

# ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ И ПОВЕРХНОСТИ НА МАГНЕТИЗМ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И МАГГЕМИТА

*В. Н. Нижифоров<sup>a\*</sup>, А. Н. Игнатенко<sup>b</sup>, В. Ю. Ирхин<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 20 июля 2016 г.

Выполнены исследования по влиянию размера наночастиц магнетита и маггемита на магнитные свойства (магнитный момент, температура Кюри, температура блокировки и т. д.). Для разделения по фракциям использовались магнитная сепарация и центрифугирование водного раствора наночастиц; их размер измерялся методом атомной силовой спектроскопии, динамического рассеяния света и электронной микроскопии. Изменение размера приводит к изменению температуры Кюри и магнитного момента на формульную единицу. Рассмотрены как нативные наночастицы, так и покрытые биорезорбируемым слоем. Проведены расчеты магнитных свойств методом Монте-Карло для классической модели Гейзенберга с различными объемными и поверхностными магнитными моментами.

DOI: 10.7868/S0044451017020146

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Первый из известных человечеству магнитных материалов — магнетит — все еще остается во многом загадочным благодаря сложным взаимодействиям спиновых, орбитальных и зарядовых степеней свободы [1].

Помимо магнетита к магнитным оксидам железа относится маггемит  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который также имеет кристаллическую структуру шпинели. В последнее время также обсуждается существование планарной нанофазы  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2].

В магнетите один ион Fe<sup>3+</sup> занимает тетраэдрическую позицию, а каждый из двух других ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> — октаэдрические позиции. Благодаря катионному и вакансионному упорядочению, маггемит может иметь тетрагональную суперструктуру. Формула магнетита — Fe<sup>3+</sup>[Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup>]O<sub>4</sub>, а маггемита — Fe<sup>3+</sup>[Fe<sub>0.33</sub><sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>. Обычно имеет место непрерывный ряд между (недоокисленным) магнетитом и состоянием, полностью окисленным до маггемита.

Маггемит является очень распространенным минералом на поверхности Земли. Он также обнару-

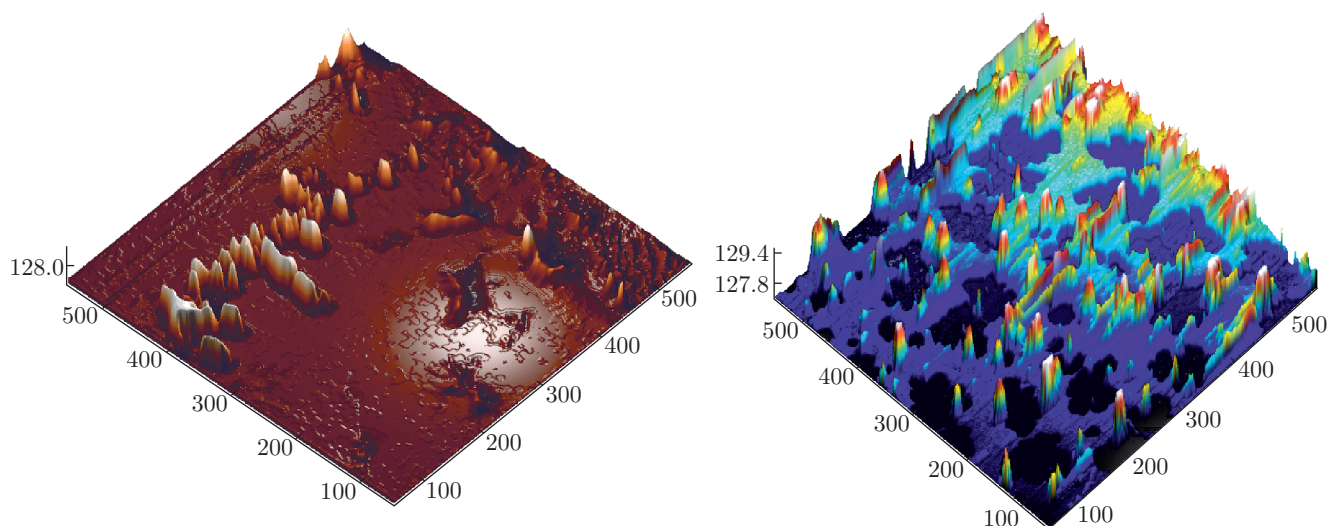
живается в продуктах коррозии и в белках, используется в медицине в качестве агента для доставки лекарств [3], в ядерной магнитно-резонансной томографии [4] и широко применяется как магнитный носитель информации [5].

