

05,18

Магнитные нанокompозиты оксид графена/магнетит + кобальтовый феррит ($\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$) для магнитной гипертермии

© А.С. Камзин¹, I.M. Obaidat², В.С. Козлов³, Е.В. Воронина⁴, V. Narayanaswamy⁵, I.A. Al-Omari⁶

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Department of Physics, United Arab Emirates University, Al-Ain 15551, UAE

³ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт физики Казанского федерального университета, Казань, Россия

⁵ Department of Geology, United Arab Emirates University, Al-Ain 15551, UAE

⁶ Department of Physics, Sultan Qaboos University, P.O. Box 36, Muscat PC 123, Sultanate of Oman

E-mail: ASKAM@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2021 г.

Принята к публикации 8 марта 2021 г.

Исследованы новые магнитные нанокompозиты (МНК) оксид графена (GrO)/магнетит (Fe_3O_4) + кобальтовый феррит (CoFe_2O_4) различных концентраций синтезированные механохимическим методом, представляющим собой процесс механического измельчения в шаровой мельнице в водной среде оксида графена и предварительно синтезированных порошков магнетита и феррита кобальта. Были получены и исследованы МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ полученные помолком с различным содержанием компонент в весовых процентах, а именно: 50/40 + 10; 50/25 + 25; 50/10 + 40 и 50/00 + 50). Синтезированные МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ исследованы методом дифракции рентгеновских лучей, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, магнитометра с вибрирующим образцом и мёссбауэровской спектроскопией. Мёссбауэровскими исследованиями установлен фазовый состав, магнитное состояние и структура синтезированных МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$, что является важным для создания высокоэффективных материалов для разнообразных применений. Гетерогенность полученных МНК открывает перспективы для биомедицинских применений.

Ключевые слова: нанокompозиты графен/ферриты; композиты оксид графена/магнетит + кобальтовый феррит; механохимический метод; мёссбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51040.039

1. Введение

Магнитные наночастицы (МНЧ) обладают интересными свойствами, зависящими от размера и материала, и вызывают большой интерес для различных применений (см. например [1,2] и ссылки в этих работах), в том числе и для биомедицины [3,4]. Особое внимание уделяется исследованиям МНЧ магнетита (Fe_3O_4), что обусловлено с его биологической совместимостью. Однако, применимость НЧ Fe_3O_4 в биомедицине ограничивается его токсичностью из-за присутствия ионов Fe^{2+} [5]. НЧ феррита-шпинели CoFe_2O_4 по сравнению с магнетитом менее токсичны и рассматриваются как перспективный материал для биомедицинских применений благодаря своим высоким магнитным характеристикам, монодисперсности, однородности физико-химических свойств и биосовместимости [5–10]. Токсичность НЧ может быть устранена нанесением на их поверхности нетоксичных

биологически совместимых материалов [5,10,11], а также созданием нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ [12], НЧ типа наностержней [13] или НЧ типа ядро/оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [14–18].

С момента открытия нового вида углеродных наноматериалов — графена [19], восстановленный оксид графена (GrO) рассматривался как перспективный кандидат для самых разнообразных применений [20], а также как важная составляющая для создания нетоксичных материалов для биомедицины [21]. Исследования биомедицинских применений графена расширяется, но для использования в биомедицине необходимо решить основную проблему — проблему токсичности графена и оксида графена для живых организмов. Это препятствие устраняется созданием нетоксичных высокостабильных магнитных нанокompозитов (МНК) GrO/магнетит [22]. В ряде работ была показана перспективность использования МНК, созданных на основе оксида графе-

на (GrO), для магнитной гипертермии (уничтожения клеток злокачественной опухоли) [23], диагностики в качестве агента, повышающего контрастность снимков магнитной резонансной томографии [24], локализации и лечения посредством целевой доставки лекарств [25]), высокочувствительных биосенсоров [26]. Большое внимание уделяется изучению таких нанокompозитов, как GrO/FeO [27], GrO/Fe₃O₄ [28–30], GrO/ферриты-шпинели [31–34]. Наноструктуры GrO/магнетит перспективны для тераностики — метода, сочетающего диагностику и лечение опухолей. МНК на основе графена GrO/ γ -Fe₂O₃ открывают новые возможности лечения глиобластомы [35,36], одной из наиболее злокачественной и агрессивной опухоли головного мозга, лечение которой представляет собой сложнейшую онкологическую задачу.

