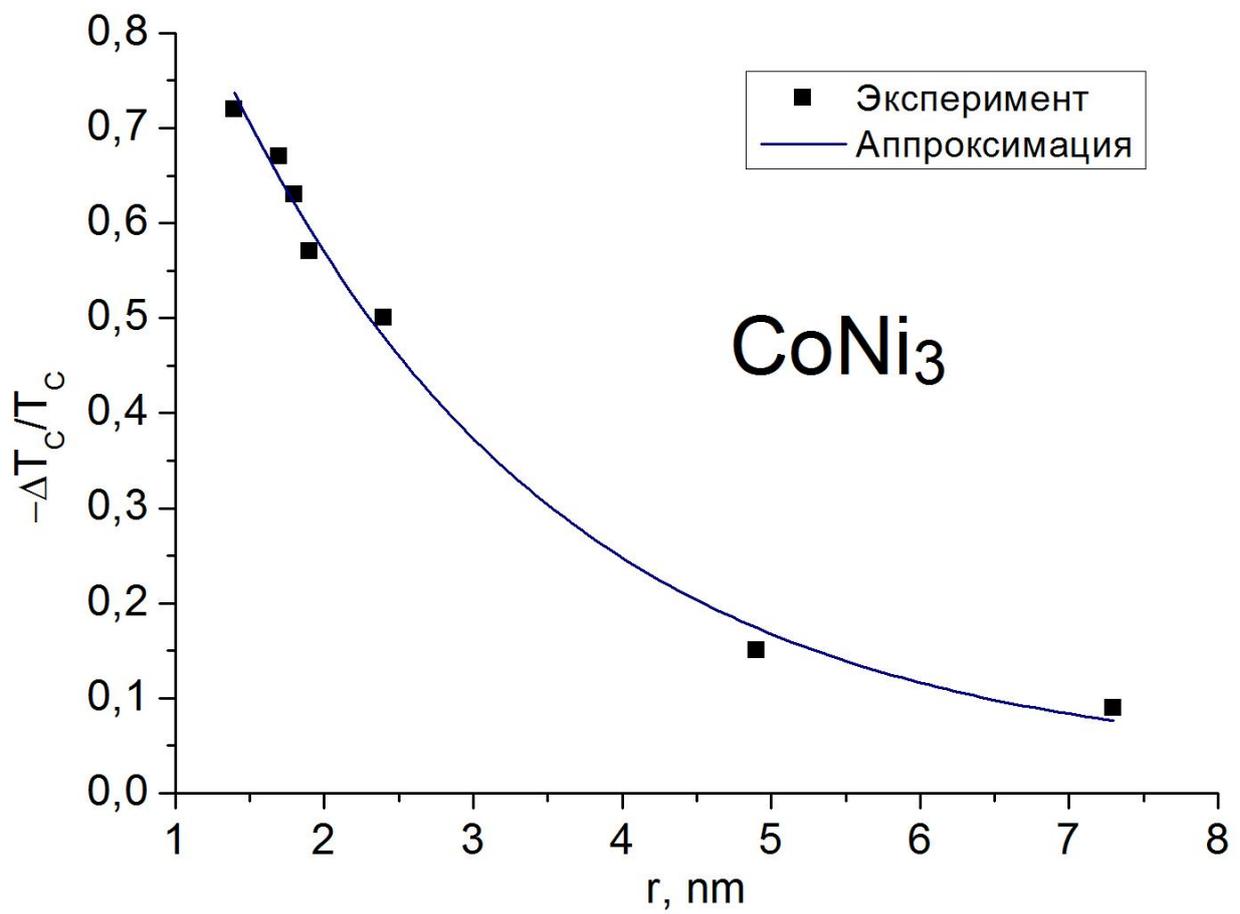


Рис. 11. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц CoNi_3 .

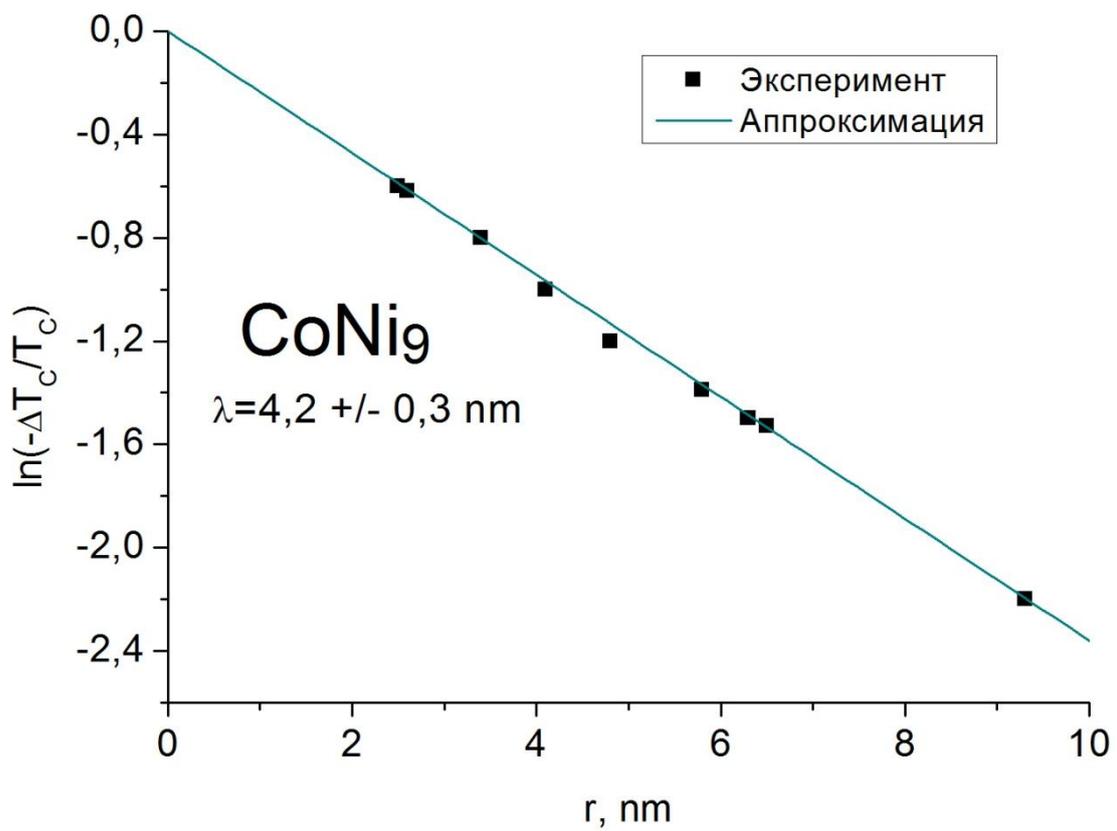
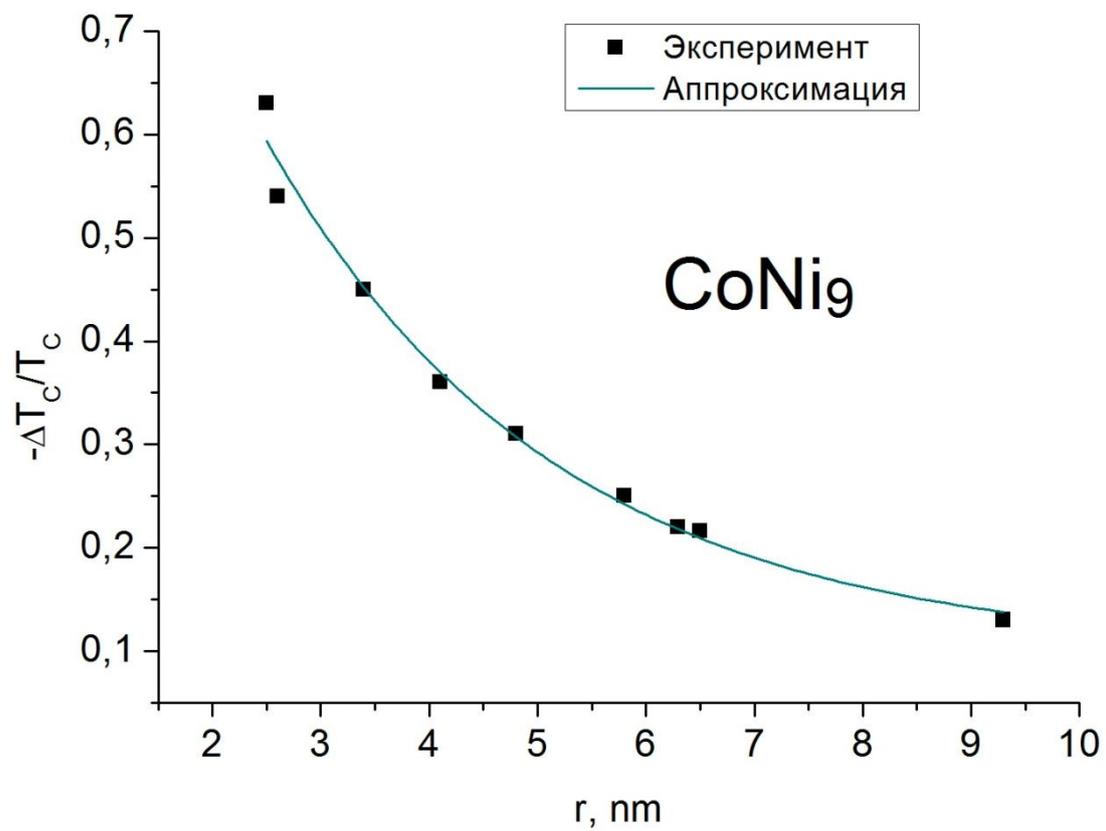


Рис. 12. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц CoNi₉.

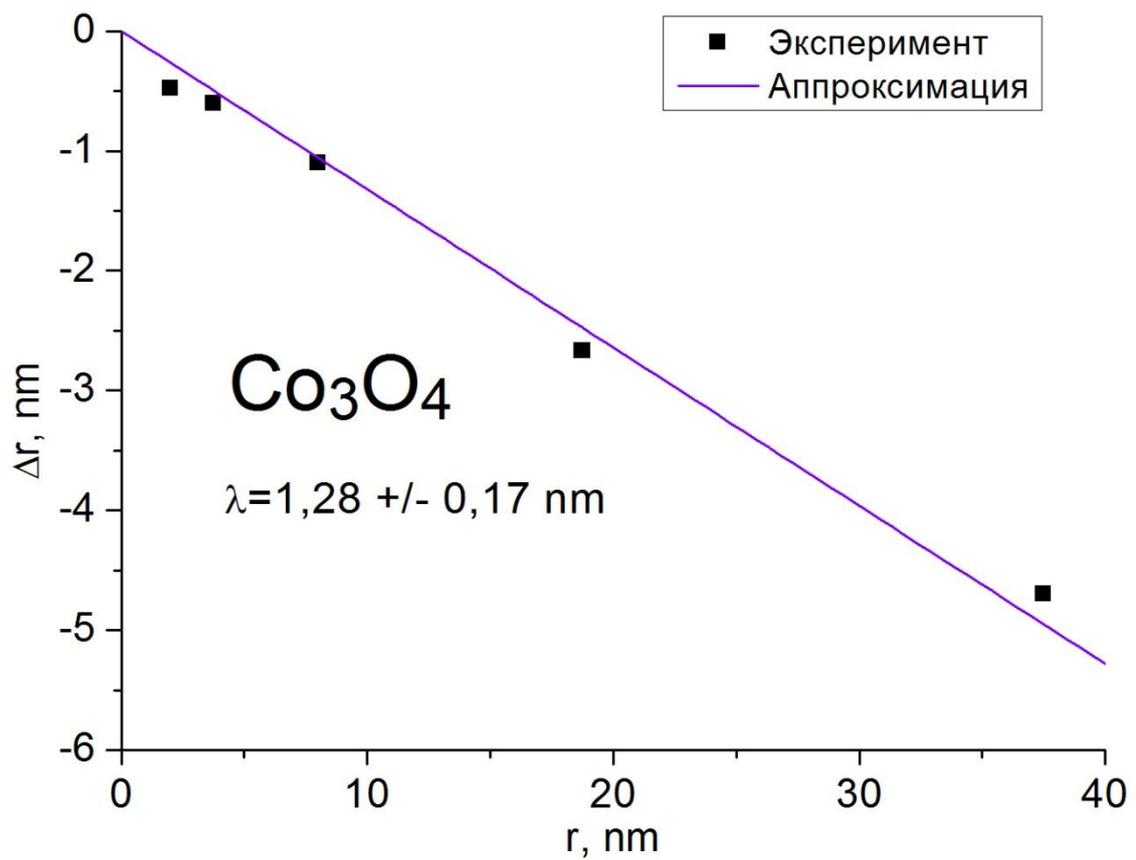
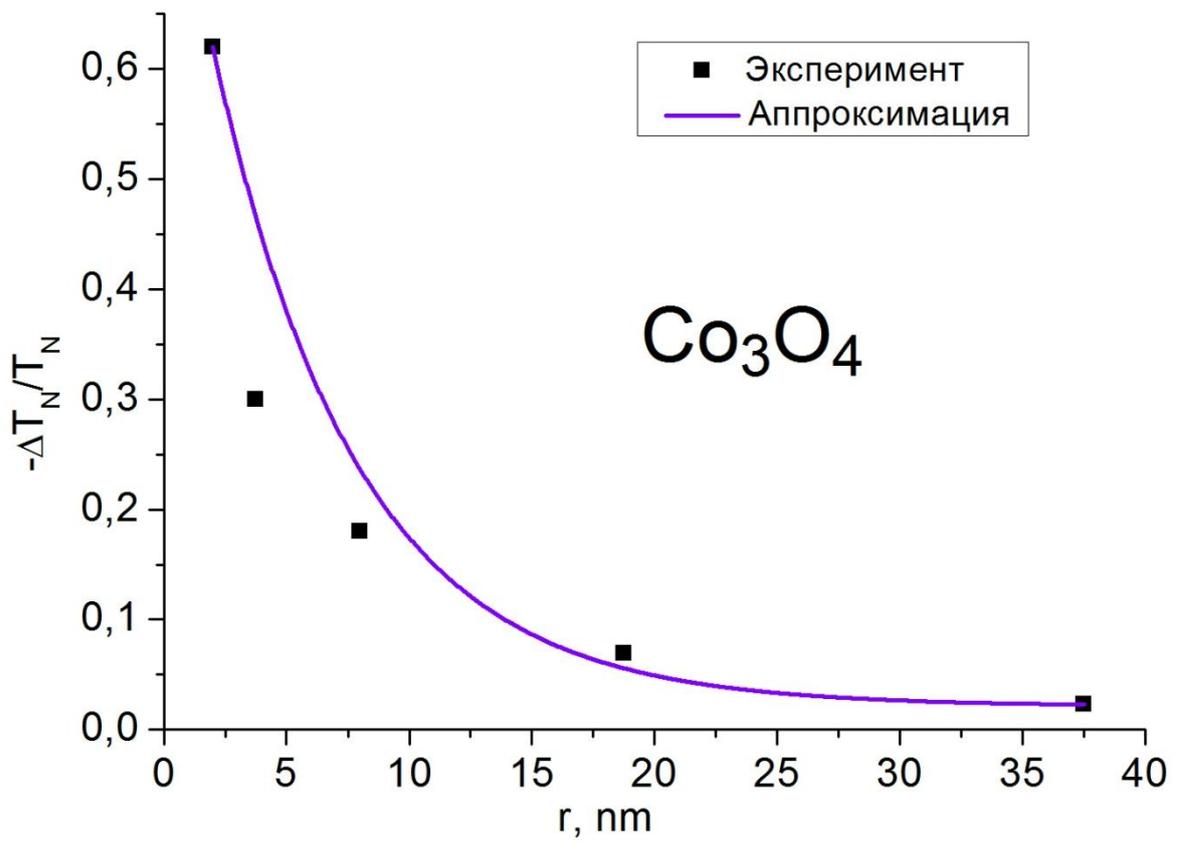


Рис. 13. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц Co₃O₄.

4. Релаксационный радиус

Для каждого из рассмотренных веществ λ – постоянная величина.

По физическому смыслу λ – радиус частицы, у которой доля оборванных обменных связей в e раз меньше максимального ее значения. Можно провести аналогию с релаксационными процессами в колебательных системах: по мере увеличения размеров наночастицы доля оборванных обменных связей уменьшается. Можно сказать, что частица "восстанавливает" идеальную кристаллическую структуру. Поэтому λ можно назвать *релаксационным радиусом*.

Факторами, влияющими на λ , могут быть:

- кристаллическое строение вещества;
- технология синтеза вещества;
- способ его измельчения;
- эффекты старения;
- методика измерения радиуса частиц;
- методика определения температуры Кюри.