Маггемит неустойчив: при повышении температуры он теряет свои магнитные свойства и превращается в гематит  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (при нагревании они образуют непрерывный метастабильный магнитный твердый раствор). Температура превращения зависит от предыстории: в слегка окисленных образцах ее значение находится вблизи 300 °С, в то время как в более окисленных — выше 450 °С [6]. На ее величину также влияют размер частиц, содержание воды и стехиометрия [7].

Наночастицы магнетита и маггемита находят широкое применение в системах записи и хранения информации, биологических исследованиях и тестовых медицинских разработках (гипертермии).

Исследование наномагнетита в магнитной гипертермии обусловлено его эффективностью при низких частотах (менее 1 МГц) [8], поскольку реализуется неелевский механизм переброса легкая ось — трудная ось [4]. Создание магнитных наночастиц с температурой Кюри в интервале 45–70 °С позволяет добиться саморегулирующегося нагрева опухолевых тканей в переменном магнитном поле [1, 9]. Эти на-

\* E-mail: pppnvn@yandex.ru



**Рис. 1.** Результаты АСМ-исследования (контактная мода, Nano Wizard 3) наночастиц магнетита различных фракций с разными средними размерами наночастиц (средние размеры для картин слева и справа различны). Для разделения наночастиц на фракции с разными размерами (в интервале от 4 до 22 нм) использованы магнитная сепарация и центрифугирование

наночастицы очень привлекательны из-за низкой токсичности и хороших магнитных свойств.

Малые размеры наночастиц сильно влияют на многие характеристики обсуждаемых материалов: например, магнитная анизотропия может быть заметно больше, чем у массивного образца, а намагниченность насыщения, наоборот, меньше. Температуры Кюри для наночастиц с размерами порядка несколько нанометров могут на сотни градусов отличаться от  $T_C$  для массивных образцов [10]. Мы приведем результаты исследований магнитных свойств для наночастиц оксидов железа и представим соответствующее теоретическое обсуждение.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

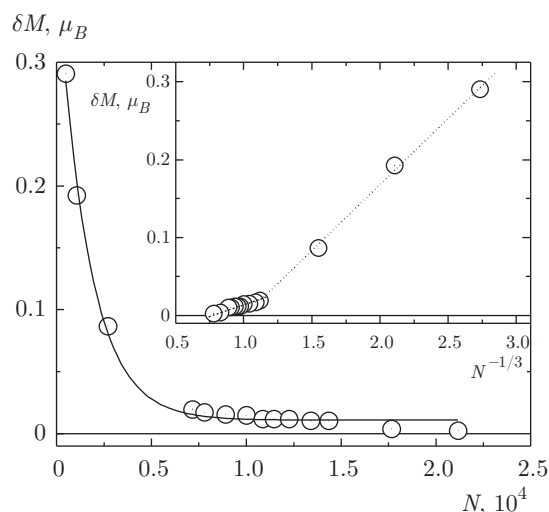
Мы исследовали как нативные, так и пассивированные декстраном наночастицы магнетита и наночастицы магнетита, синтезированные по методу со-осаждения [11] и пиролиза аэрозолей [12]. В водной основе наночастицы магнетита были получены методом золь-гель.

Размер наночастиц контролировался методами динамического рассеяния света (ДРС), рентгеновской дифракции (ТЕМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СТМ). Используя магнитную сепарацию, центрифугирование [13] удалось разделить наночастицы на фракции с разными размерами в интервале от 4 до 22 нм.

На рис. 1 показаны результаты АСМ-исследования двух фракций наночастиц магнетита с разными средними размерами.

Нативные магнитные наночастицы достаточно быстро (за 20–60 мин) агрегируют после синтеза, поэтому их покрывали пассивирующим покрытием — декстраном, стеклом, полимерами. По-видимому, их свойства могут определяться как центральной частью — ядром (кором), который на электронной микроскопии дает четкие рефлексы, так и оболочкой — приповерхностной областью порядка нескольких нанометров, дающей «галло» на электронной микроскопии. Это позволяет использовать модель ядро-оболочка (core-shell). У ядра и оболочки может быть разная магнитно-кристаллическая анизотропия ( $K_v$  и  $K_s$ ), другой магнитный момент, приходящийся на одну формульную единицу, иное значение параметра решетки, что существенно влияет на картину распределения магнитных моментов.