Для использования в биомедицине МНК на основе графена требуются высокоэффективные нанокompозиты, поэтому необходимы исследования не только структуры и свойств МНЧ GrO/магнетит, но также взаимодействий компонентов, образующих данный МНК, их влияния друг на друга и эффектов, возникающих в промежуточном слое между компонентами. Поэтому, для изучения МНК GrO/магнетит используются различные методики (см. например [21,26–30]), в том числе мёссбауэровская спектроскопия [20,30,33]. Уникальность мёссбауэровской спектроскопии заключается в возможности получения важнейшей информации оксидов железа, определении наличия и процентного содержания магнетита (Fe₃O₄), гематита (α -Fe₂O₃), маггемита (γ -Fe₂O₃), вюститита и других оксидов железа, а также о состоянии ионов железа в исследуемом материале [37,38], что недоступно другим методикам.

В настоящей работе представлены результаты исследований МНК GrO/Fe₃O₄ + CoFe₂O₄, синтезированных методом механохимического помола в шаровой мельнице предварительно подготовленных компонент: оксида графена (GrO), НЧ оксида железа (FeOx) и феррита-шпинели CoFe₂O₄. Выбор компонентов оксида железа и феррита CoFe₂O₄ определился их наибольшей применимостью для биомедицины. Оксид графена был получен предложенным Хаммерсом методом помола в шаровой мельнице [39] и модифицированным в работе [40]. Преимущество такого метода заключается в том, что формирование GrO происходит без изменения химической каркасной структуры, а также позволяет получить GrO в больших количествах [27,28]. Компоненты МНК НЧ оксида железа и феррита CoFe₂O₄ синтезированы методом соосаждения [38]. Компоненты GrO, FeOx и CoFe₂O₄ смешивались в необходимых количествах по массе и полученная смесь вместе со стальными шариками помещалась в сосуд из хромированной стали в планетарной шаровой мельнице и перемешивалась в водной среде, потому что при сухом размалывании оксида железа фаза магнетита не образуется [40].

2. Материалы для синтеза и методики измерений

Графитовый порошок (99.9995% металла) и тетрагидрат хлорида железа предоставлены фирмой ALFA AESAR (Индия). Серная кислота (98% AR) и нитрат натрия, метиламин (около 40% LR) были получены от SDFCL (Индия), а перманганата калий (молекулярная масса 158.034 g/mol, AR) — от THOMAS BAKER. Безводный хлорид железа (LR) был получен от SRL Pvt. Ltd. (Индия). Все химические вещества для синтеза наночастиц и нанокompозитов использовались без дополнительной очистки. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов были сняты с помощью аналитической системы X-Pert PAN с источником излучения CuK α . Рамановские спектры были получены для образцов в исходном состоянии с использованием микроскопа (HORIBA JOBIN YVON, Lab RAM HR), состоящего из твердотельного лазера с диодной накачкой, работающего на длине волны 532 nm, с детектором с зарядовой связью. Для получения НК GrO/FeOx измельчение проводили с использованием сосуда из хромированной стали помещенном в шаровую мельницу (Eloquent Technologies, Индия). Магнитные измерения в постоянном магнитном поле были выполнены с использованием VSM с вибрирующим образцом Quantum Design в устройстве для измерения физических свойств (PPMS).

Мёссбауэровские спектры (MC) регистрировались в геометрии пропускания γ -квантов через исследуемый образец с помощью мёссбауэровского спектрометра, работающего в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Источником γ -квантов при комнатной температуре служил изотоп Co-57 в матрице Rh. Калибровка шкалы скоростей проводилась с использованием поглотителя из металлической фольги α -Fe. Экспериментальные мёссбауэровские спектры были математически обработаны с помощью программы, использующей метод наименьших квадратов и лоренцевскую форму спектральных линий, а также метод расшифровки спектров восстановлением распределений параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ), реализованных в программе SpectrRelax [41]. Величины изомерных сдвигов приведены относительно металлической фольги α -Fe при комнатной температуре.