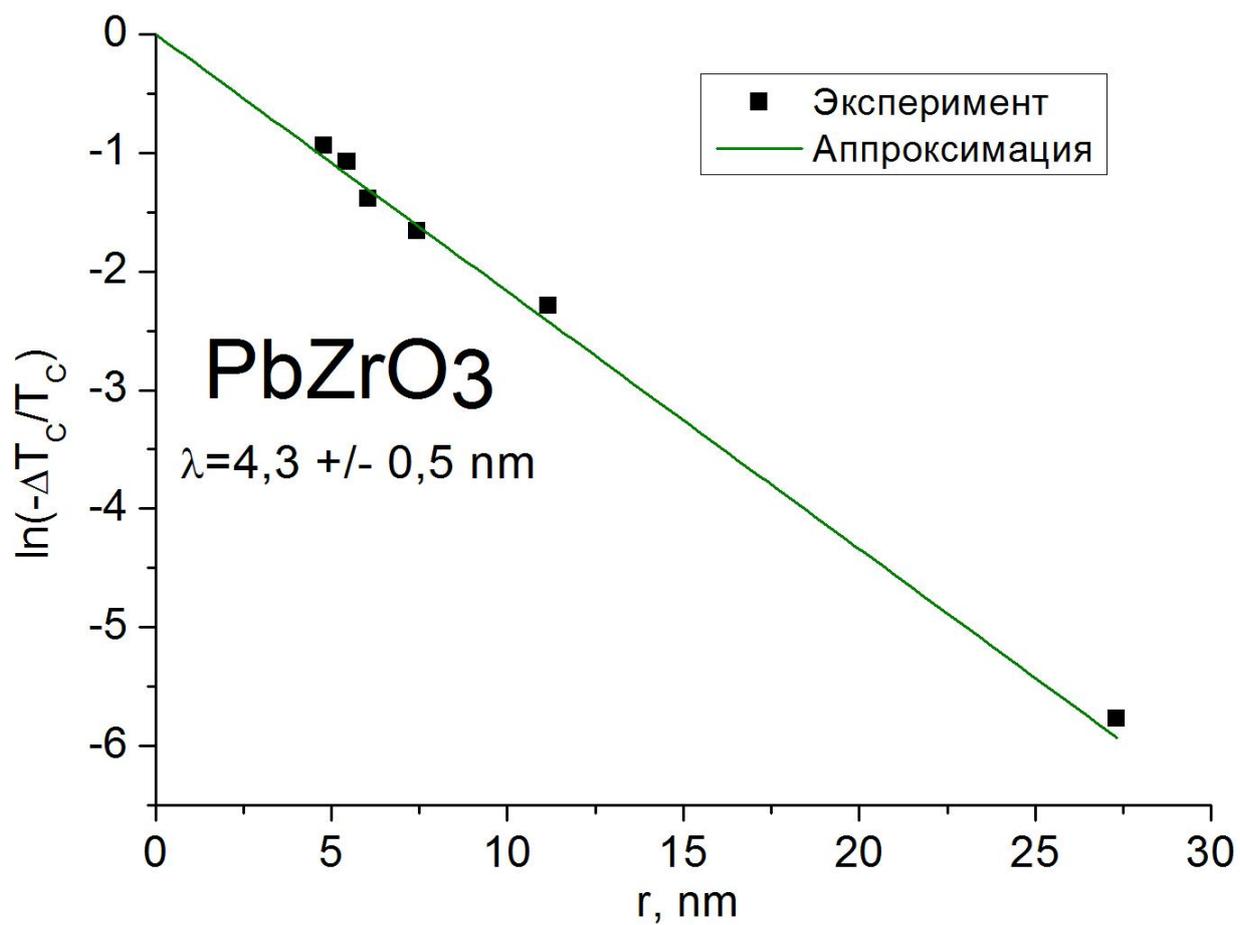
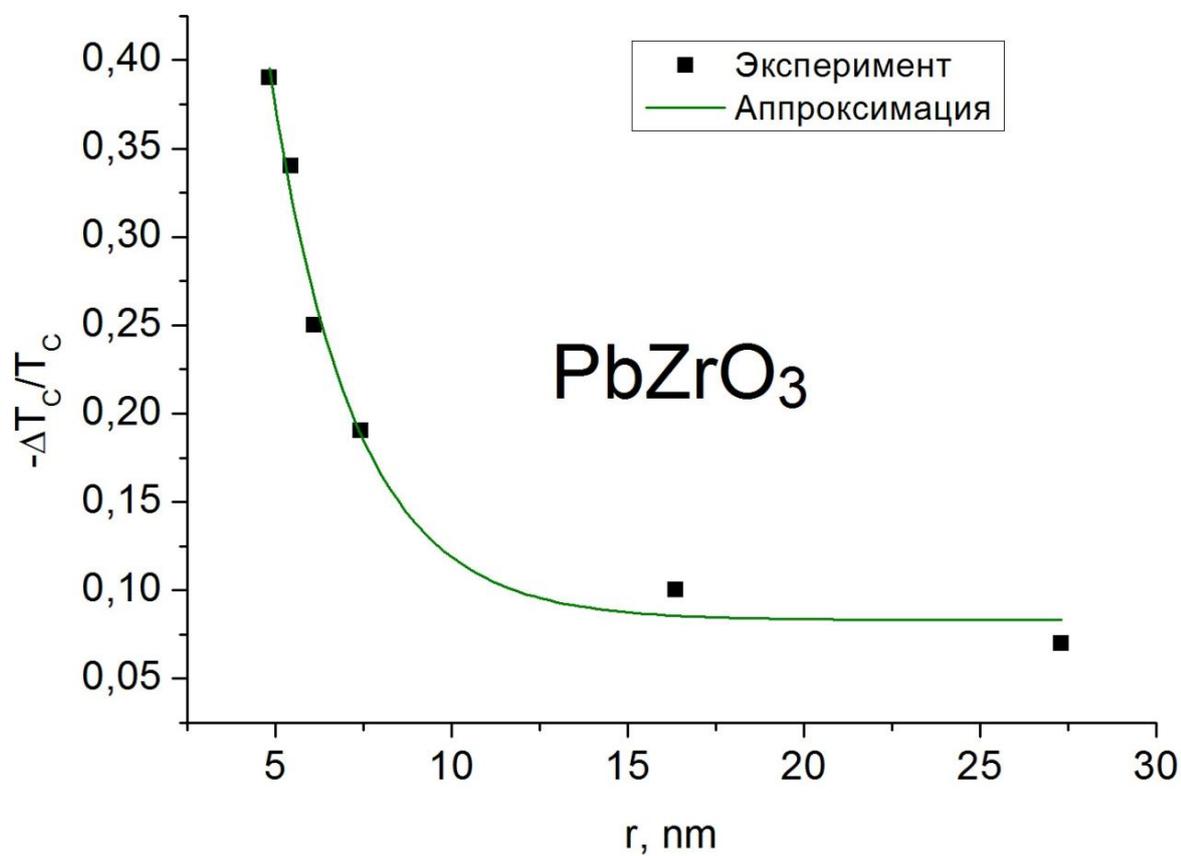


Рис. 14. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для PbZrO₃.

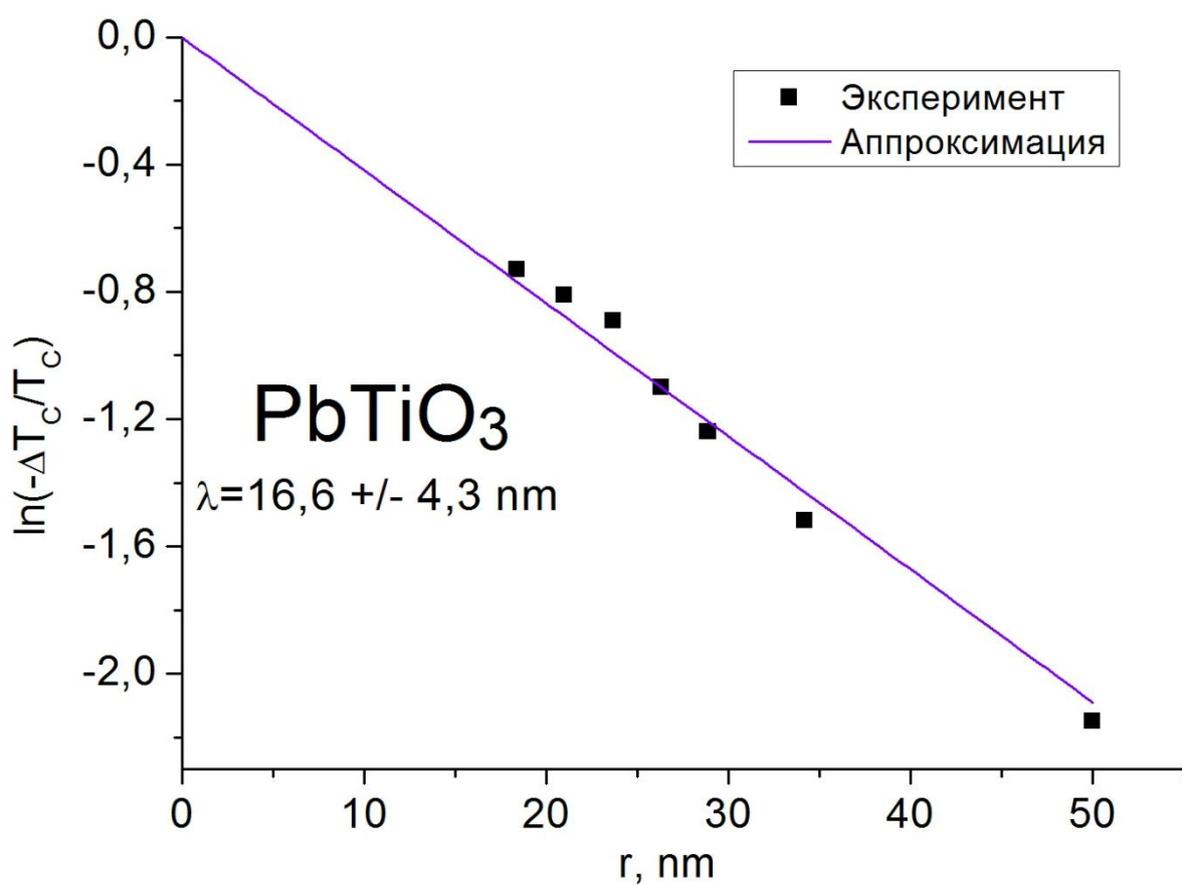
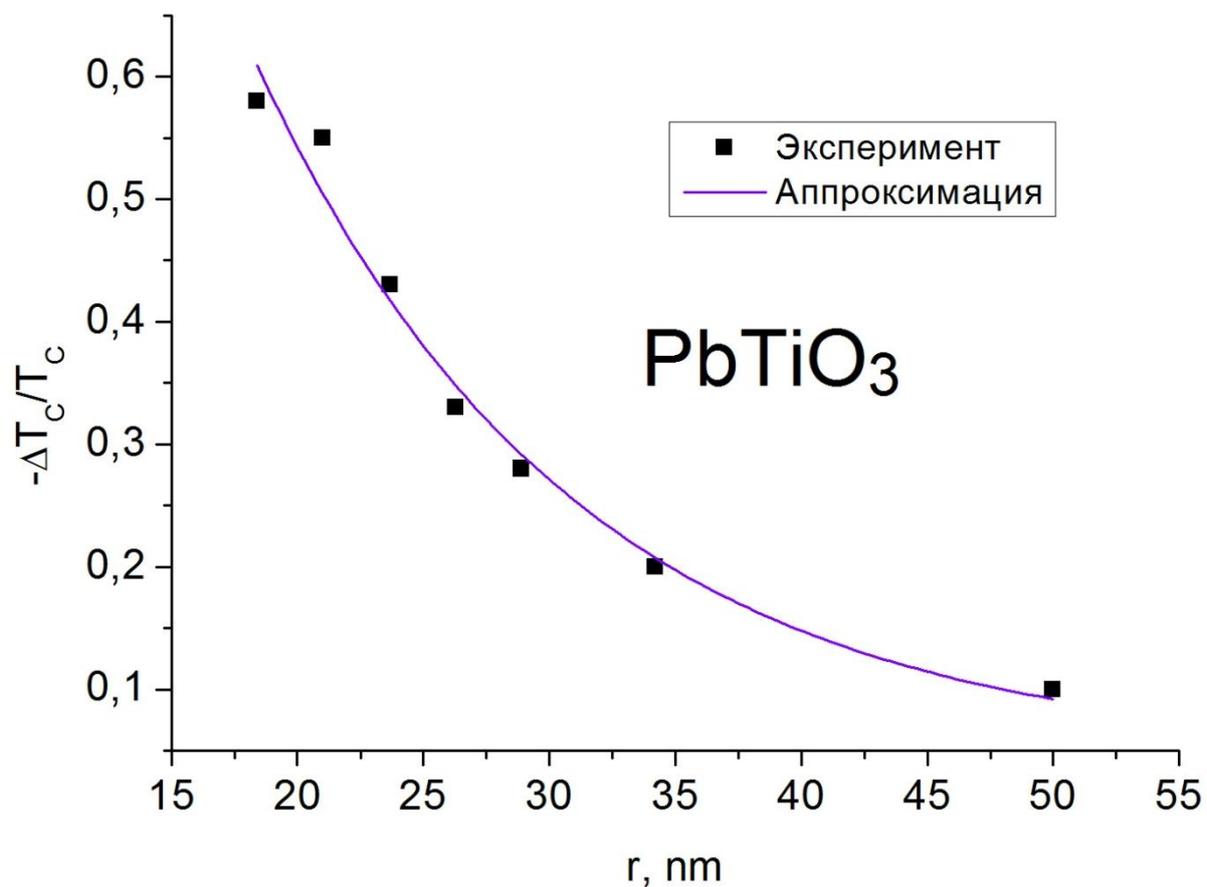


Рис. 15. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц PbTiO₃.

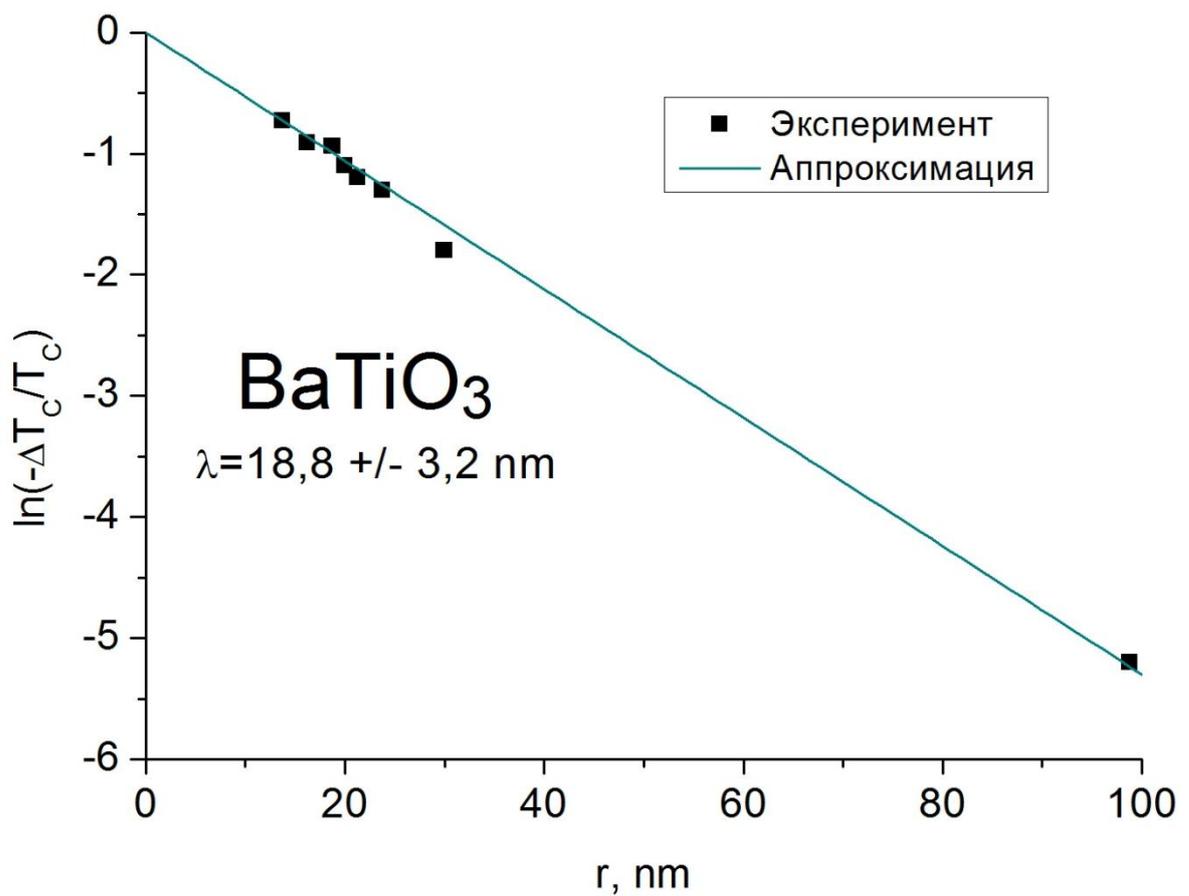
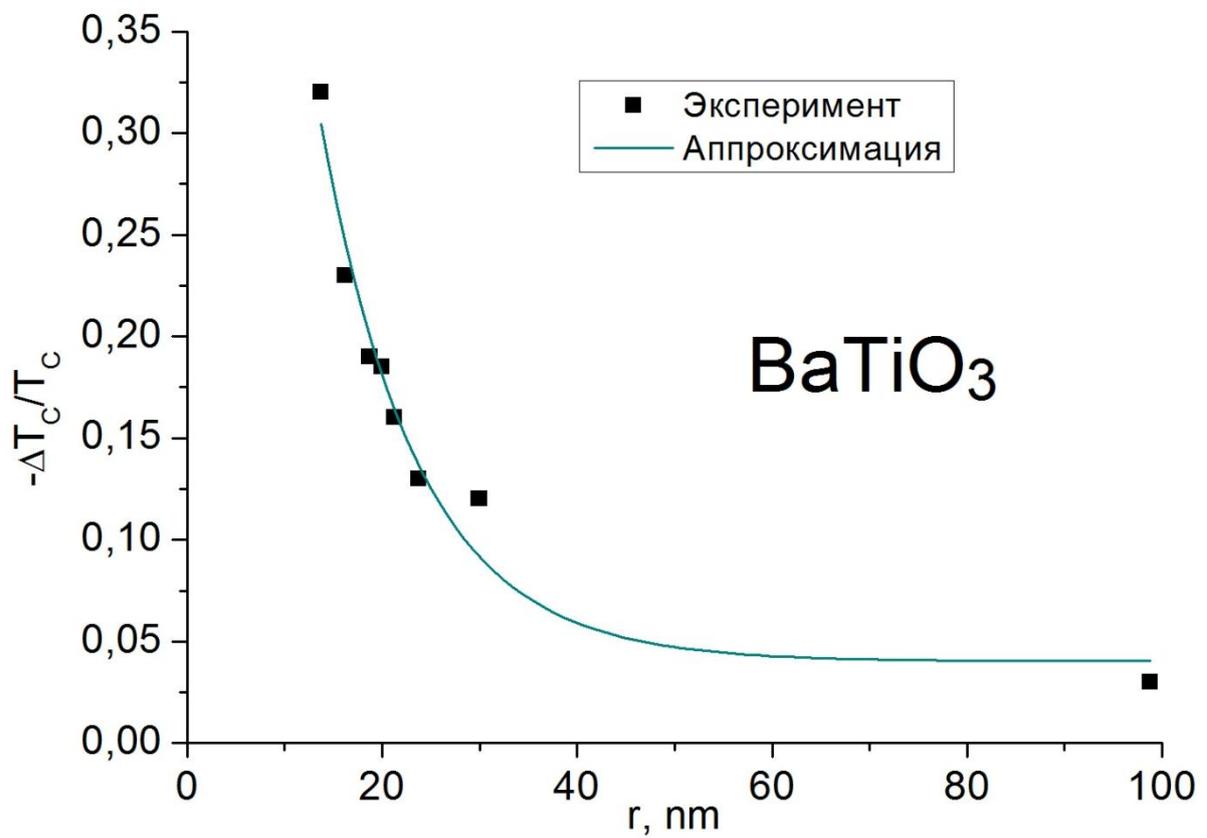


Рис. 16. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц BaTiO₃.