По-видимому, структура «ядро-оболочка» формируется у всех наночастиц с размерами порядка нескольких нанометров, независимо от того, одеты они пассивирующим покрытием или нет. Нарушенный поверхностный слой магнитной наночастицы по своей природе может быть близок к аморфизованному магнетиту [14]. Кроме того, в наночастицах магнетита размером несколько нанометров параметр кубической решетки может отличаться от такого параметра для массивных образцов, что также имеет аналогию с аморфными материалами [14].



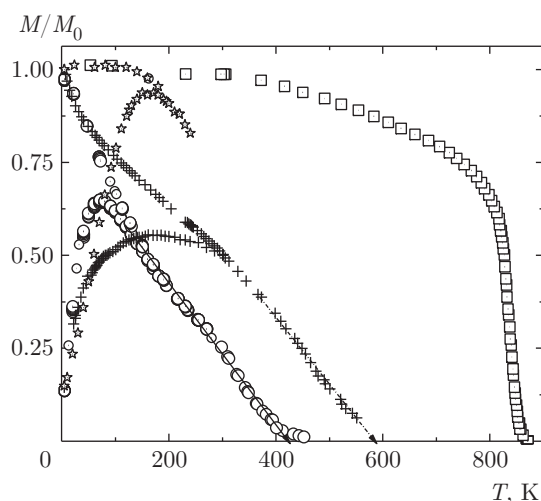
**Рис. 2.** Отклонение удельного (в расчете на одну формульную единицу) магнитного момента наночастиц магнетита в декстрановой оболочке диаметра 4–22 нм от значения, соответствующего объемному образцу, определенное из формулы Ланжевена,  $T = 300$  К, измерение проводилось в полях до 0.5 Тл

Вид и сорт покрытия может влиять на ряд физических свойств наночастиц, в частности, на их магнитные свойства.

Точки Кюри образцов определялись из зависимости СКВИД-намагниченности от температуры в малых магнитных полях (20 мТл). Получены вторые производные тепловых зависимостей намагниченности насыщения  $J_s(T)$ . Термомагнитные кривые  $J_s(T)$  были измерены магнитометром по методу баланса Кюри в магнитном поле 7 Тл в области температур 20–500 °С. Все образцы имеют суперпарамагнитные зависимости намагниченности от магнитного поля без гистерезиса.

Из анализа кривых намагничивания  $M(H)$  раствора суперпарамагнитных наночастиц с помощью формулы Ланжевена можно рассчитать магнитный момент, приходящийся на одну наночастицу. Зависимость магнитного момента, приходящегося на одну формульную единицу, для наночастиц магнетита в декстрановой оболочке имеет убывающий характер с ростом числа формульных единиц  $N$  (рис. 2).

Линейная зависимость  $\Delta M(N^{-1/3})$  (см. вставку на рис. 2) укладывается в феноменологическую формулу Вайцзеккера, которая может быть использована по аналогии с ядерной физикой [15] (см. обсуждение численных результатов в разд. 3). Наличие двух линейных участков может свидетельствовать об изменении характера покрытия наночастиц (например, его магнитных свойств, толщины и т. д.)



**Рис. 3.** Температурная зависимость относительной ZFC/FC-намагниченности для объемных образцов магнетита ( $M_0 = 2.1$  А·м<sup>2</sup>/кг, квадраты) и для покрытых декстраном наночастиц магнетита размером 10 нм ( $M_0 = 0.86$  А·м<sup>2</sup>/кг, звездочки), размером 6 нм ( $M_0 = 0.83$  А·м<sup>2</sup>/кг, крестики) и менее 6 нм ( $M_0 = 0.76$  А·м<sup>2</sup>/кг, кружки). Эксперимент выполнен на СКВИД-магнитометре;  $B = 2.27$  мТл

при переходе к сверхмалым размерам около 4 нм.

Наночастицы магнетита в полимерной матрице имеют более сложную зависимость магнитного момента от диаметра наночастиц [15]. Таким образом, магнитный момент ядра наночастицы взаимодействует с магнитным моментом оболочки, находящейся под «шубой» пассивирующего (биосовместимого) покрытия наночастиц, который, в свою очередь, зависит от типа и вида «шубы».

Взаимодействие двух магнитных систем ядра и оболочки, как и двух подрешеток в ферримагнетике, может привести к экспериментально наблюдаемым эффектам.

1) Убывающая, близкая к  $T^{3/2}$  или линейная зависимость намагниченности в широком температурном интервале 77–350 К (см. рис. 3), переходящая в закон Смита [16], которая резко отличается от зависимости  $M(T)$  для массивного магнетита.