3. Синтез компонентов GrO, Fe₃O₄, CoFe₂O₄ и нанокompозитов GrO/Fe₃O₄ + CoFe₂O₄ и методики исследований

3.1. Синтез оксида графена (GrO)

Оксид графена синтезировали методом Хаммерса [39] с небольшими модификациями [40]. В стакан с 2g

Таблица 1. Составы магнитных нанокомпозитов GrO/Fe₃O₄ + CoFe₂O₄, синтезированных из компонентов GrO, Fe₃O₄ и CoFe₂O₄, взятых в соответствующих весовых процентах и их обозначения

Образец	GrO (wt%)	НЧ Fe ₃ O ₄ (wt%)	НЧ CoFe ₂ O ₄ (wt%)	МНК (wt%) GrOx/Fe ₃ O ₄ + CoFe ₂ O ₄
D	50	40	10	50/40 + 10
E	50	25	25	50/25 + 25
F	50	10	40	50/10 + 40
J	50	—	50	50/0 + 50

графитового порошка и 1 g NaNO₃, добавляли 50 mL концентрированной кислоты H₂SO₄. Полученная смесь охлаждалась при непрерывном перемешивании до температуры ниже 5°C и при этой температуре в смесь постепенно добавлялось 6 g KMnO₄, причем температура при этом поддерживалась не выше 15°C. После добавления KMnO₄ смесь нагревалась до 35°C и выдерживалась при этой температуре в течение 30 min, затем в смесь разбавлялось 80 ml дистиллированной воды. При добавлении воды из-за экзотермической реакции температура реакционной смеси повышалась до 80°C. При этой температуре смесь выдерживалась внешним нагревом в течение 20 min и затем через 20 min охлаждалась до комнатной температуры. К полученной смеси постепенно при комнатной температуре добавлялся синтезированный оксид графена — смесь 100 ml воды и 3 ml 30% перекиси водорода (H₂O₂). Супернатант (жидкость над осадком) после осаждения сливался, а оставшийся осадок в виде оксида графена (GrO) промывался 100 ml воды и 100 ml 30%-ной соляной кислоты (HCl).

3.2. Синтез наночастиц Fe₃O₄

Для синтеза НЧ Fe₃O₄ методом соосаждения расчетное количество солей FeCl₂ и FeCl₃ растворялось в деионизированной воде. К этому раствору медленно добавляли NaOH до получения pH ≈ 12. Этот раствор нагревался в течение 30 min до 70°C и затем охлаждался до комнатной температуры. Синтезированные порошок промывался деионизированной водой, фильтровался с использованием фильтровальной бумаги Whatman и сушился под инфракрасной лампой. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что синтезированные наночастицы являются частицами магнетита (Fe₃O₄).

3.3. Синтез наночастиц CoFe₂O₄

Для синтеза CoFe₂O₄ методом соосаждения рассчитанное количество солей CoCl₂ и FeCl₃ растворяли в деионизированном растворе. Раствор NaOH медленно добавляли к этому раствору при постоянном перемешивании и доводили pH раствора до 13. Смесь раствора нагревали до 70°C в течение 30 min, затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали с использованием фильтровальной бумаги Whatman. Полученные

наночастицы высушивались и использовались для синтеза нанокомпозитов GrOx/Fe₃O₄ + CoFe₂O₄. Дифрактограмма НЧ CoFe₂O₄ подтверждает, что полученные НЧ принадлежат кубической фазе шпинели CoFe₂O₄ пространственная группа 227 или Fd_3m (ICDD карта № 03-0864) [42], (JCPDS карта № PDF 22-1086) [43].

3.4. Синтез нанокомпозитова GrO/Fe₃O₄ + CoFe₂O₄

Для синтеза нанокомпозитов GrO/Fe₃O₄ + CoFe₂O₄ (назовем далее GrO/Ferr) полученные компоненты GrO, Fe₃O₄ и CoFe₂O₄ смешивались в необходимых весовых процентах. Подготовленная смесь и измельчающие шары в соотношении 1:20 по массе, помещались в сосуд из хромированной стали, который устанавливался в планетарную шаровую мельницу. Средой для измельчения служила деионизированная вода. Полученный после помола порошок МНК промывался водой и высушивался для исследований. Составы синтезированных МНК GrO/Ferr представлены в табл. 1, где буквами D, E, F и J обозначены соответствующие соотношения компонентов в композитах.