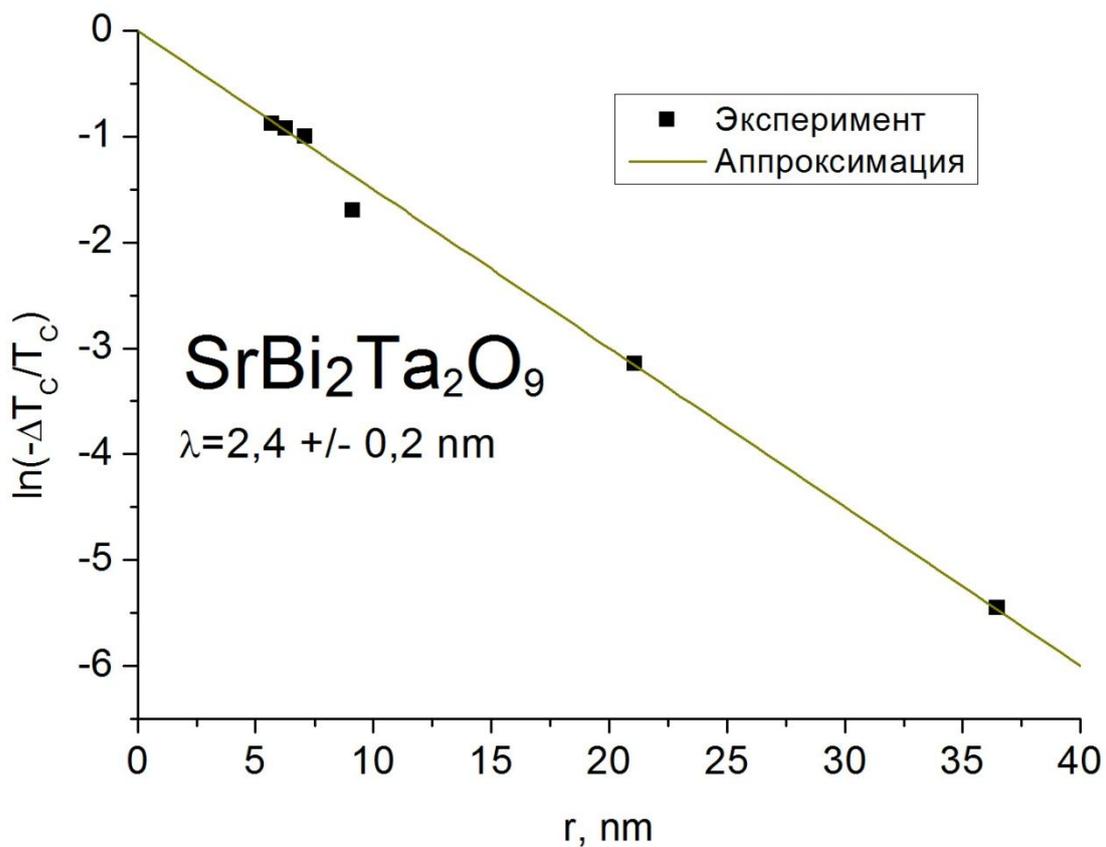
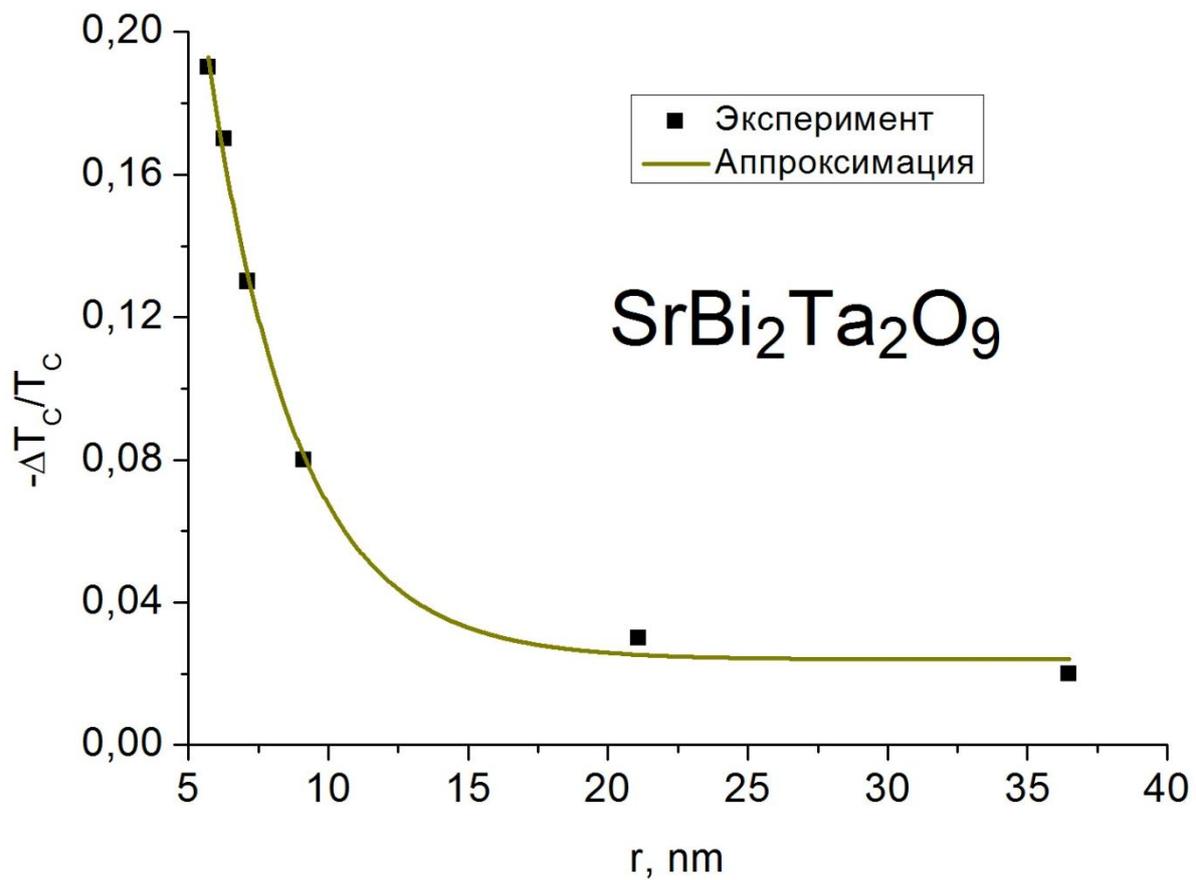


Рис. 17. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наночастиц SrBi₂Ta₂O₉.

Зависимость температуры Кюри наночастиц от размера обнаружена и для других классов наноматериалов: нанопроводов и наноплёнок. В данной работе эта зависимость изучена для нанопроводов и наноплёнок [7] Ni, наноплёнок Fe/Ag [17], Fe/Au [18], Fe/Pd [19]. Эта зависимость также может быть описана формулой (4).

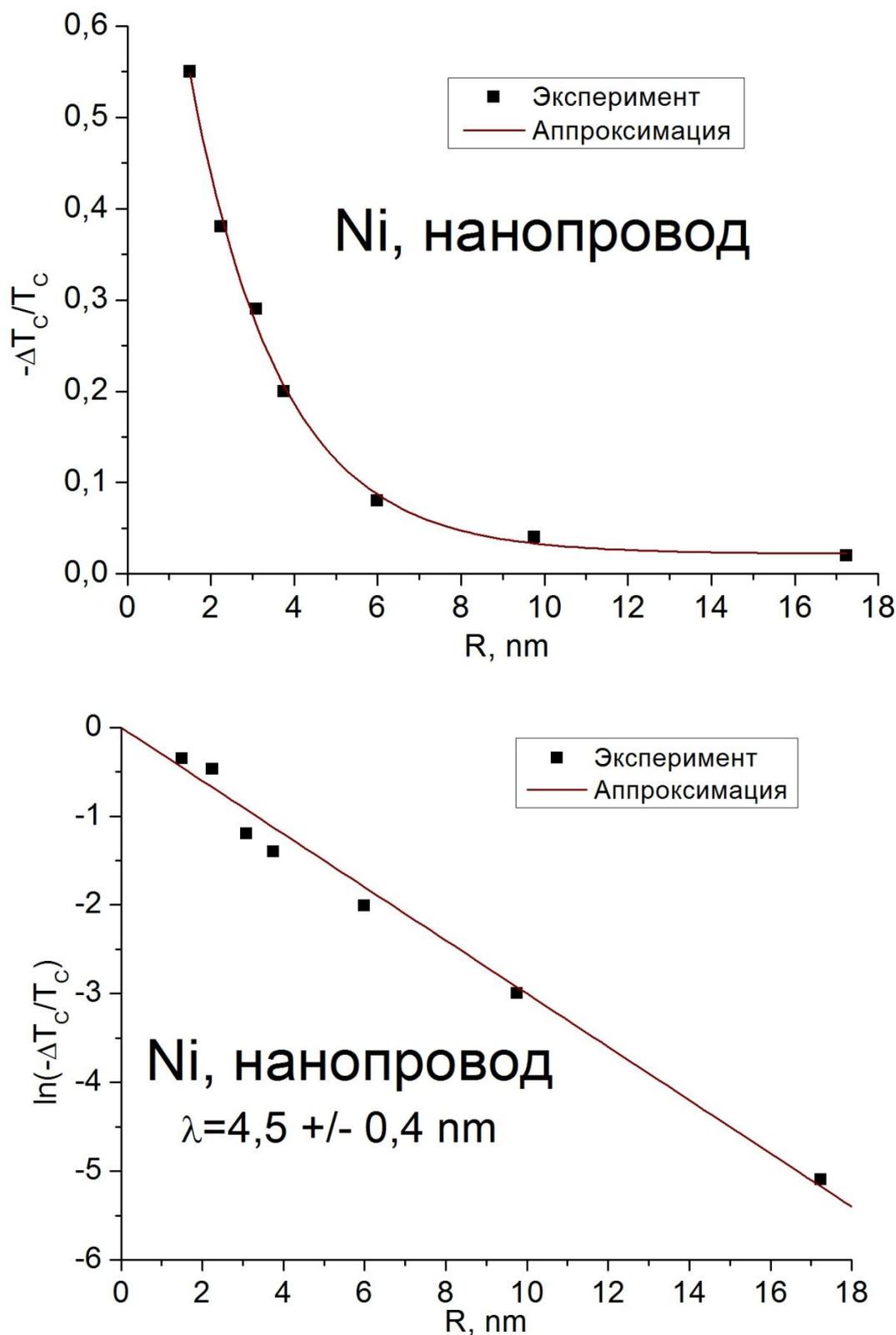


Рис. 18. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для нанопроводов Ni.

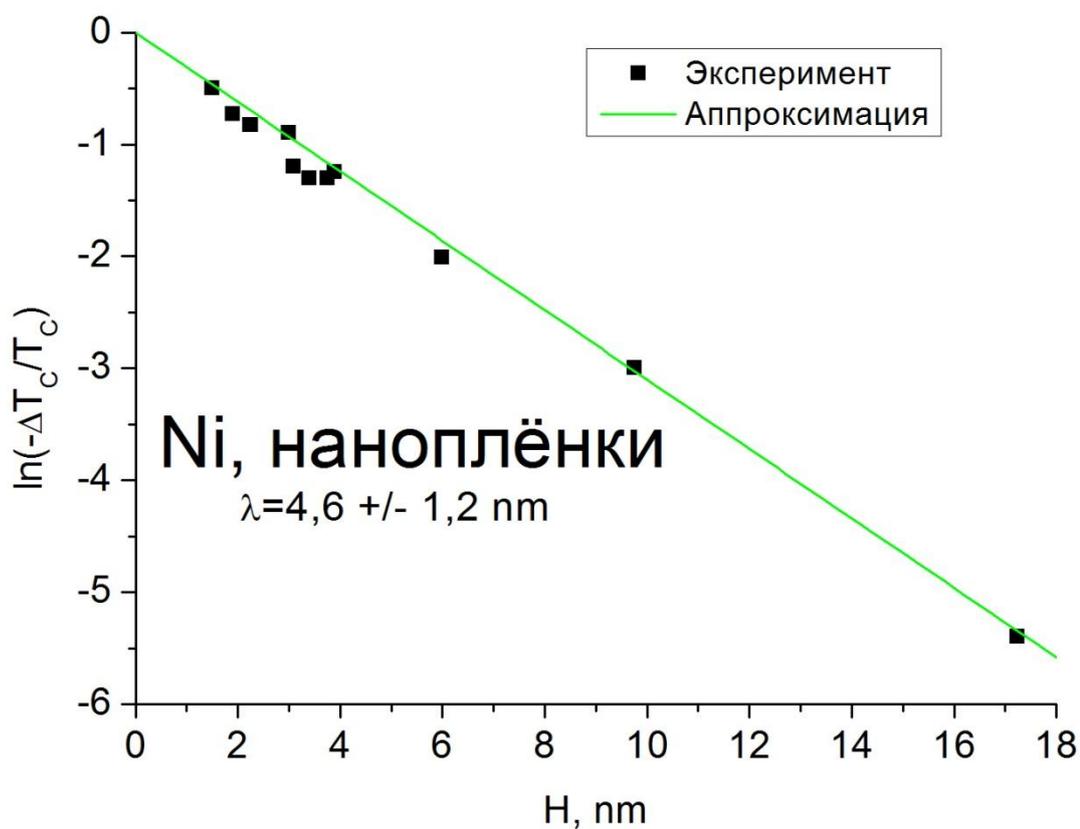
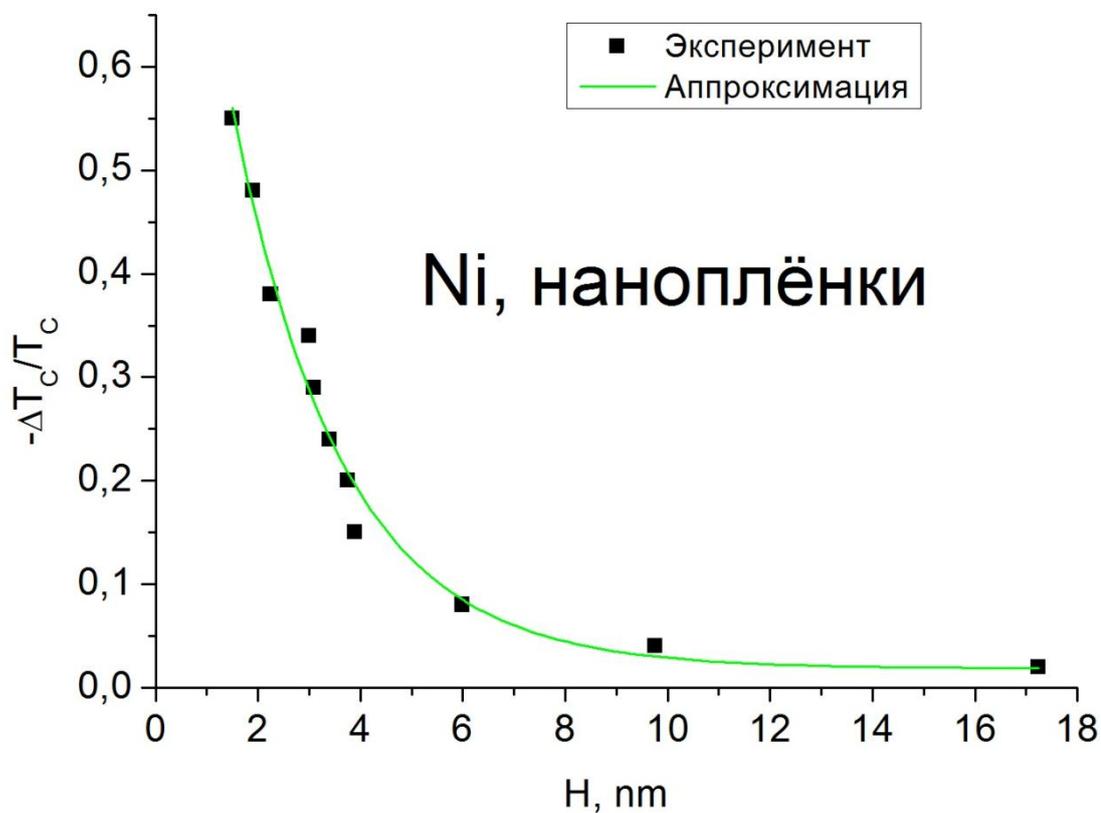


Рис. 19. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наноплёнок Ni.