2) Зависящая от размера наночастиц температура Кюри (см. рис. 4). Температурные зависимости магнитного момента наночастиц как для магнетита, так и для маггемита (см. рис. 3, 5) дают значения  $T_C$ , существенно меньшие, чем для массивных образцов (масса монокристаллов порядка 1 г). Отметим, что при замещении ионов  $Fe^{3+}$  в магнетите на ионы гадолиния с большими магнитными моментами данная зависимость  $T_C$  существенно ослабевает (рис. 4).

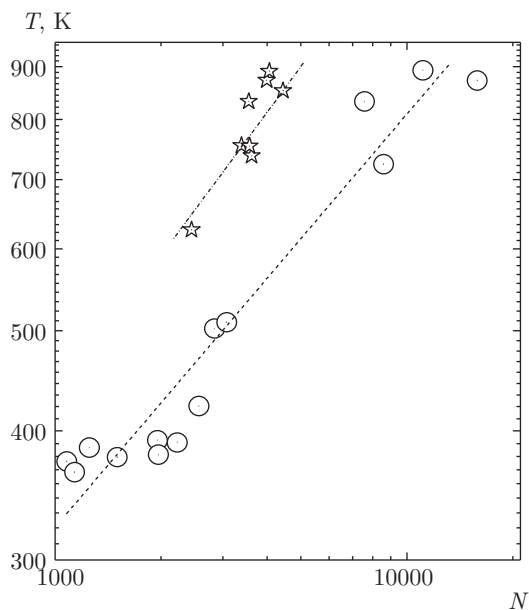


Рис. 4. Зависимость температуры Кюри от размера в двойном логарифмическом масштабе для наночастиц магнетита (кружки) и наночастиц с замещением 10 % ионов  $Fe^{3+}$  на ионы  $Gd^{3+}$  (звездочки),  $N$  — число формульных единиц в наночастице

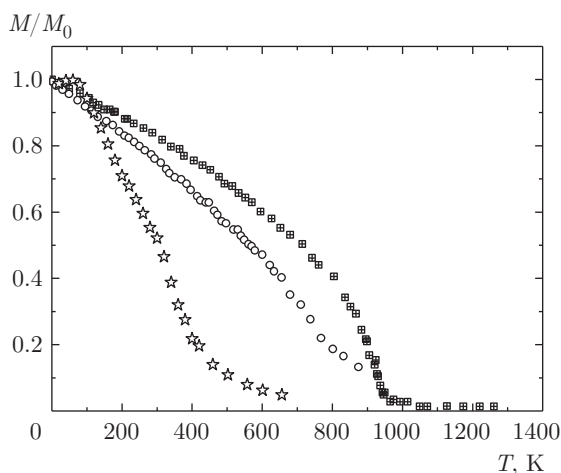


Рис. 5. Температурные зависимости магнитного момента исследуемых наночастиц магнетита размером 4 нм (звездочки)  $M_0 = 2.5 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ; приводятся также данные по объемному маггемиту (квадраты) и наночастицам магнетита (кружки) из работы [17] в относительных единицах

3) Зависимость температуры блокировки от типа покрытия и процесса приготовления наночастиц (прилагалось ли магнитное поле во время пассивации и высушивания наночастиц или нет, см. рис. 6). В [15] собраны данные по температуре блокировки для наночастиц магнетита размерами 10 нм с раз-

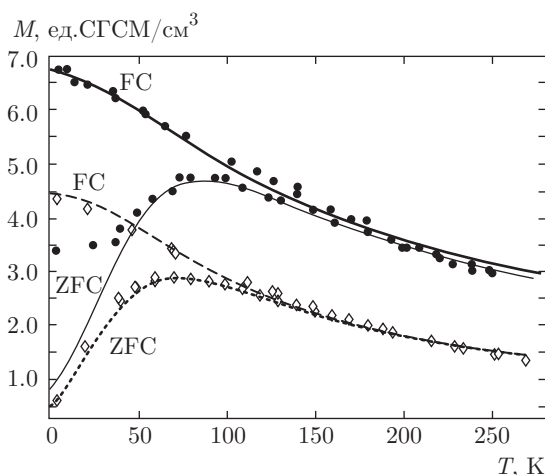


Рис. 6. Кривые зависимости магнитного момента от поля ZFC/FC для наночастиц магнетита в поливиниловых пленках, высушенных в магнитном поле (ромбы) и без поля (кружки). Эксперимент выполнен на СКВИД-магнитометре;  $H = 24 \text{ Э}$ ,  $m_{Fe_3O_4} = 45 \text{ мг}$