4. Характеризация нанокомпозитов Fe₃O₄ + CoFe₂O₄ (GrO/Ferr), результаты и обсуждение

4.1. Рентгеновская дифракция

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы компонентов GrO и CoFe₂O₄, а также композитов GrO/Ferr. На рентгенограмме наночастиц GrO (рис. 1) при угле дифракции 10.7 наблюдается дифракционная линия, с большой шириной на половине интенсивности, соответствующая фазе GrO и свидетельствующая о том, что расстояние между слоями в GrO составляет ~ 0.82 nm [30,44]. В случае синтезированных МНК GrO/Ferr на рентгенограммах (рис. 1) наблюдаются только линии, принадлежащие фазам Fe₃O₄ и CoFe₂O₄, указывая на то, что при измельчении наночастицы феррита не окисляются. Следует отметить, что аналогичные дифрактограммы были получены в работах при исследованиях НЧ Fe₃O₄ [45], НЧ CoFe₂O₄ [8,42,43,45–47], композитов Fe₃O₄–CoFe₂O₄ [12] и НЧ Fe₃O₄/CoFe₂O₄ типа ядро/оболочка [13,17,18,48,49].

Линии, указывающие на наличие в МНК GrO/Ferr дополнительных фаз, отсутствуют. Небольшой сдвиг в положениях линий, наблюдаемый в зависимости от состава на рентгенограммах композитов является средним для фаз Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 . малая ширина дифракционных рефлексов означает высокую кристалличность как синтезированных наночастиц Fe_3O_4 , так и магнитных частиц в МНК GrO/Ferr. Интенсивности спектральных линий на рентгенограммах МНК GrO/Ferr, повышаются с увеличением доли НЧ Fe_3O_4 в МНК. Линия при $2\theta = 10.3100$, соответствующая плоскости (001) в GrO, на рентгенограммах МНК GrO/Ferr не наблюдается. Это означает, что присутствие НЧ предотвращают агрегацию и выравнивания слоев GrO при высыхании капли не происходит. Полуширина пика максимальной интенсивности (311) при $2\theta = 35.63$ была использована для расчета средних размеров НЧ CoFe_2O_4 и МНК GrO/Ferr по формуле Шеррера [50]. Расчеты показали, что средний размер наноконпозитов GrO/Ferr меняется в зависимости от соотношения компонентов и составляет 9.9, 10.0, 9.5 и 8.1 nm МНК, обозначенных D, E, F и J соответственно.

Следует отметить, что полученные величины размеров МНК, обозначенными как D, E и F, согласуются со значениями, приведенными для наноконпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ в работах [12,13] и НЧ типа ядро/оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [14–18]. Размеры НЧ CoFe_2O_4 и МНК, обозначенного как J, согласуются с величинами, полученными для CoFe_2O_4 в [13,14] и НЧ типа ядро/оболочка [47,48,51].

4.2. Рамановская спектроскопия

Синтезированные наночастицы GrO и наноконпозиты GrO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ различных концентраций, были дополнительно охарактеризованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученные Рамановские спектры показаны на рис. 2. Положения пиков и соотношение интенсивностей для GrO, аналогичны приведенным в [29,52,53]. Полоса G представляет собой рассеяние в режиме E_{2g} , а полоса D — структурный дефект, вызванный окислением слоя графена [52]. В случае свежеприготовленного GrO соотношение интенсивностей линий, принадлежащих полосам D и G, составляет 1.01. Положения пиков, принадлежащих GrO в наноконпозитах GrO/Ferr, примерно такие же, как для чистого GrO. Процесс измельчения не приводит к изменению положения пиков GrO для наноконпозитов GrO_x/FeO_x. Соотношение интенсивностей пиков ID/IG для компоненты GrO в композите GrO/Ferr равно 1.04. Сопоставимые значения величин I_D/I_G показывает, что формирование наночастиц ферритов в GrO привело к незначительному увеличению дефектов в каркасе GrO наноконпозитов GrO/Ferr.

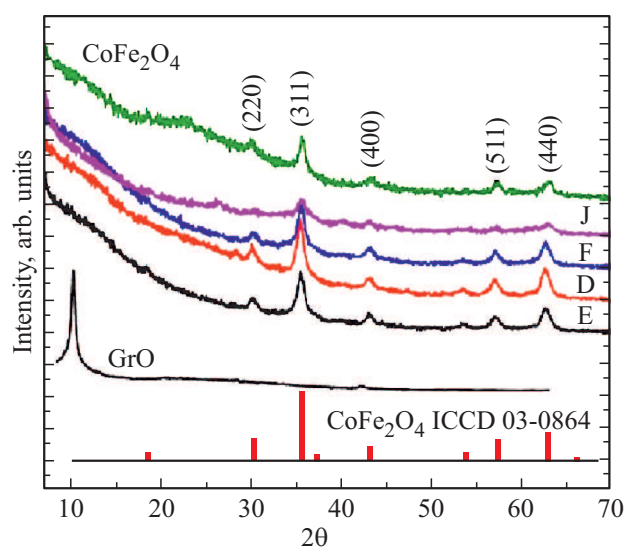


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы GrO, наночастиц CoFe_2O_4 и наноконпозитов GrO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (D, E, F и J).