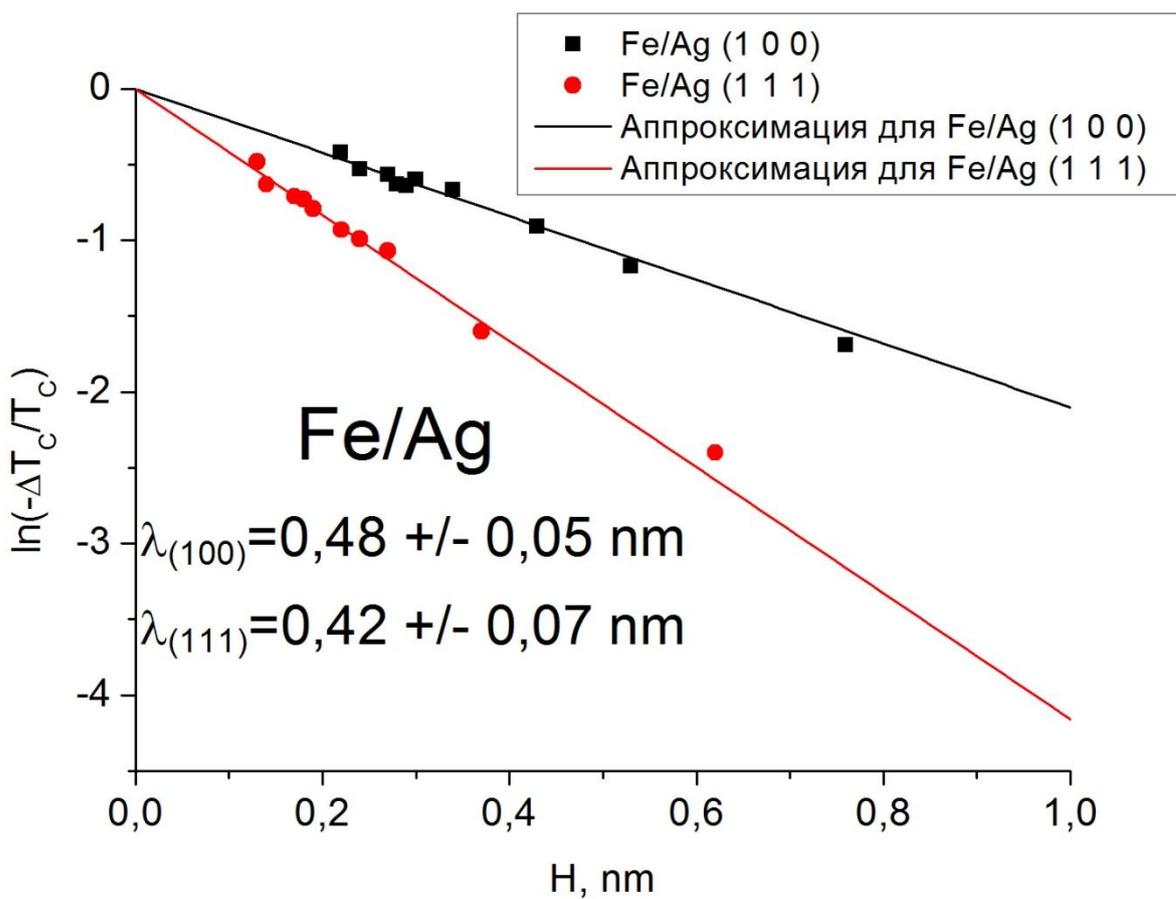
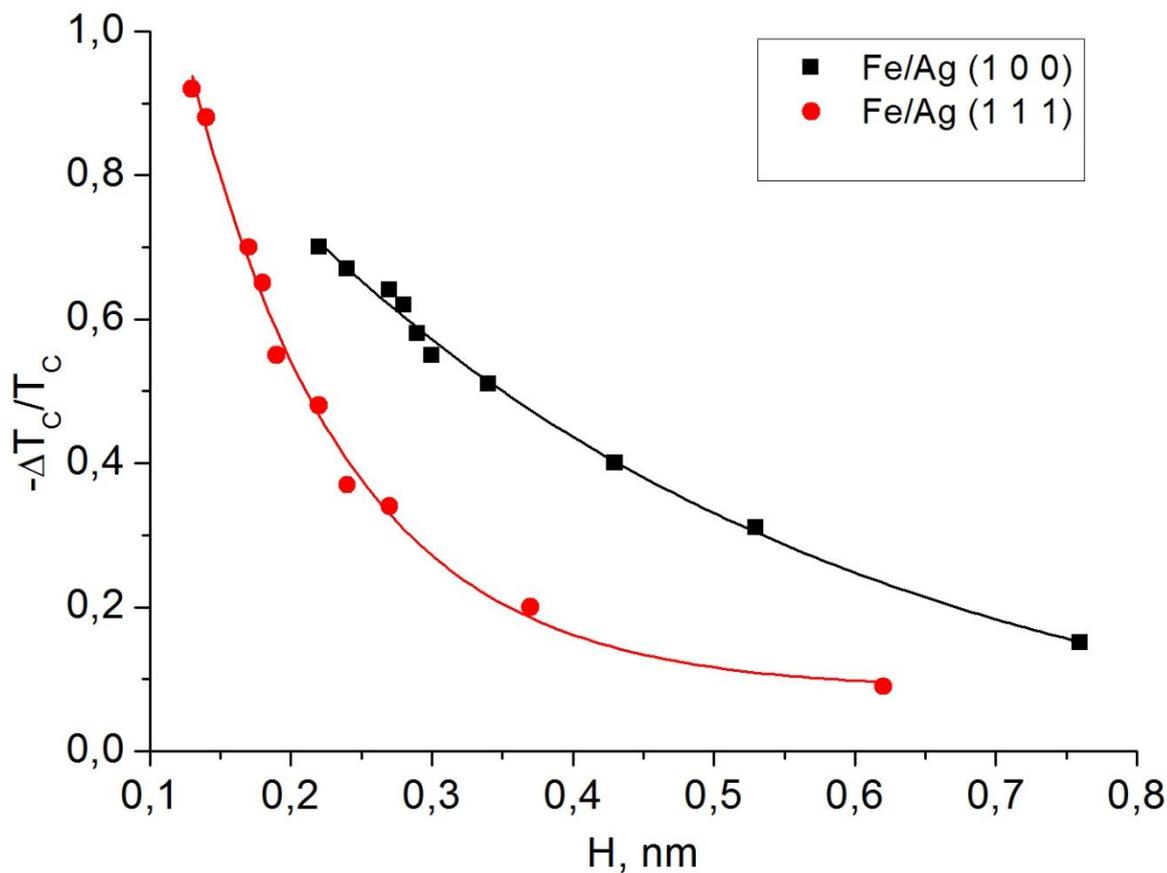


Рис. 20. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наноплёнок Fe/Ag.

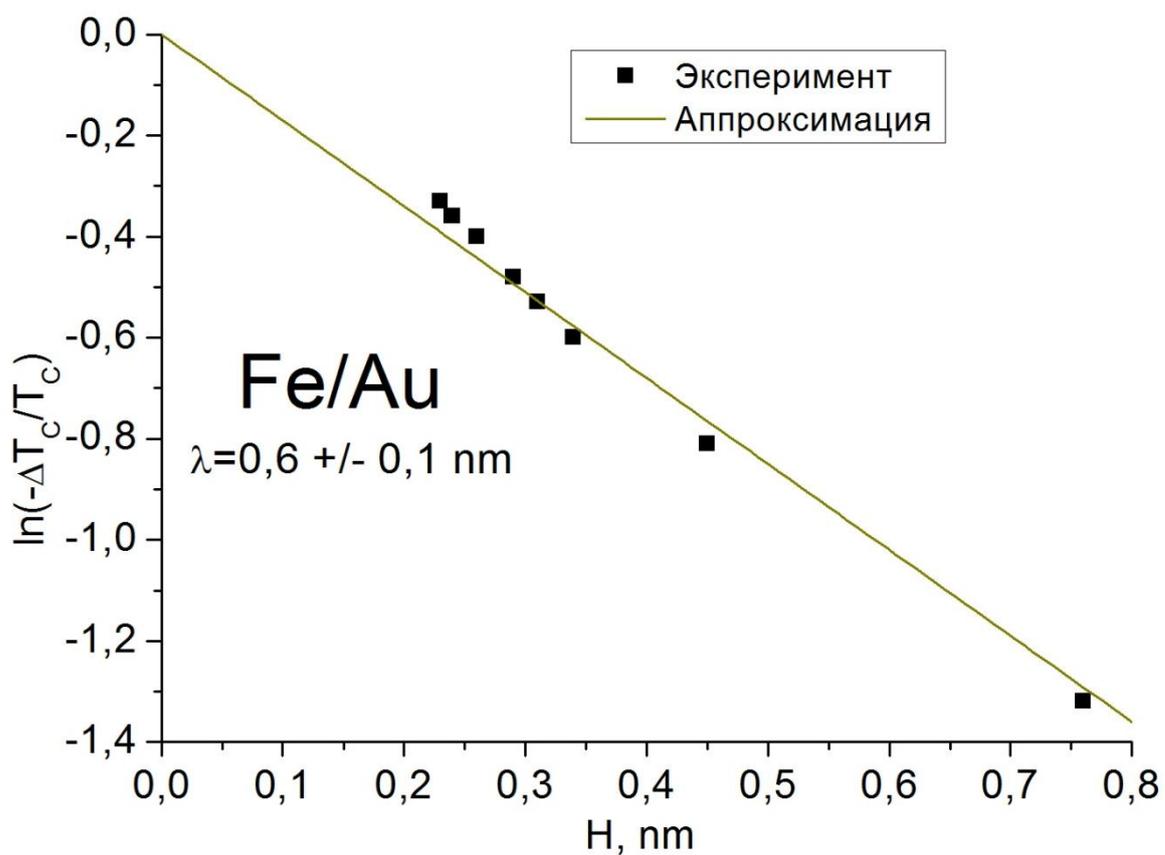
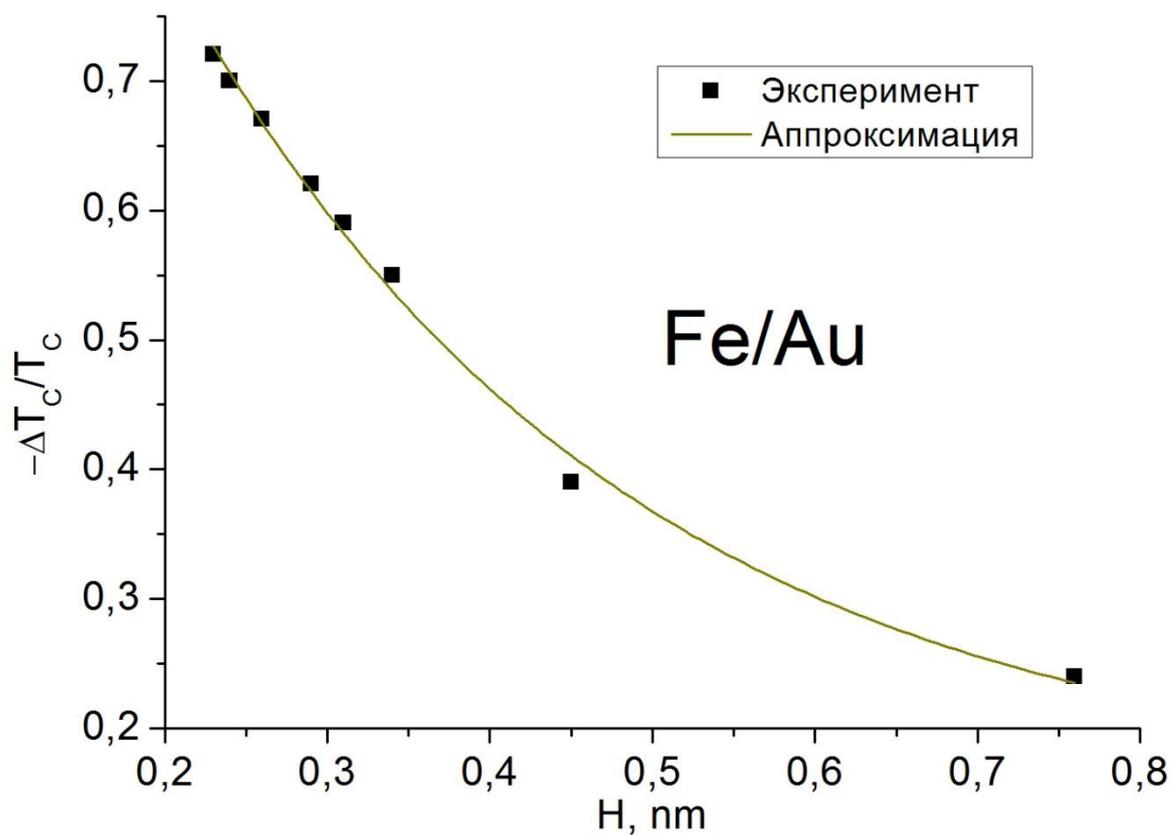


Рис. 21. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наноплёнок Fe/Au.

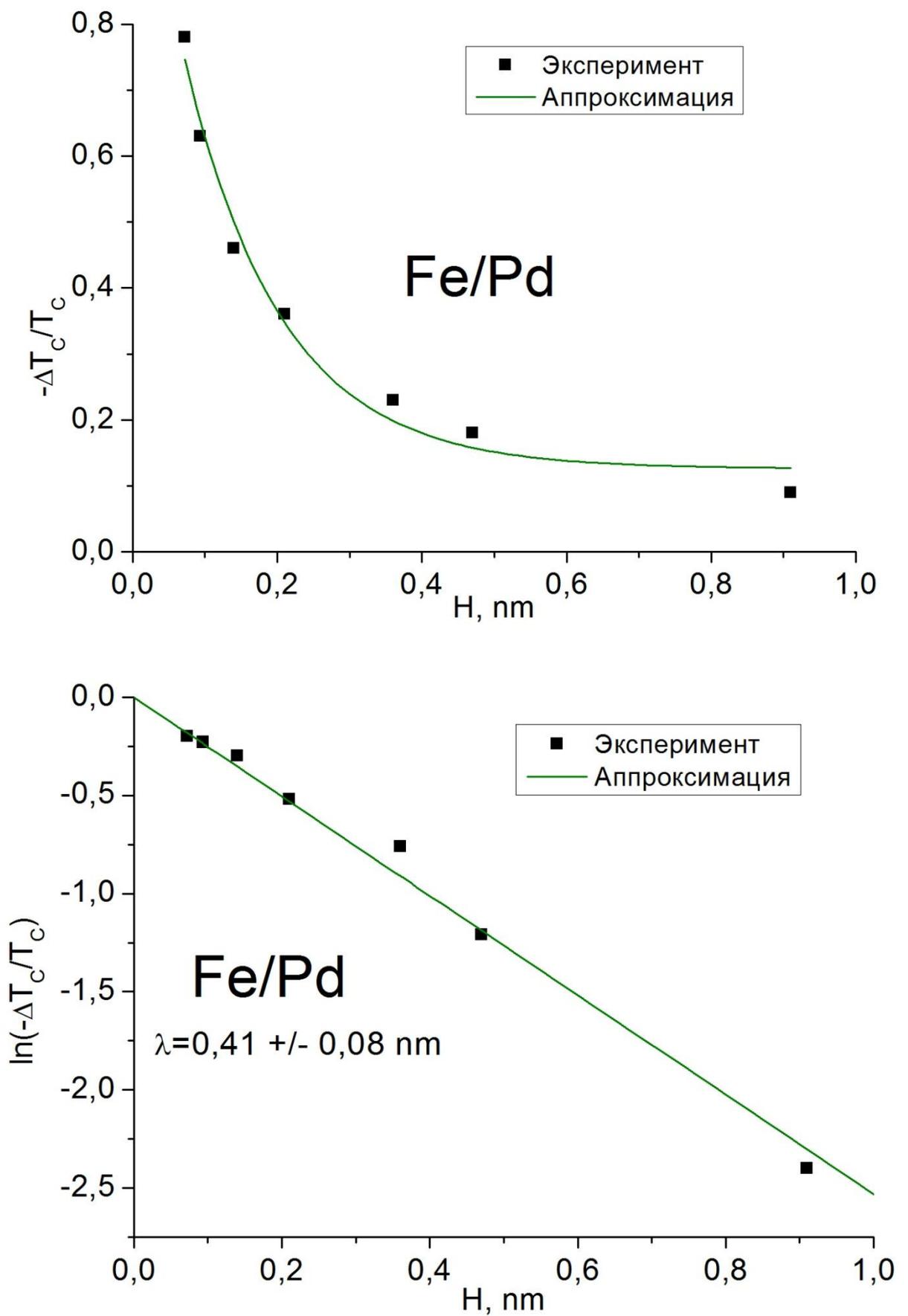


Рис. 22. Экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных для наноплёнок Fe/Pd.

5. Зависимость параметра дефектности наночастиц от их размера

Из формул (2) и (4) можно выразить зависимость Δr от r :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta T_c}{T_c} = -\frac{3\Delta r}{2r} \\ \frac{\Delta T_c}{T_c} = -e^{-\frac{r}{\lambda}} \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\Delta r = \frac{2}{3} r \cdot e^{-\frac{r}{\lambda}}. \quad (5)$$

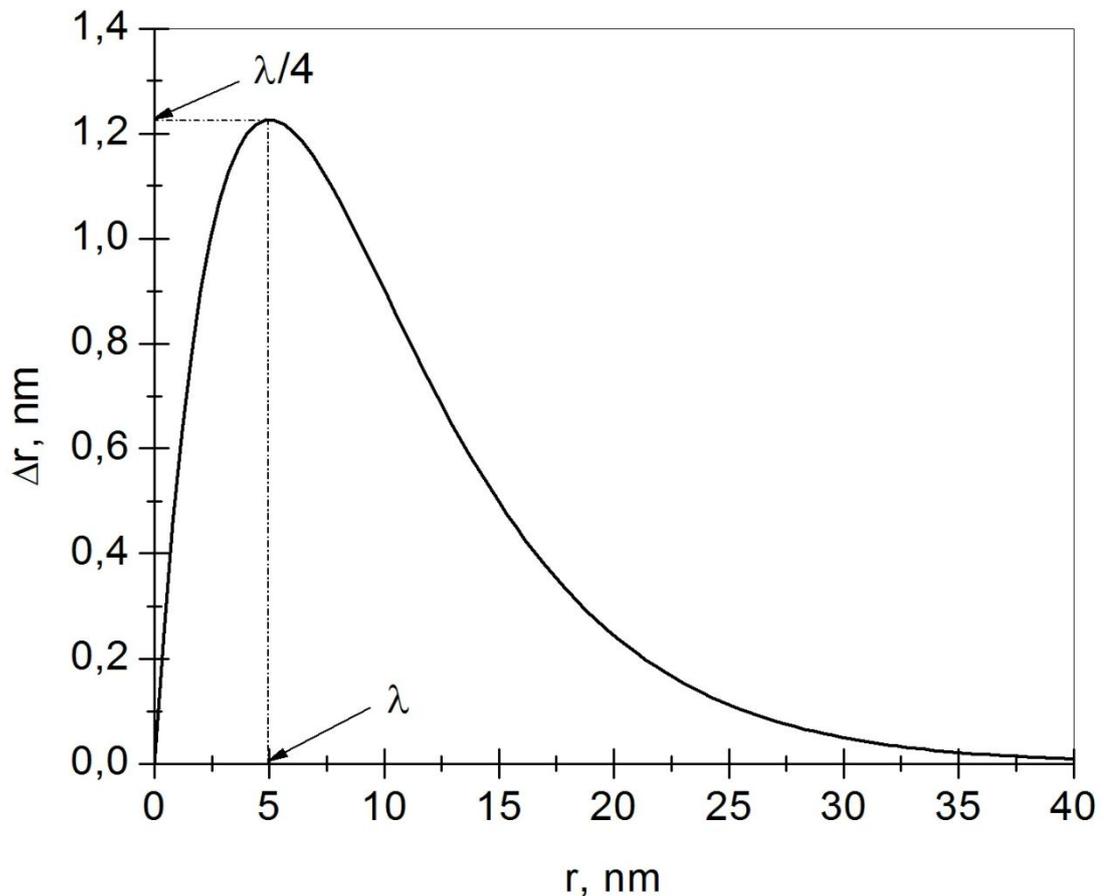


Рис. 23. Зависимость параметра дефектности от размера наночастицы (при $\lambda=5$ нм).