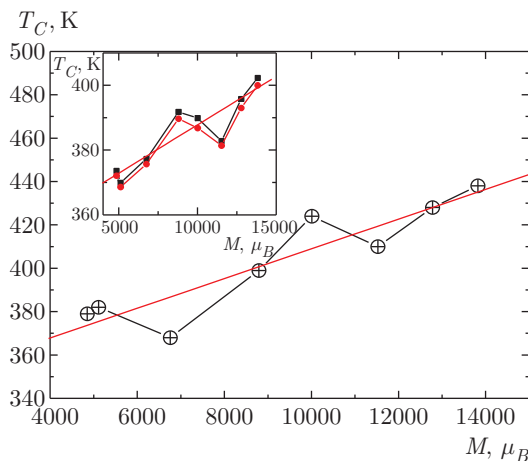


Рис. 7. Зависимость температуры Кюри от момента наночастицы магнетита, определенного по формуле Ланжевена из измерений намагниченности в слабых приложенных магнитных полях (20 мТл, вставка) и в сильных полях (7 Тл). Эксперимент выполнен на СКВИД-магнитометре и магнитометре баланса;  $T_{balance}(K) = 340 + 0.007M(\mu_B)$ ,  $T_{SQUID}(K) = 358 + 0.003M(\mu_B)$

личным покрытием, полученные на СКВИД-магнитометре.

Сравнение кривых падения температуры Кюри с уменьшением размера, проведенное в слабых ( $H \sim 20 \text{ мТл}$ ) и сильных ( $H \sim 7 \text{ Тл}$ ) полях (рис. 7), показывает их качественное подобие, однако эффект размера более выражен при экспериментах в сильных полях, что может быть обусловлено различием

магнитно-полевых зависимостей для ядра и оболочки.

Для исследованных наночастиц маггемита с  $T_C = 545$  К (с погрешностью 10 К), что значительно меньше, чем для объемного маггемита —  $T_C = 918$  К [18]. Зависимость  $M(T)$  при низких температурах близка к линейной, а при температурах выше 250 К переходит в степенную. При этом не отмечается резкого перехода ферромагнетик–парамагнетик в точке Кюри, типичного для объемных образцов. Мы обнаружили существенное различие магнитных свойств маггемита в виде наночастиц и объемного материала. Этот эффект обусловлен, по-видимому, конкуренцией сверхобменных взаимодействий между ионами  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических кристаллографических позициях в условиях сверхмалых размеров — порядка нескольких атомных слоев, что подтверждается расчетами методом Монте-Карло [17].

### 3. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения теоретических выводов и оценок мы провели расчеты методом Монте-Карло. При рассмотрении магнетизма наночастиц могут быть использованы модели с измененными на поверхности моментами, значениями обменных интегралов и констант магнитной анизотропии [19]. Чтобы детально исследовать зависимость магнитных свойств от размера частиц магнетита (по которому у нас имеются более подробные экспериментальные данные), мы использовали упрощенную модель сферических наночастиц, в которой атомы в поверхностном слое (шубе) и в объеме неэквивалентны: отношение их магнитных моментов  $s$  может быть как больше, так и меньше единицы. Рассматривался гамильтониан классической изотропной модели Гейзенберга:

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j,$$

где  $i, j$  обозначают ближайших соседей сферической наночастицы,  $\mathbf{S}_i$  — магнитные моменты атомов. Тем самым мы пренебрегаем деталями формирования магнитного момента в элементарной ячейке магнетита. Магнитные моменты атомов ядра (кора) наночастицы нормированы на единицу,  $|\mathbf{S}_i| = 1$ , тогда как для атомов поверхности  $|\mathbf{S}_i| = s$ , где  $s$  может отличаться от единицы (возможное отличие обменных параметров внутри объема и на поверхности может быть учтено переопределением величины  $s$ ).

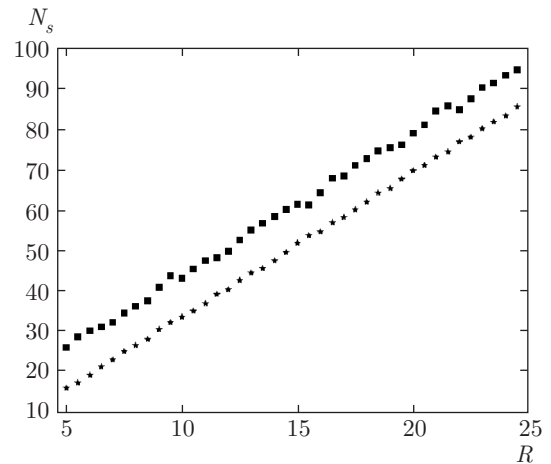


Рис. 8. Зависимость числа поверхностных атомов  $N_s$  от радиуса сферической наночастицы, определенная простым неравенством  $|\mathbf{r}_i| < R$  (квадраты) и неравенством со случайной величиной (звездочки)