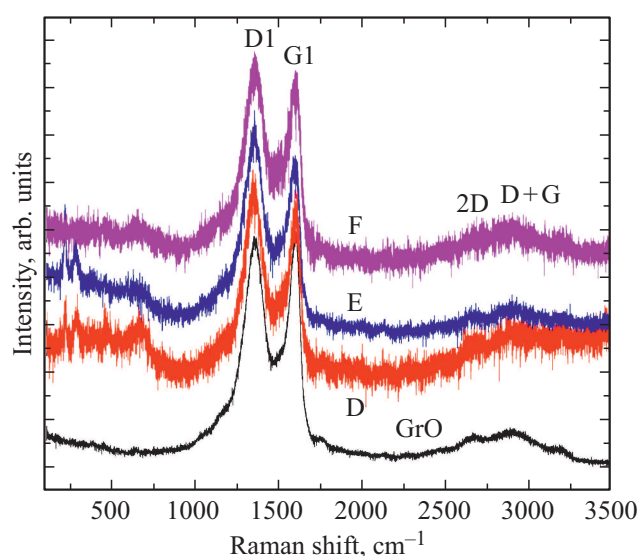


Рис. 2. Рамановские спектры GrO (пики D1 и G1) и наноконпозитов GrO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (D, E и F).

4.3. Магнитные измерения

Намагниченности НЧ CoFe_2O_4 и композитов в зависимости от величины внешнего магнитного поля (H) показаны на рис. 3. Из приведенных на рис. 3, а зависимостей можно сделать вывод, что МНК GrO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ имеют суперпарамагнитную природу. Намагниченность насыщения НЧ CoFe_2O_4 составляет 26.28 emu/g, тогда как композиты D, E, F и J имеют намагниченность насыщения 59.01, 53.44, 53.25 и 26.15 emu/g, соответственно. Следует отметить, что полученные значения намагниченности для синтезированных МНК согласуются с величинами, приведенными для наноконпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ в работах [12,13],

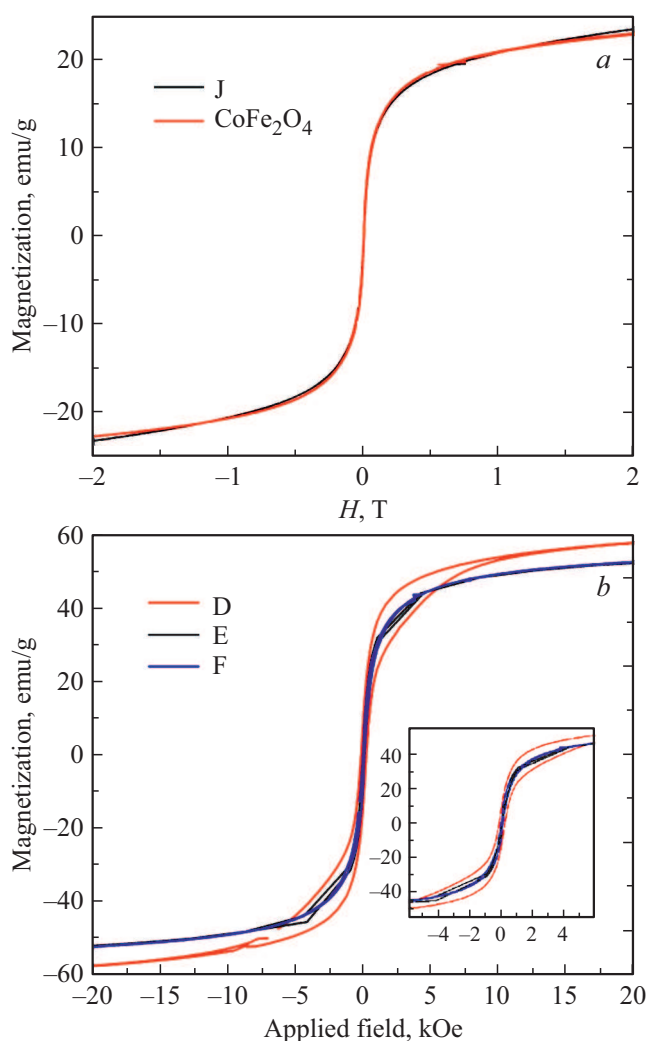


Рис. 3. Зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля: (а) — наночастиц CoFe_2O_4 и композита $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (50/0 : 50) — (J) и (b) — нанокompозитов $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ — (D, E и F).