Зависимость температуры Кюри от размера присуща не только магнитным наночастицам. Температурой Кюри обладают также и сегнетоэлектрики. В данной работе была изучена зависимость температуры Кюри от размера для наночастиц PbZrO_3 [13], PbTiO_3 [14], BaTiO_3 [15] и $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [16].

Для нанопроводов и наноплёнок могут быть получены формулы, сходные с (2) и (5). Следует отметить, что для обоих классов веществ эти зависимости имеют одинаковый вид. Для нанопроводов:

$$\frac{\Delta T_C}{T_C} = -\frac{\Delta R}{R}; \quad (6)$$

$$\Delta R = R \times e^{-\frac{R}{\lambda_R}}; \quad (7)$$

где R - радиус нанопровода, ΔR - его параметр дефектности, λ_R - радиус релаксации. Для наноплёнок - аналогично:

$$\frac{\Delta T_C}{T_C} = -\frac{\Delta H}{H}; \quad (8)$$

$$\Delta H = R \times e^{-\frac{H}{\lambda_H}}. \quad (9)$$

где λ_H - толщина релаксации.

Для всех рассматриваемых в данной работе веществ были построены графики зависимостей (5), (7) и (9) (в соответствии с классом наночастиц - сферические наночастицы, нанопровода и наноплёнки). Эти зависимости позволяют уточнить понятие "массивной" частицы [4]. "Массивными" можно считать частицы, у которых величина параметра дефектности достаточно близка к нулю.

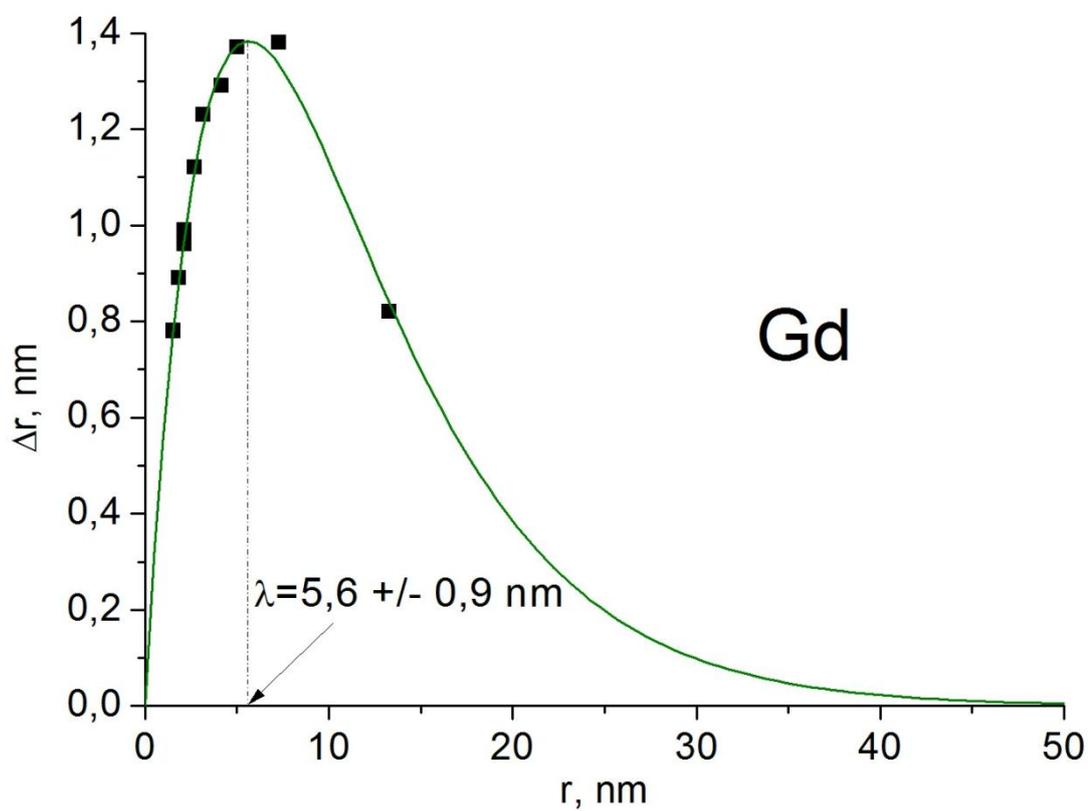
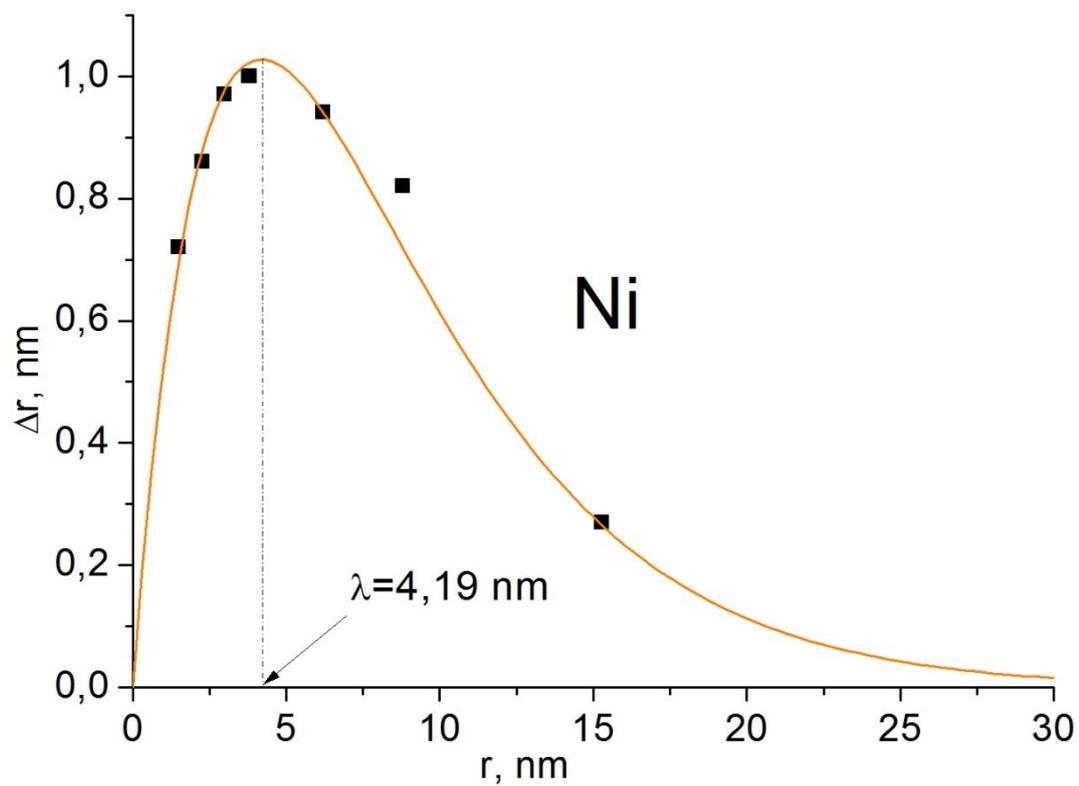


Рис. 24. Зависимость параметра дефектности наночастиц Ni и Gd от их размера.

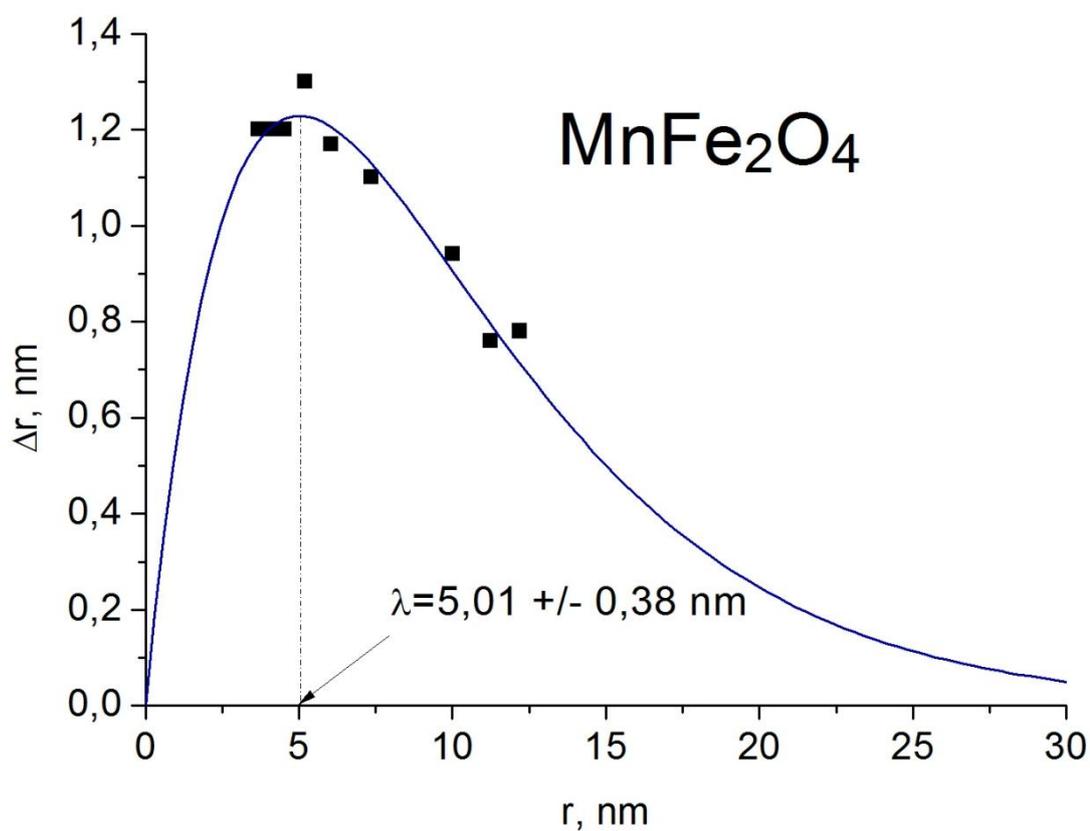
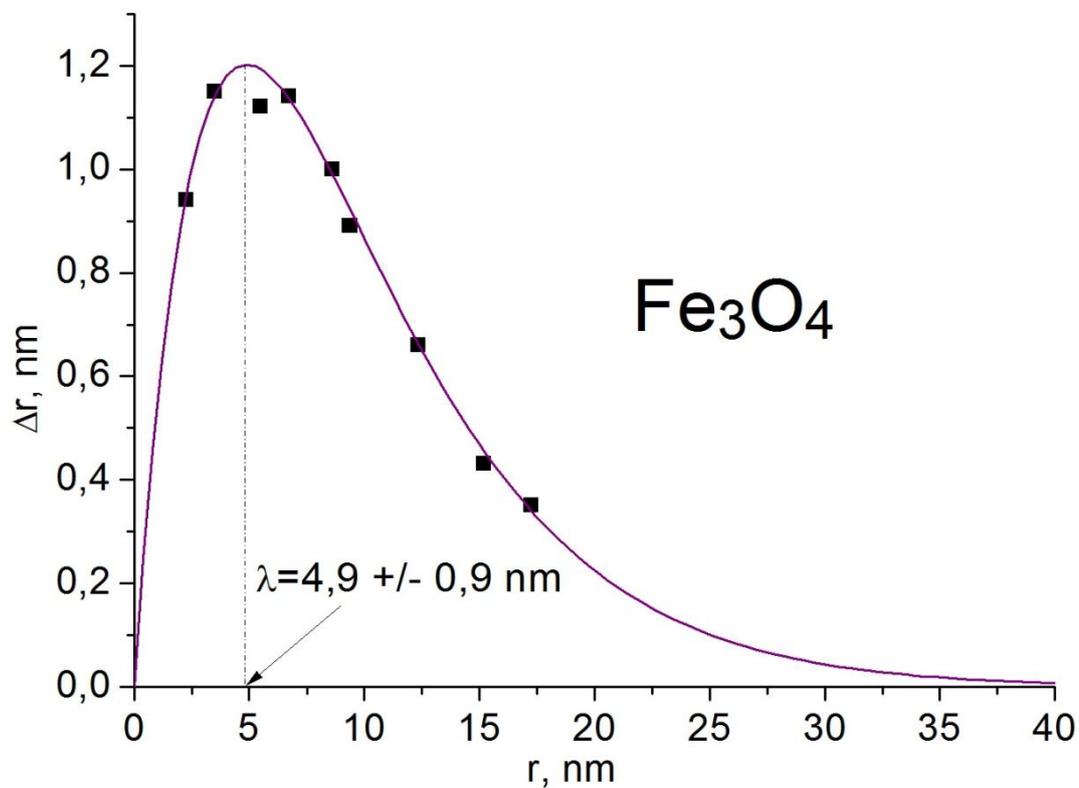


Рис. 25. Зависимость параметра дефектности наночастиц Fe₃O₄ и MnFe₂O₄ от их размера.

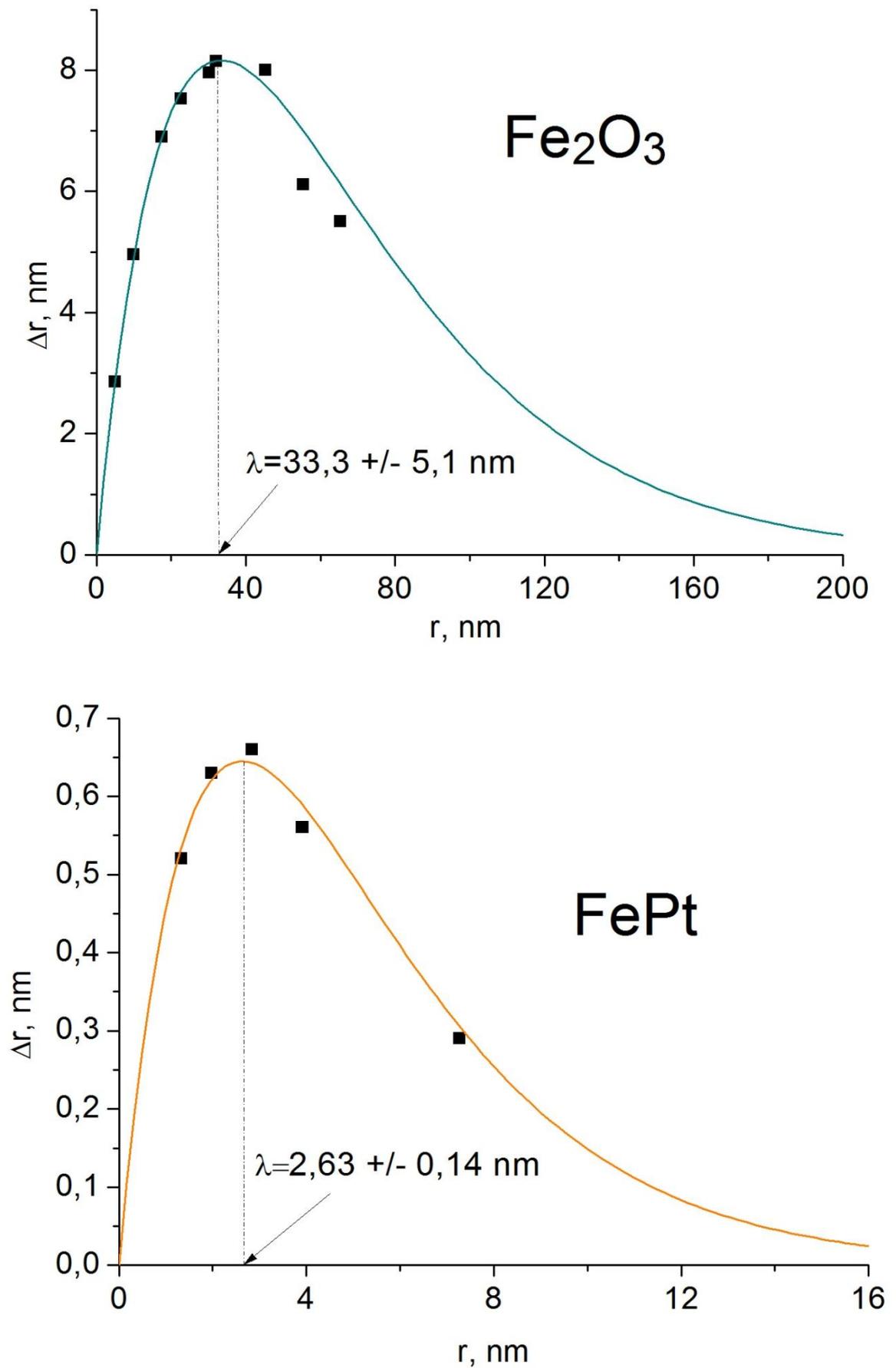


Рис. 26. Зависимость параметра дефектности наночастиц Fe_2O_3 и FePt от их размера.