Сферическая наночастица радиуса  $R$  могла бы быть определена неравенством  $|\mathbf{r}_i| < R$ , где  $\mathbf{r}_i$  — узлы простой кубической решетки. Соответственно, одноатомный поверхностный слой определялся бы неравенством  $R - a < |\mathbf{r}_i| < R$ , где  $a$  — постоянная решетки. Однако это определение приводит к сильным «геометрическим» осцилляциям числа поверхностных атомов  $N_s$  (см. рис. 8), затрудняющим последующую интерпретацию результатов Монте-Карло. Чтобы уменьшить флуктуации  $N_s$ , мы модифицировали это определение, заменив в нем  $R \rightarrow R + x$ , где  $x$  — нормально распределенная случайная величина с нулевым средним значением и стандартным отклонением  $\sigma = 0.2$ . На рис. 8 видно, что случайность приводит к сглаживанию зависимости  $N_s$  от радиуса наночастицы.

Для проведения моделирования был реализован алгоритм теплового резервуара (heat bath) [20] на основе библиотеки ALPS [21]. Соответствующие результаты по зависимости полного магнитного момента и температуры Кюри наночастицы от числа атомов  $N$  приведены на рис. 9, 10 для различных значений параметра  $s$ .

На рис. 9 видно, что в случае одинаковых атомов на поверхности и в объеме ( $s = 1$ ) эффекты конечного размера сами по себе не могут дать заметную зависимость магнитного момента от  $N$  при  $N > 1000$ . При  $s$ , отличном от единицы, магнитный момент убывает ( $s > 1$ ) или растет ( $s < 1$ ) с увеличением  $N$ . В последнем случае зависимость  $\mu(N)$  согласуется с рис. 2, причем рассчитанные зависимости магнитного момента качественно согласуются

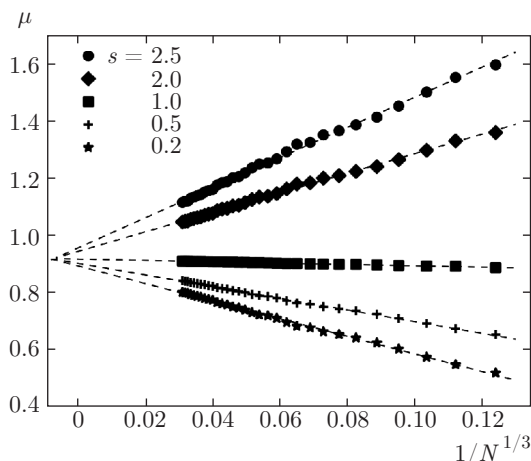


Рис. 9. Зависимость полного магнитного момента наночастицы, нормированного на одну формульную единицу, от  $1/N^{1/3}$  ( $N$  — число формульных единиц) для сферических частиц с различными моментами на поверхности (значениями  $s$ ) и температуры  $T = 0.3J$ . Штриховые линии показывают линейную подгонку  $\mu(N) \approx a + b/N^{1/3}$

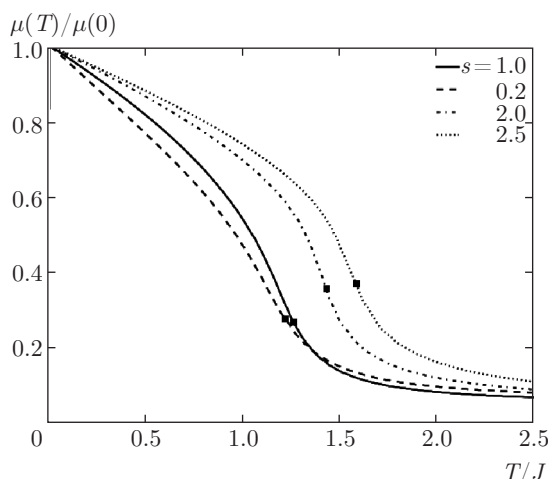


Рис. 11. Типичные температурные зависимости магнитного момента наночастицы, содержащие  $N = 515$  формульных единиц с различными моментами на поверхности (значениями  $s$ )