НЧ типа ядро/оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [14–18,48], $\text{NGr}-\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [34] и CoFe_2O_4 [13,17,45–47,50,51,54]. Возможным объяснением более высокого значения намагниченностей МНК D, E и F, является то, что размеры НЧ CoFe_2O_4 и МНК J меньше полученных из расчетов с использованием рентгеноструктурных данных. Небольшое уменьшение намагниченности композитов $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ связано с эффектом помолы композитной смеси. Смешанные ферритовые композиты (D, E и F) обладают эффектом обменного смещения, что может быть подтверждено характером зависимостей намагниченности от магнитного поля, показанных на рис. 3, b. НЧ CoFe_2O_4 и МНК $\text{GrO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ являются суперпарамагнитными по своей природе, поскольку зависимости M от H , (рис. 3, a), имеют нулевую коэрцитивность.

С добавлением в МНК магнетита размер частицы увеличивается от 8.1 nm до 9.5 nm и значение намагни-

ченности при этом повышается от 23 до 52 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$, для J и D частиц, соответственно. Это значение намагниченности существенно меньше объемной величины [43] и такое понижение намагниченности насыщения для НЧ может быть связано с формированием на поверхности НЧ магнитно-разупорядоченного слоя, как это наблюдали, например, в [55]. Дальнейшее увеличение количества магнетита в МНК приводит к повышению размера частиц в МНК и намагниченности насыщения. Как будет показано далее, магнитно-упорядоченная доля ионов Fe, полученная из МС (рис. 5), также увеличивается в соответствии с поведением намагниченности (рис. 3).

5. Экспериментальные мёссбауэровские спектры НЧ FeOx , CoFe_2O_4 и МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ и их анализ

Использование мёссбауэровской спектроскопии (МСп) обусловлено по следующим причинам. С помощью МСп можно определить фазовый состав и установить процентное содержание различных оксидов железа в исследуемом материале [37,38], что недоступно другим методикам. Однозначная идентификация гематита, магнетита, маггемита и др. нанометрового размера методом рентгеноструктурного анализа практически невозможна, так как постоянные кристаллических решеток этих оксидов близки. Уширение линий на дифрактограммах НЧ повышают фактор неопределенности при анализе Ритвельда, тогда как МСп позволяет обнаруживать некристаллические (аморфные) оксиды железа.

МС МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, полученные при комнатной температуре, представлены на рис. 4, где экспериментальные значения показаны точками. На МС (рис. 4) наблюдаются широкие линии зеемановского расщепления, а в области нуля скоростей присутствуют дублеты, указывающие на существование в образцах мелких частиц, находящихся в парамагнитном состоянии. Следует отметить, что МС подобные полученным для МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (рис. 4), наблюдались для композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ в [12,13,17,45] и для CoFe_2O_4 в [43,45,50,51].

Для математической обработки экспериментальных МС первоначально была использована модель, состоящая из квадрупольного дублета и четырех зеемановских секстиплетов, два из которых принадлежат магнетиту (Fe_3O_4), который, как показали рентгеноструктурные исследования, присутствует в синтезированных МНК. Два других зеемановских секстиплета относятся к ферриту кобальта (CoFe_2O_4).