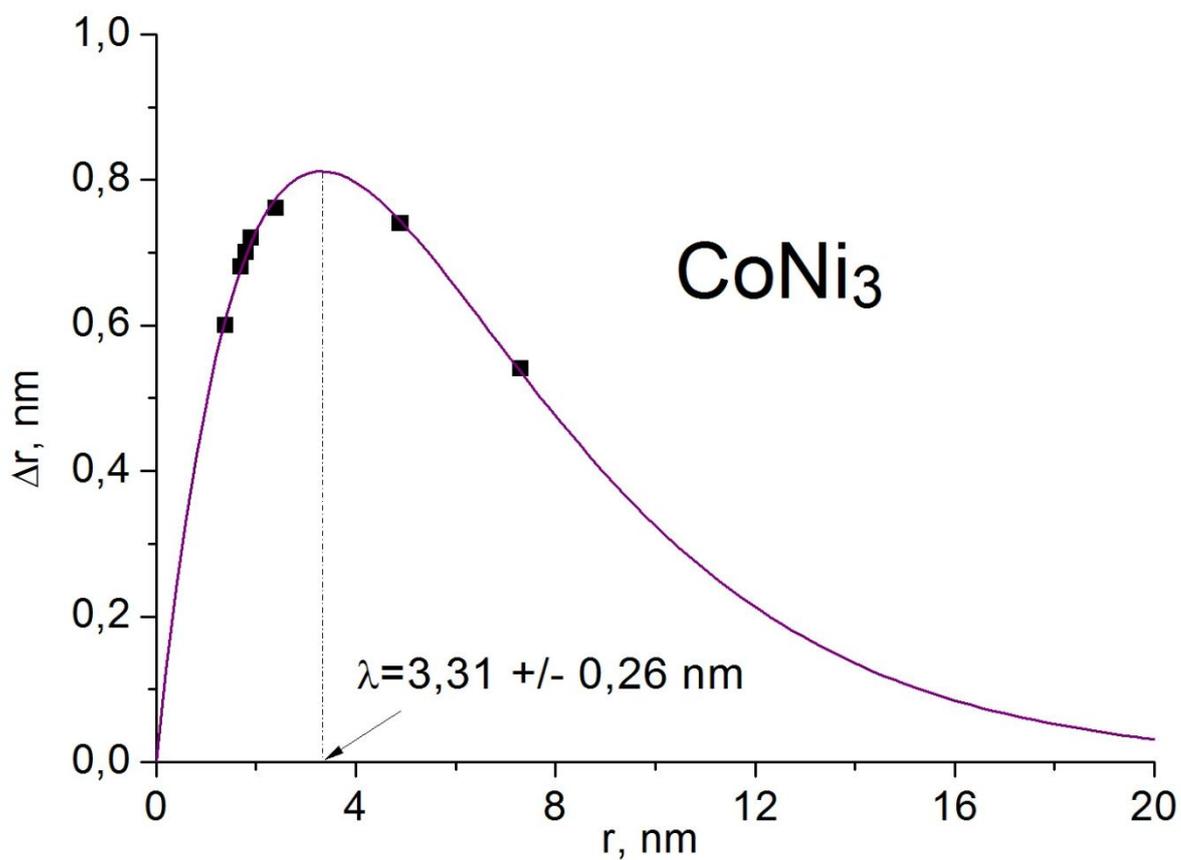
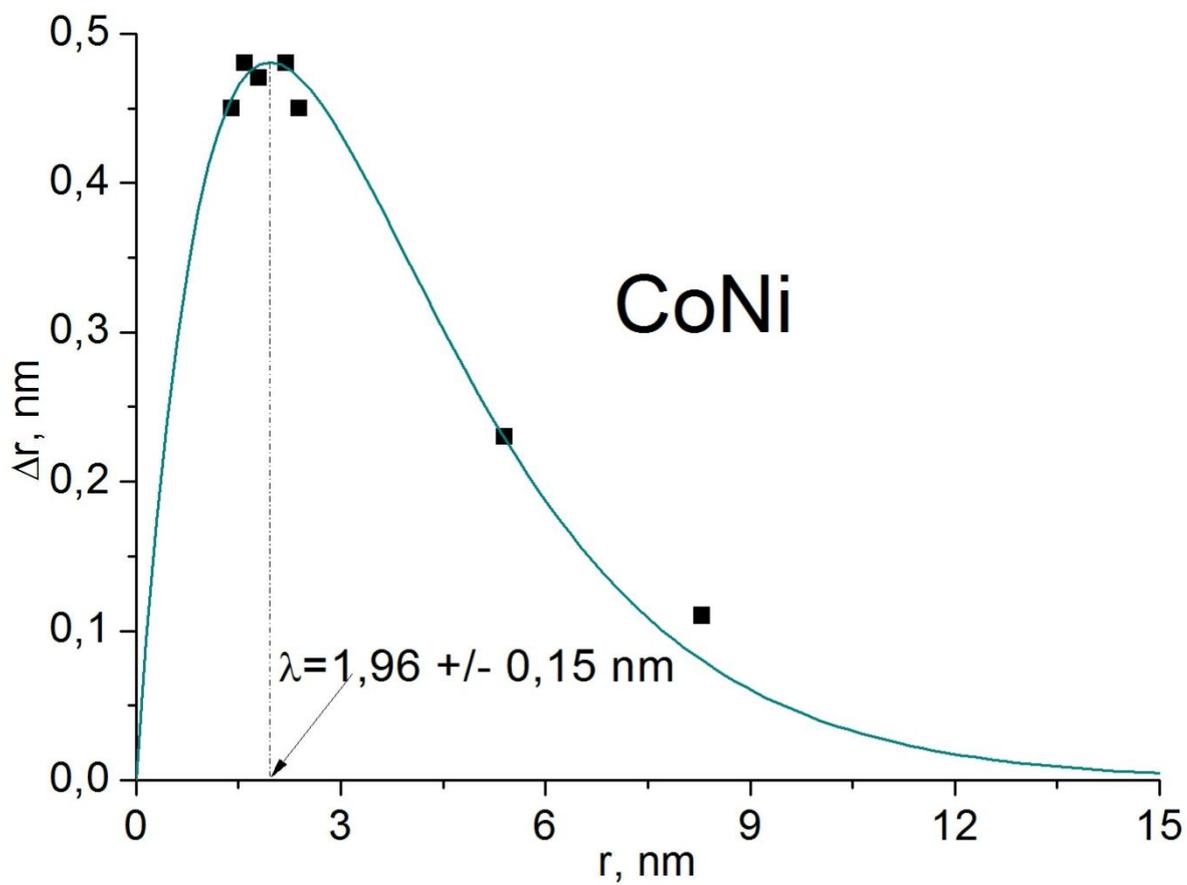


Рис. 27. Зависимость параметра дефектности наночастиц CoNi и CoNi₃ от их размера.

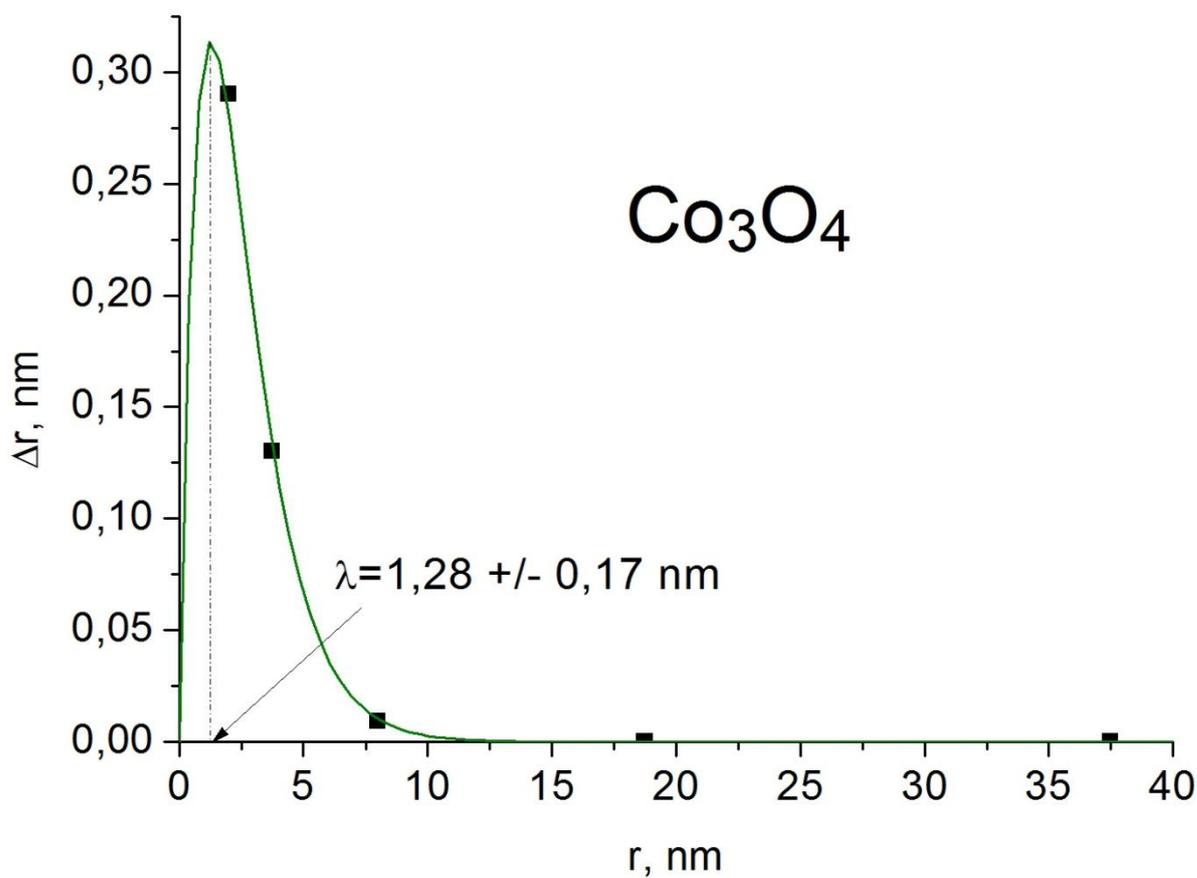
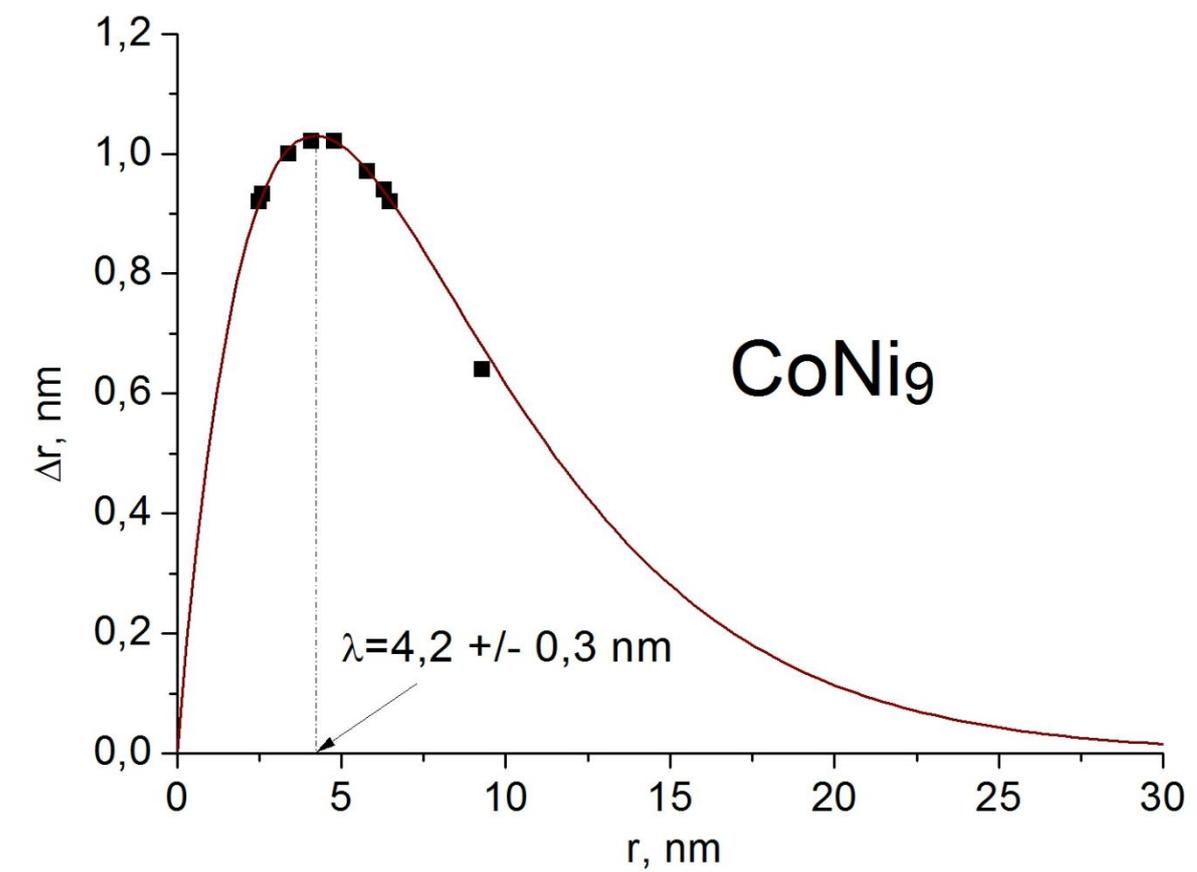


Рис. 28. Зависимость параметра дефектности наночастиц CoNi₉ и Co₃O₄ от их размера.

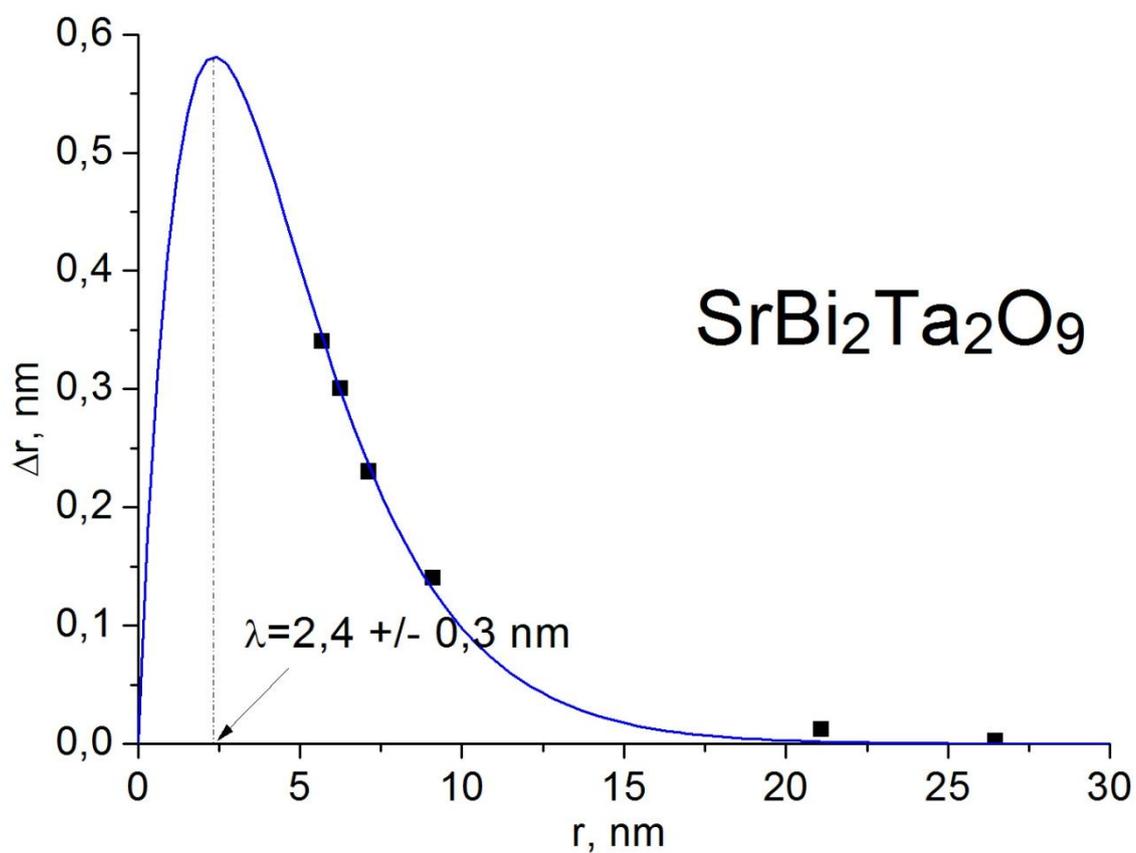
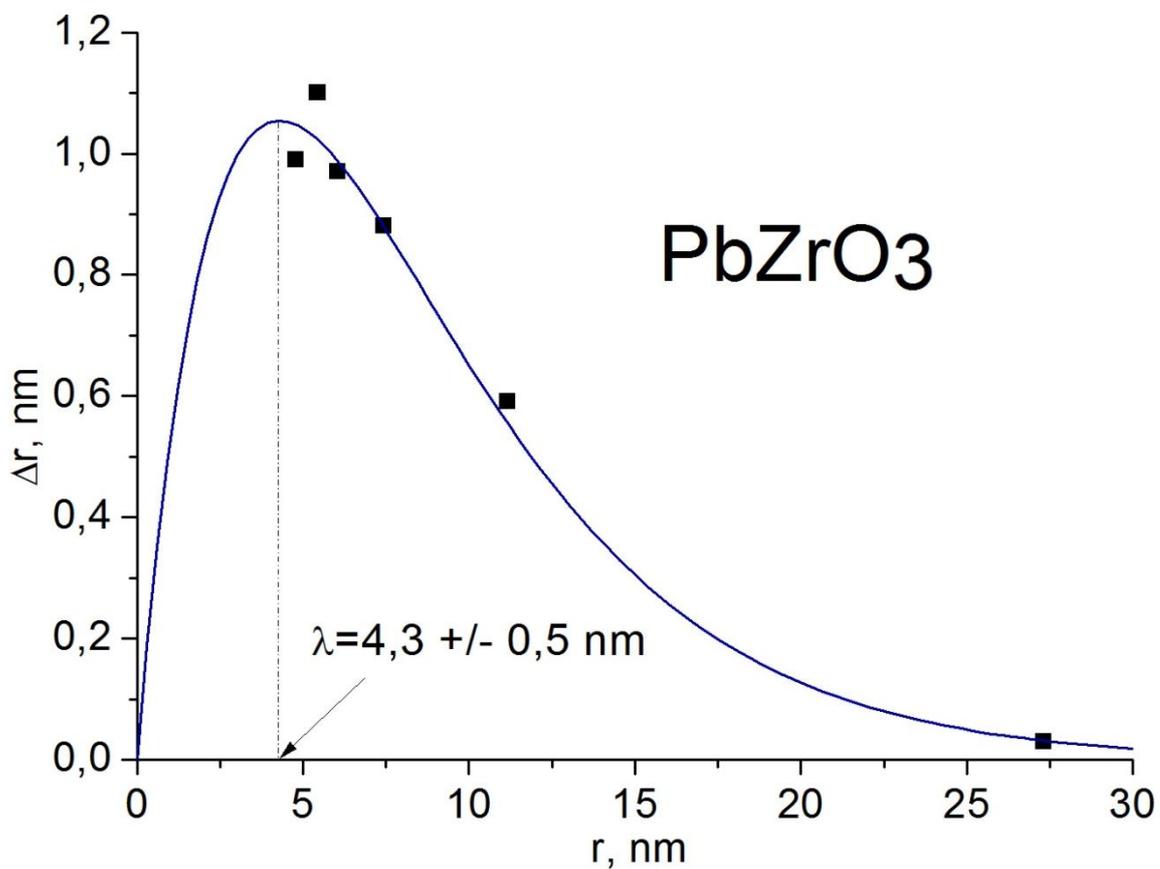


Рис. 29. Зависимость параметра дефектности наночастиц PbZrO₃ и SrBi₂Ta₂O₉ от их размера.