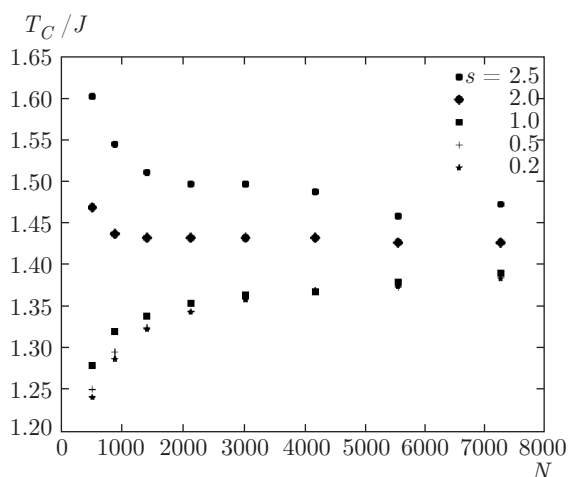


Рис. 10. Зависимость температуры Кюри от числа атомов в сферической частице при различных значениях  $s$

с предсказаниями модели Вайцзеккера (зависимость  $\mu(N) = a + b/N^{1/3}$ ) [15].

Температура Кюри нашей конечной системы (см. рис. 10) определялась как температура, при которой флуктуации магнитного момента наиболее сильны. В качестве меры этих флуктуаций мы использовали восприимчивость  $\langle \mu^2 \rangle - \langle |\mu| \rangle^2$ , где  $\mu$  — полный магнитный момент. Зависимость температуры Кюри от  $N$  может быть достаточно сильной:  $T_C$  растет при  $s \leq 1$  и убывает при  $s > 1$  с ростом  $N$ . Зависимость  $T_C$  от  $N$  оказывается более сильной, чем зависимость магнитного момента.

Несколько необычно, что при  $s > 1$  зависимость температуры Кюри от  $N$  оказывается немонотонной. Эта немонотонная зависимость может быть результатом конкуренции следующих двух факторов: поверхностные атомы имеют меньшее число ближайших соседей, что способствует магнитному разупорядочению, но при этом их магнитный момент больше, что благоприятствует магнитному порядку. Несмотря на то, что максимальное  $N$ , достигнутое в вычислениях, меньше, чем число формульных единиц в реальных наночастицах, мы имеем качественное согласие между результатами моделирования и эксперимента.

Наличие антипараллельных подрешеток в магнитной структуре магнетита усложняет температурное поведение намагниченности, приводя к ее немонотонности [1]. Это затрудняет теоретический анализ. Однако о температуре Кюри можно судить с помощью экстраполяции из спин-волновой области.

Как показано на рис. 11, при низких температурах зависимость магнитного момента линейна, как и для классической бесконечной системы (в квантовом случае это поведение изменяется, но не сводится к обычному закону Блоха  $T^{3/2}$  [22, 23]); тем не менее, коэффициент, характеризующий эту линейную зависимость, значительно меняется с  $s$ . Для конечных систем температурная зависимость магнитного момента также изменяется из-за сниженного среднего числа ближайших соседей на границе [22] и эффектов поверхностной анизотропии [24, 25].

Заметим, что температурное поведение магнитного момента наночастиц может быть существенно иным, чем в спин-волновой теории (СВТ). Например, реальная температура Кюри может быть значительно ниже, чем в СВТ. Это напоминает ситуацию в бесконечных слоистых магнетиках, где самосогласованная спин-волновая теория (ССВТ) предсказывает понижение  $T_C$  на 30–50% относительно значения в СВТ [26, 27]. В то же время ССВТ переоценивает  $T_C$  по сравнению с результатами моделирования Монте-Карло (см., например, рис. 5 в работе [28]). Дальнейшее понижение  $T_C$  может быть получено в теоретико-полевых подходах, особенно эффективных в случае низких  $T_C$  [27].

Таким образом, расчеты методом Монте-Карло показывают, что существенное понижение температуры Кюри ферромагнитных наночастиц происходит при размере порядка 1000 формульных единиц. Кроме того, существенное влияние на  $T_C$  оказывает покрытие поверхности частицы (рис. 10).

Магнитные свойства наночастиц маггемита были численно исследованы в работе [17] методом Монте-Карло на основе трехмерной классической модели Гейзенберга с анизотропией. Была более конкретно смоделирована структура шпинели со свободными граничными условиями для того, чтобы учесть влияние поверхности на характеристики наночастицы диаметром около 3 нм. Результаты показывают значительное снижение температуры Кюри наночастиц по сравнению с данными, полученными для объемного маггемита, — от 1000 до примерно 800 К, в качественном согласии с нашими результатами по температурному ходу намагниченности.