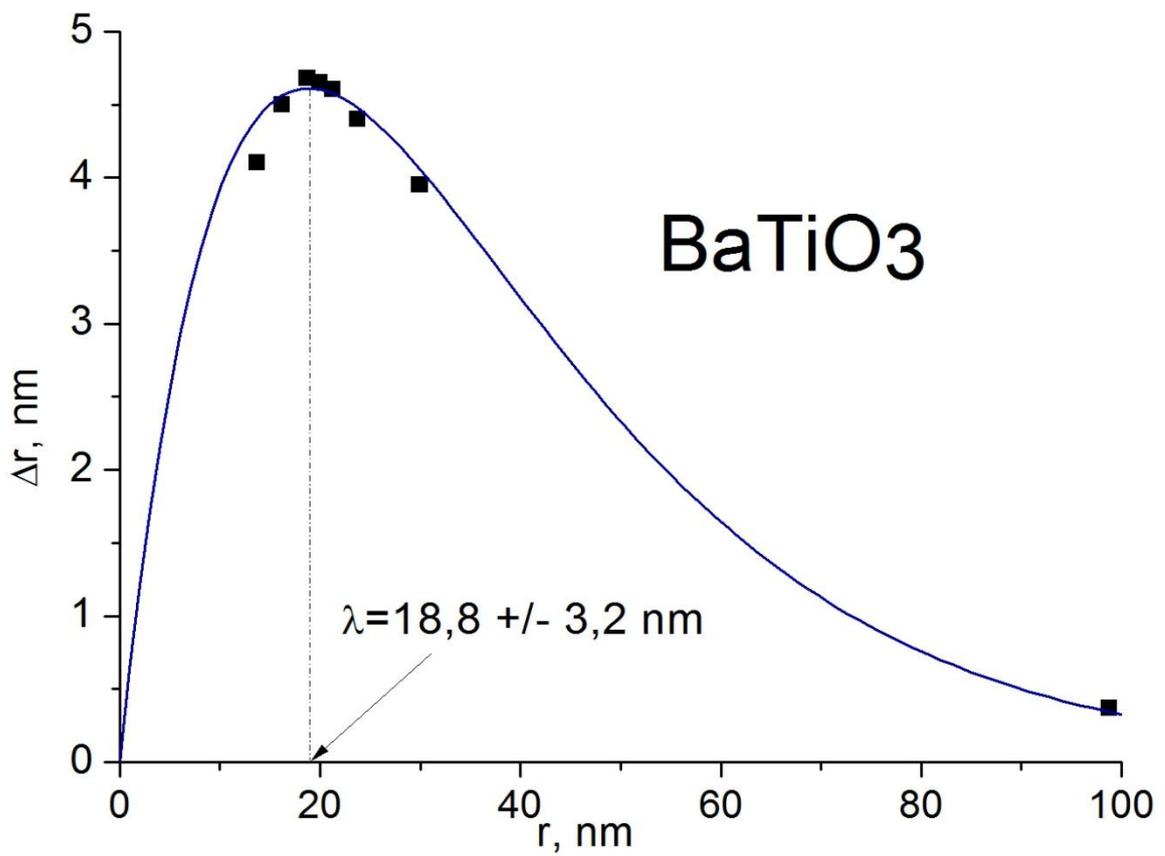
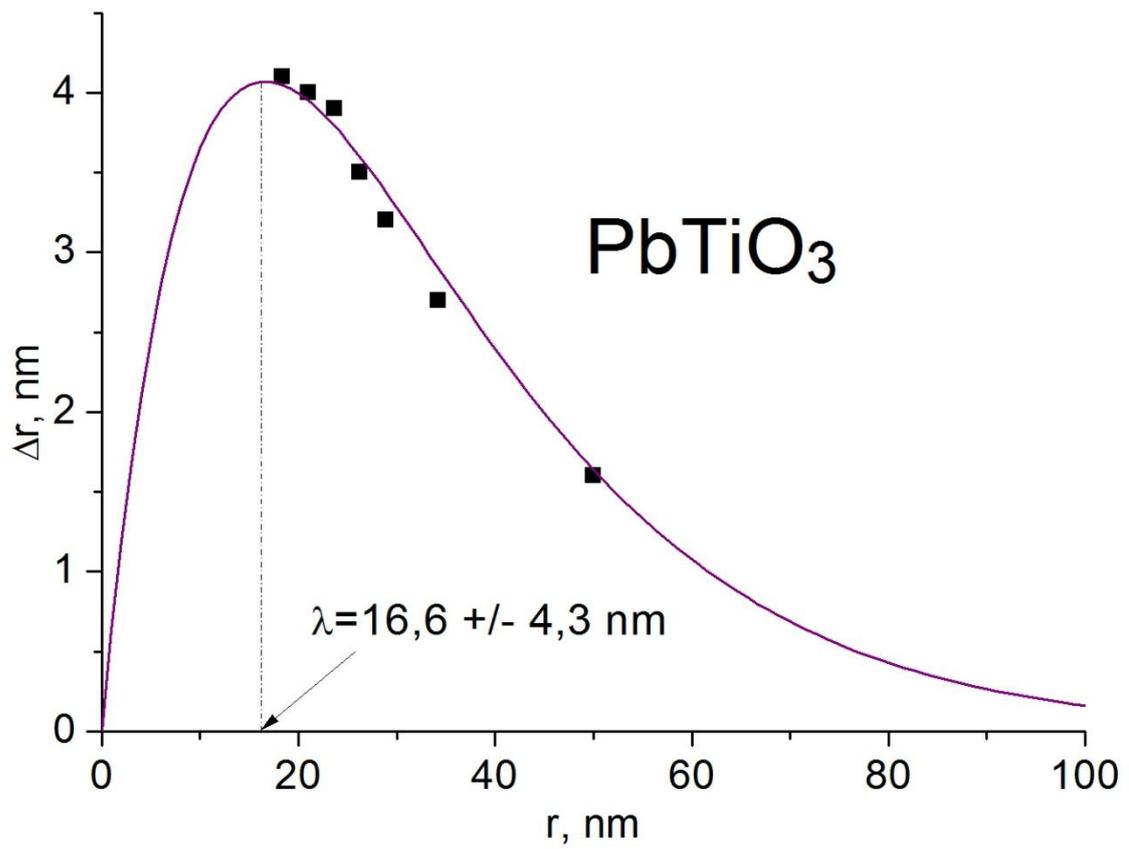


Рис. 30. Зависимость параметра дефектности наночастиц PbTiO₃ и BaTiO₃ от их размера.

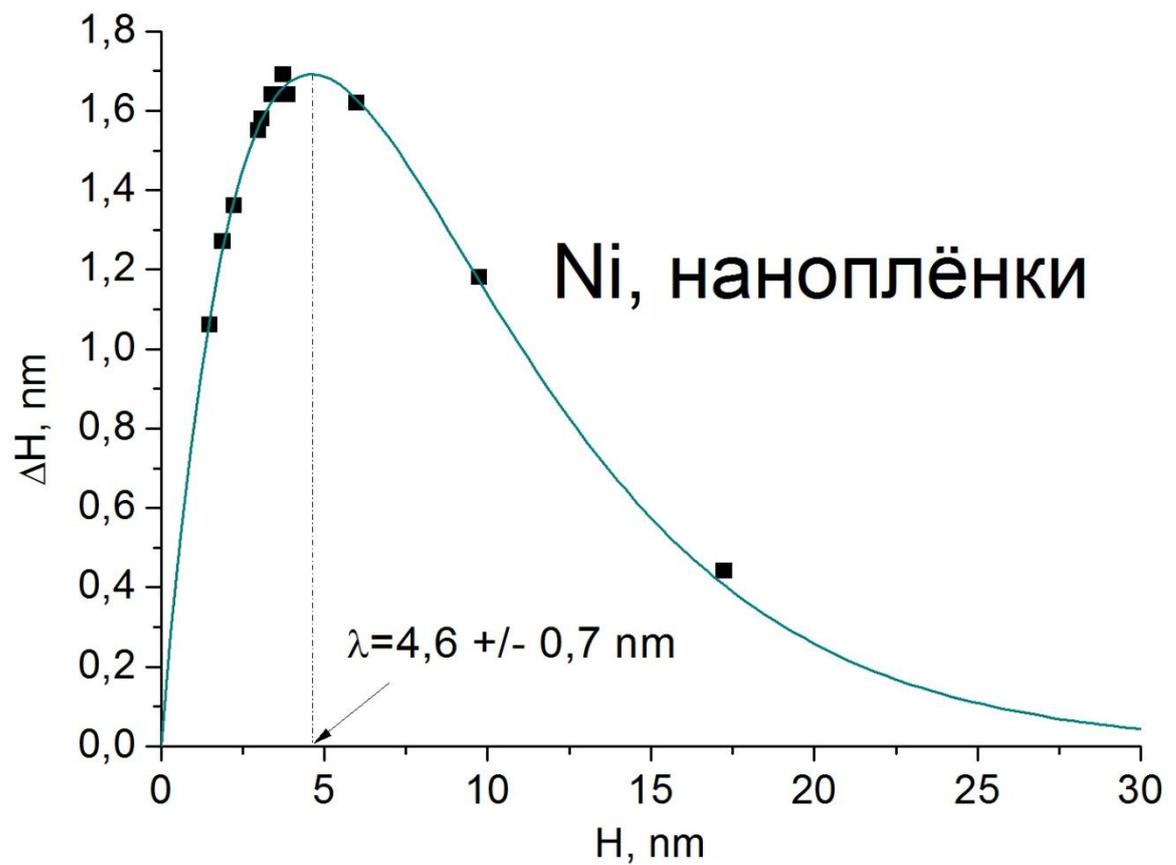
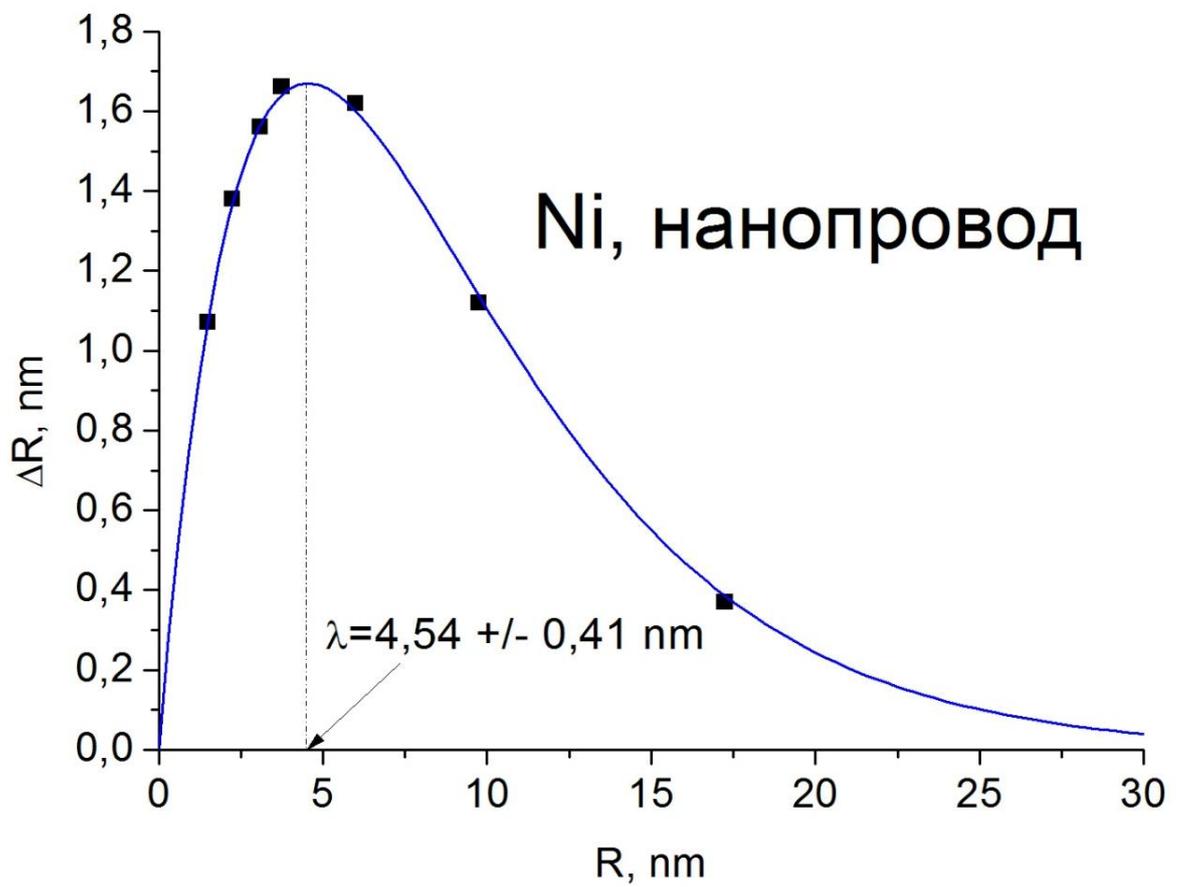


Рис. 31. Зависимость параметра дефектности нанопроводов и наноплѐнок Ni от их размера.

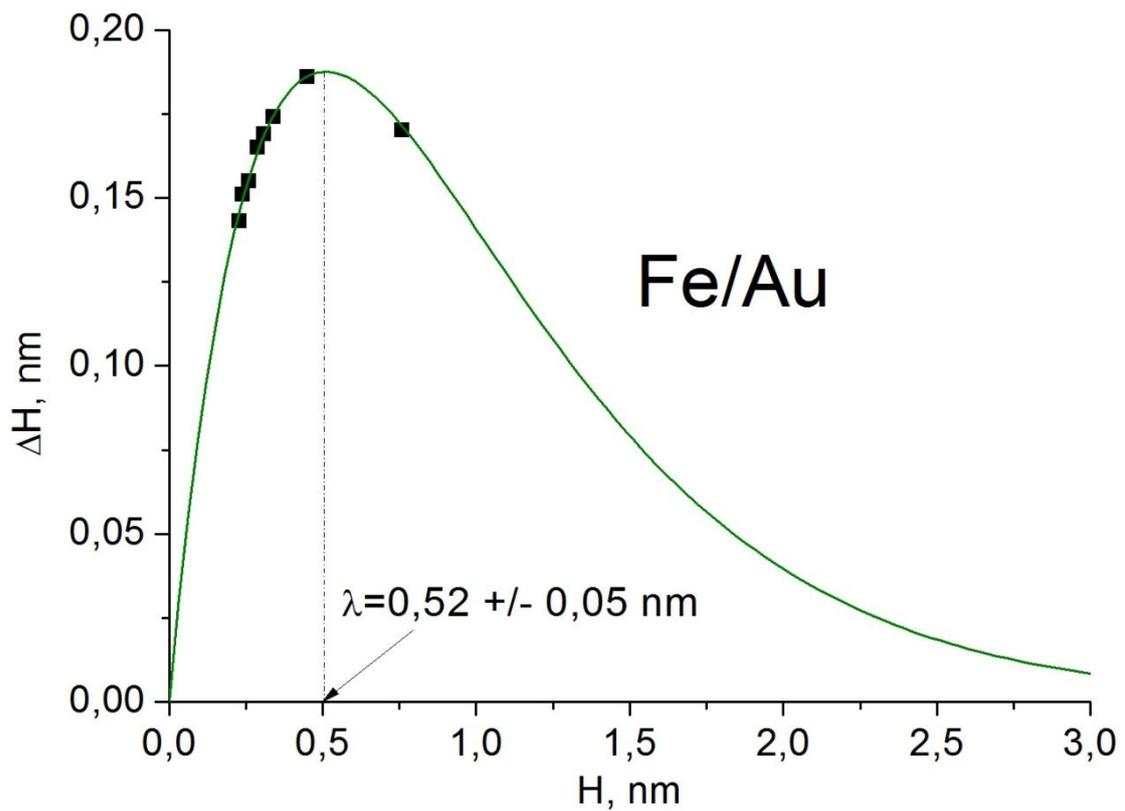
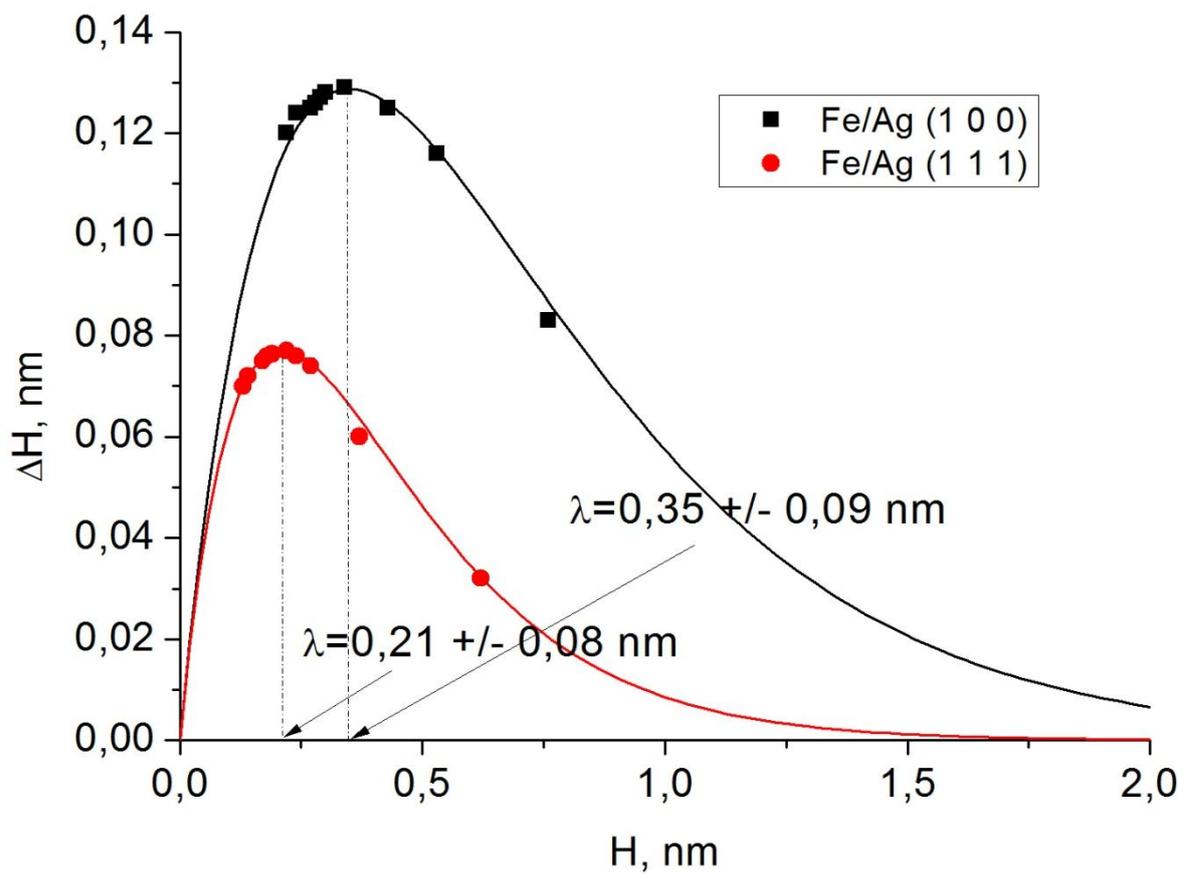