#### 4. ВЫВОДЫ

Методом сепарации при систематическом контроле размеров наночастиц получены фракции их водных растворов. Это позволило исследовать влияние размеров наночастиц магнетита и маггемита на магнитные свойства, поскольку все исследованные фракции синтезированы в рамках единого метода.

Получены как экспериментальные, так и теоретические (вычисленные методом Монте-Карло) температурные зависимости магнитных характеристик наночастиц магнетита различных размеров и проведено сравнение с массивным образцом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Магнетизм наночастиц магнетита определяется не только размером, но и спиновыми состояниями поверхности наночастиц, зависящими от покрытия, причем возможна как растущая, так и убывающая

зависимость удельного (приходящегося на формульную единицу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) магнитного момента от числа магнитных атомов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО (тема «Электрон»; № 01201463326).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Белов, УФН **163**, 53 (1993).
2. M. Gich, I. Fina, A. Morelli, F. Sanchez, M. Alexe, J. Gazquez, J. Fontcuberta, and A. Roig, Adv. Mater. **26**, 4645 (2014).
3. H. Skaat and S. Margel, Biochem. Biophys. Res. Commun. **386**, 645 (2009).
4. V. N. Nikiforov and E. Yu. Filinova, in: *Magnetic Nanoparticles*, Wiley-VCH Verlag GmbH (2009).
5. F. Jorgensen, *The Complete Handbook of Magnetic Recording*, McGraw-Hill, New York (1996).
6. C. M. Keefer and P. N. Shive, Earth Planet. Sci. Lett. **51**, 199 (1980).
7. O. Ozdemir, Phys. Earth Planet. Inter. **65**, 125 (1990).
8. В. Н. Никифоров, Известия ВУЗов. Сер. Физика **9**, 60 (2007).
9. I. Brezovich, W. J. Atkinson, and D. P. Chakraborty, Med. Phys. **11**, 145 (1984).
10. V. N. Nikiforov, Yu. A. Koksharov, S. N. Polyakov, A. P. Malakho, A. V. Volkov, M. A. Moskvina, G. B. Khomutov, and V. Yu. Irkhin, J. Alloys Comp. **569**, 58 (2013).
11. Т. Н. Брусенцова, В. Д. Кузнецов, В. Н. Никифоров, Медицинская физика **3**(27), 58 (2005).
12. A. E. Chekanova, T. Sorkina, V. N. Nikiforov, A. L. Dubov, G. A. Davydova, I. I. Selezneva, E. A. Goodilin, L. A. Trusov, V. V. Korolev, I. M. Aref'ev, I. V. Perminova, and Y. D. Tretyakov, Mendeleev Comm. **19**, 1 (2009).
13. I. V. Beketov, A. P. Safronov, A. I. Medvedev, J. Alonso, G. V. Kurlyandskaya, and S. M. Bhagat, AIP Adv. **2**, 022154 (2012).
14. H. Pascard and F. Studer, J. de Phys. IV 7 [C1], 211 (1997).
15. V. N. Nikiforov et al., arXiv:1206.6985v1.

16. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
17. J. Restrepo, Y. Labaye, and J. M. Greneche, *Rev. de la Soc. Colomb. de Física* **38**, 1559 (2006).
18. X. M. Liu, J. Shaw, J. Z. Jiang, J. Bloemendal, P. Hesse, T. Rolph, and X. G. Mao, *China Earth Sci.* **53**, 1153 (2010).
19. J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, and J. Mejia-Lopez, *J. Appl. Phys.* **103**, 113906 (2008).
20. D. Loison, C. L. Qin, K. D. Schotte, and X. F. Jin, *Eur. Phys. J. B* **41**, 395 (2004).
21. B. Bauer et al. (ALPS collaboration), *J. Stat. Mech.* **P05001**, 1742 (2011).
22. P. V. Hendriksen, S. Linderoth, and P. A. Lindgard, *Phys. Rev. B* **48**, 7259 (1993).
23. R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mat.* **200**, 359 (1999).
24. K. N. Trohidou, *Monte Carlo Studies of Surface and Interface Effects in Magnetic Nanoparticles*, ch. in: *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, ed. by D. Fiorani, Springer (2005).
25. V. S. Leite and W. Figueiredo, *Braz. J. Phys.* **36**, 652 (2006).
26. В. Ю. Ирхин, А. А. Катанин, М. И. Кацнельсон, *ФММ* **79**(1), 65 (1995).
27. А. А. Катанин, В. Ю. Ирхин, *УФН* **177**, 639 (2007).
28. А. Н. Игнатенко, А. А. Катанин, В. Ю. Ирхин, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 234 (2013).