Рис. 32. Зависимость параметра дефектности нанопленок Fe/Ag (1 0 0), Fe/Ag (1 1 1) и Fe/Au от их толщины

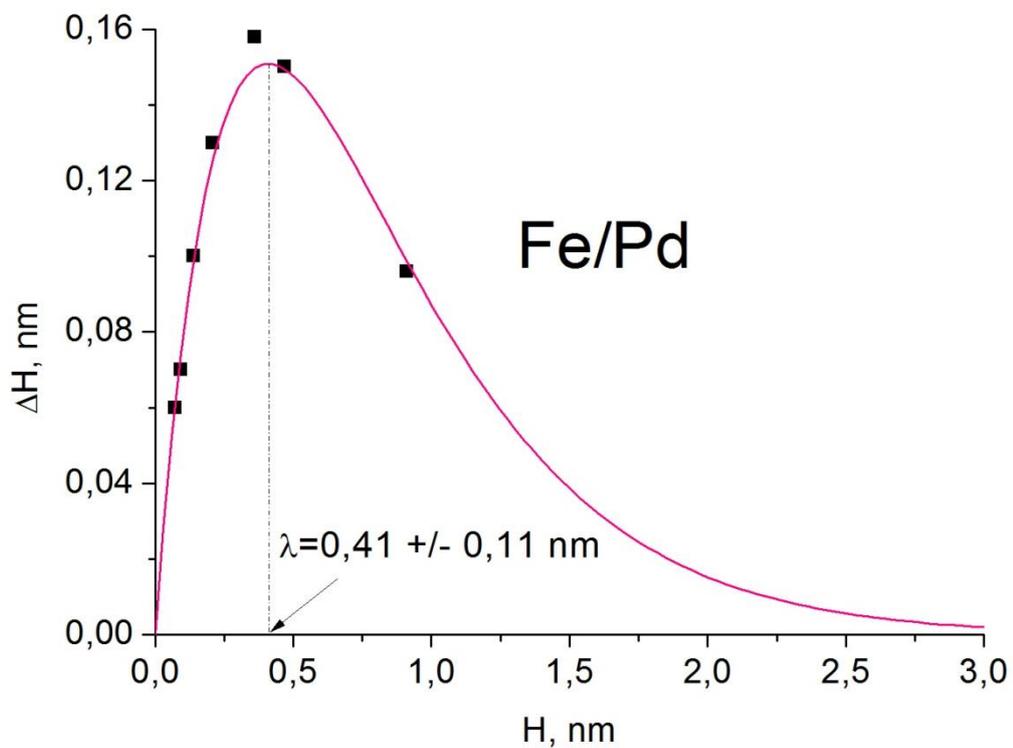


Рис. 33. Зависимость параметра дефектности наноплёнок Fe/Pd от их размера.

Если построить для различных веществ зависимости (5), (7) и (9), нормированные на величину радиуса релаксации, то они совпадут. Это даёт основания предполагать, что механизмы формирования кристаллической структуры всех перечисленных веществ одинаковы.

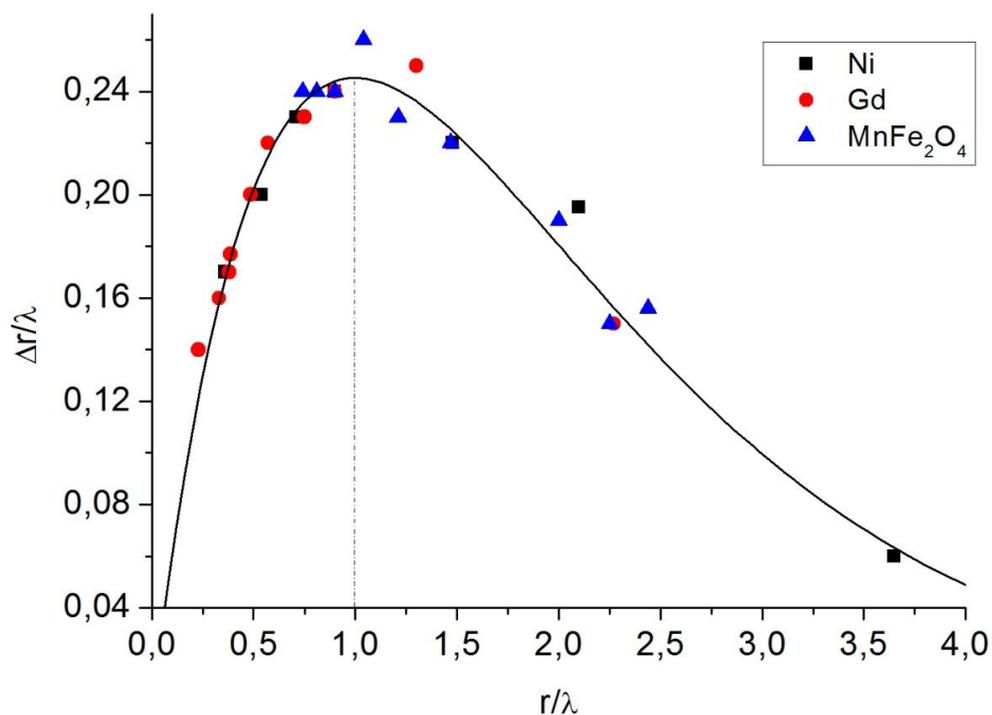


Рис. 34. Зависимость приведённого параметра дефектности наночастиц Ni, Gd и $MnFe_2O_4$ от их размера.

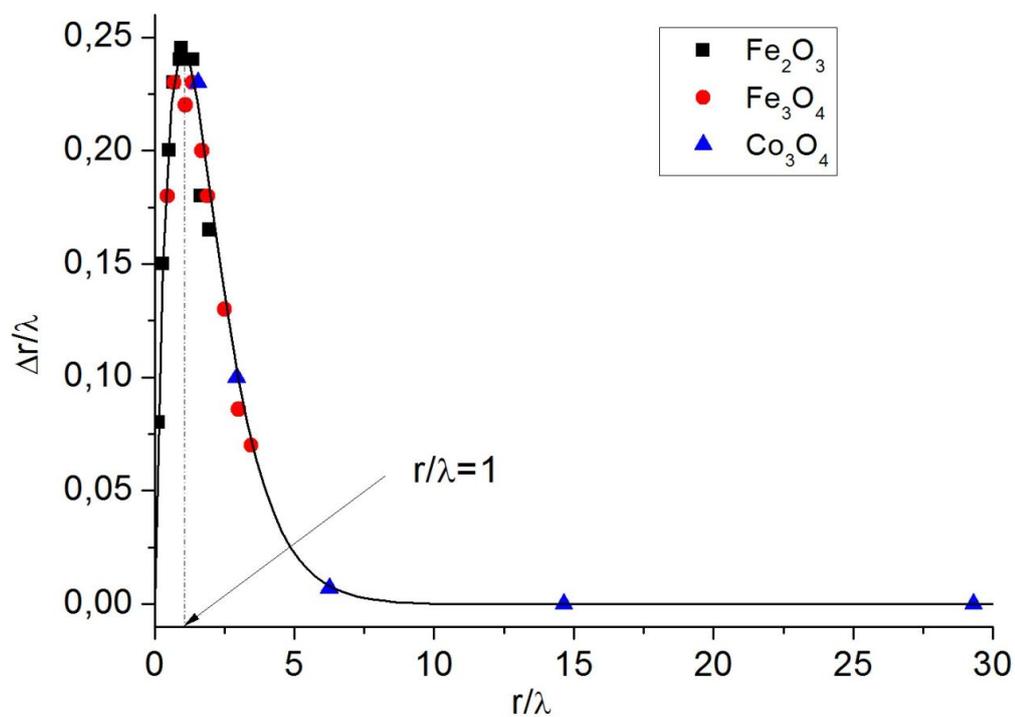


Рис. 35. Зависимость приведённого параметра дефектности наночастиц Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и Co_3O_4 от их размера.

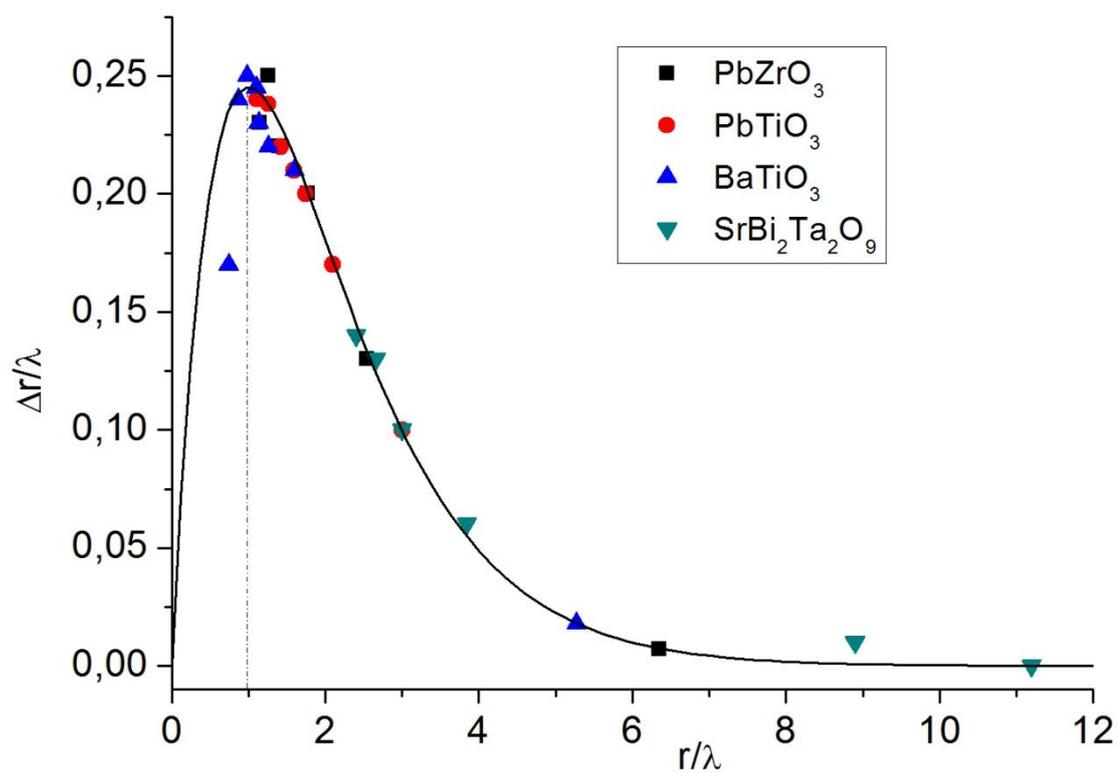


Рис. 36. Зависимость приведённого параметра дефектности наночастиц PbZrO_3 , PbTiO_3 , BaTiO_3 и $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ от их размера.

6. Заключение

Главный результат данной работы - установление взаимосвязи между размером наночастицы и количественной мерой её дефектности, т.е. нарушения регулярной структуры. В роли количественной меры дефектности выступает доля оборванных обменных связей. Также была введена материальная константа для вещества, а именно его релаксационный радиус. Для всех исследованных веществ его величина была рассчитана:

Вещество	Т. Кюри, К	Рад. релаксации λ , нм
Ni (наночастицы)	631	4,19±0,35
Gd	299	5,64±0,92
CoNi	1018	1,96±0,15
CoNi ₃	824,3	3,31±0,26
CoNi ₉	708,3	4,2±0,3
FePt	795	2,63±0,14
Fe ₃ O ₄	863	5,0±0,9
MnFe ₂ O ₄	573	5,00±0,38
Fe ₂ O ₃	948	33,3±5,1
Co ₃ O ₄	40 (темп. Нееля)	1,28±0,17
Ni (нанопровод)	631	4,54±0,41
Ni (плёнка)	631	4,6±0,7
Fe/Ag (1 1 1)	1043	0,21±0,08
Fe/Ag (1 0 0)	1043	0,35±0,09
Fe/Pd (1 0 0)	1043	0,41±0,08
Fe/Au	1043	0,52±0,05
PbTiO ₃	766	16,6±4,3
BaTiO ₃	420	18,8±3,2
SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	593	2,4±0,3
PbZrO ₃	503	4,3±0,5

Своего максимального значения зависимости (5), (7) и (9) достигает при $r = \lambda$ (см. рис. 23 - 32). В связи с этим **релаксационный радиус** можно определить как *радиус такой наночастицы, у которой величина параметра дефектности имеет максимальное значение.*

Результаты данной работы могут найти практическое применение. Как было сказано выше, при помощи зависимости (4) можно определить размер полученных наночастиц (микропараметр) путём измерения их температуры Кюри (макропараметр).

7. Основные результаты и выводы

1. Проведены исследования зависимости температуры Кюри наночастиц от их размера.
2. Показано, что температура Кюри наночастицы может быть использована в качестве меры её дефектности.
3. Установлено, что зависимость $\frac{\Delta T_C}{T_C}(r)$ может быть описана экспоненциальным законом.
4. Введена материальная константа для вещества (радиус релаксации λ).
5. Создана модель, позволяющая при помощи такого макропараметра, как температура Кюри (Нееля), исследовать процесс формирования кристаллической структуры и нарушения регулярной структуры наночастиц.
6. Установлено, что релаксационная модель наночастицы может быть использована также для описания зависимости температуры Кюри сегнетоэлектрических наночастиц от их размера.
7. Для всех вышеупомянутых веществ получены зависимости параметра дефектности наночастицы от её размера.

8. Список литературы

- [1] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит (2005).
- [2] В.И. Николаев, А.М. Шипилин. О тепловом расширении наночастиц. Физика твёрдого тела, том 42, вып. 1 (2000).
- [3] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства. Успехи химии, том 74, вып. 6 (2005).
- [4] В.И. Николаев, А.М. Шипилин. О влиянии обрыва обменных связей на точку Кюри. Физика твёрдого тела, том 45, вып. 6 (2003).
- [5] B. Sadeh, M. Doi, T. Shimizu, M.J. Matsui. Magn. Soc. Jap. **24**, 4 (Pt 2), 511 (2000).
- [6] Jun Wang, Wei Wu, Fan Zhao, and Guo-meng Zhao. Appl. Phys. Lett. **98**, 083107 (2011).
- [7] H. M. Lu, P. Y. Li, Y. N. Huang, X. K. Meng, X. Y. Zhang et al. J. Appl. Phys. 105, 023516 (2009).
- [8] D. Michels, C. E. Krill III, and R. Birringer. J. Magn. Magn. Mater. **250**, 203 (2002).
- [9] Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, and G. C. Hadjipanayis. Phys. Rev. Lett. **67**, 3602 (1991).
- [10] H. M. Lu, Z. H. Cao, C. L. Zhao, P. Y. Li, and X. K. Meng. J. Appl. Phys. 103, 123526 (2008).
- [11] F. Huang, M. T. Kief, G. J. Mankey, and R. F. Willis. Phys. Rev. B **49**, 3962 (1994).
- [12] Lin He, Chinpings Chen, Ning Wang, Wei Zhou, and Lin Guo. J. Appl. Phys. 102, 103911 (2007).
- [13] Chang Q. Sun, Yong Shi, C.M. Li, S.Li, and T.C. Au Yeung. Phys. Rev. **B** 73, 075408 (2006).
- [14] K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada. Phys. Rev. B **37**, 3462 (1988).
- [15] X.Y. Lang and Q. Jiang. Journal of Nanoparticle Research 9:595–603 (2007).
- [16] T. Yu, Z. X. Shen, W. S. Toh, J. M. Xue, and J. Wang. J. Appl. Phys. **94** (2003).
- [17] Z. Q. Qiu, J. Pearson, and S. D. Bader. Phys. Rev. Lett. **70**, 1006 (1993).
- [18] W. Dürr, M. Taborelli, O. Paul, R. Germar, W. Gudat, D. Pescia, and M. Landolt. Phys. Rev. Lett. **62**, 206 (1989).
- [19] C. Liu and S. D. Bader. J. Appl. Phys. **67**, 5758 (1990).