Обработка двумя зеемановскими секстиплетами для Fe_3O_4 проводилась по следующим обстоятельствам. Магнетит имеет структуру шпинели, в которой ионы железа занимают два неэквивалентных ((A) — тетраэдрических и [B] — октаэдрических) кристаллографических положения [39]. Ионы Fe^{2+} занимают половину позиций

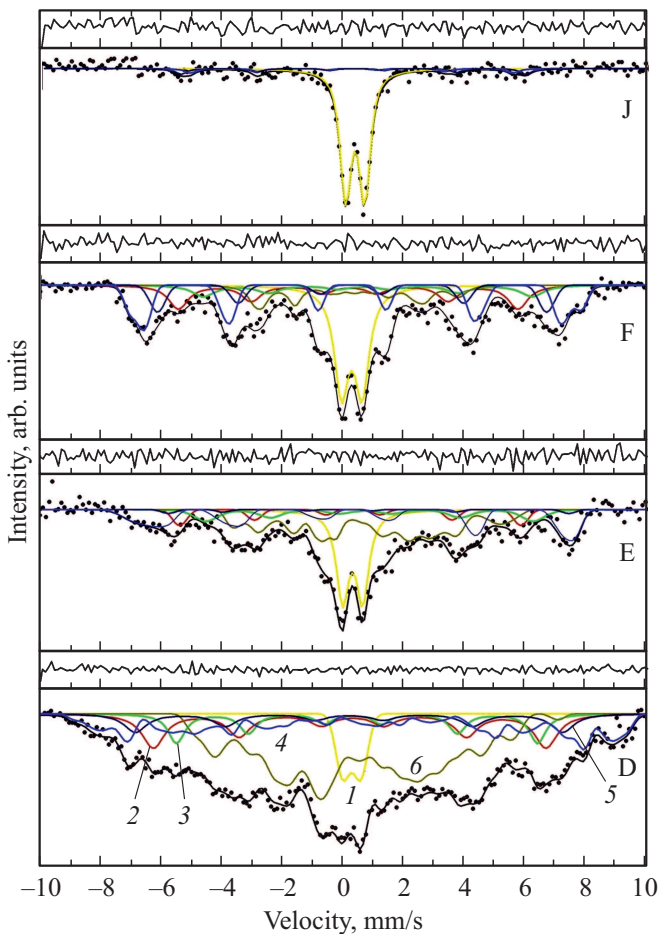


Рис. 4. Экспериментальные мёссбауэровские спектры МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ комнатной температуры и их модельное представление. Спектр МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ с соотношением компонент (0/40 + 10) обозначен буквой D, (50/25 + 25) — E, (50/10 + 40) — F и (50/0 + 50) — J. Дублет, принадлежащий частицам парамагнитной фазы, обозначен цифрой –1, парциальные секстиплеты принадлежащие магнетиту — 2 и 3, компоненты феррита CoFe_2O_4 — 4 и 5, суперпарамагнитная компонента — 6.

октаэдрической [B]-подрешетки, а ионы Fe^{3+} равномерно распределяются по тетраэдрическим (A)- и оставшейся половине октаэдрических [B]-положений. Поэтому на МС магнетита должны присутствовать три зеемановских секстиплета, обусловленные вкладами ионов железа в кристаллографических (A)- и [B]-позициях. Однако, в кристаллах магнетита существует фазовый переход Вервея ($T_v = 119 \text{ K}$), сопровождаемый изменением электронного состояния катионов железа в [B]-позициях кристаллической решетки. В области температур выше T_v ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} , занимающие [B]-позиции, находятся в состоянии электронного обмена и можно говорить о них как о катионах $\text{Fe}^{2.5+}$, которым должен соответствовать один парциальный зеемановский секстиплет (см. например [20,38] и ссылки в этих работах). Следовательно, при комнатной температуре

МС магнетита должен состоять из двух зеемановских секстиплетов, что и было использовано при математической обработке МС МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$.

В ферритах-шпинелях, в том числе и CoFe_2O_4 , ионы железа занимают две неэквивалентные позиции в октаэдрической [B] и тетраэдрической (A) подрешетках кристаллографической структуры. Каждый [B]-ион имеет в качестве ближайших соседей 6 ионов (A)-положений, которые могут быть заняты разным количеством ионов Co и Fe. Количество сверхобменных связей $\text{Fe}[B]-\text{O}-\text{Fe}(A)$ и $\text{Fe}[B]-\text{O}-\text{Co}(A)$ определяет величину эффективного магнитного поля (H_{eff}) на ядре иона железа в [B]-положении [43,56–58]. Поэтому, для ионов Fe^{3+} [B]-подрешетки наблюдается распределение эффективных полей вследствие формирования разного числа Co и Fe ионов занимающих (A) положения в ближайшем окружении [B]-ионов. Для иона Fe в (A)-положении ближайшими соседями является 12 ионов, поэтому изменение числа ближайших соседей Co и Fe, существенно меньше влияют на величину H_{eff} на ядрах (A)-ионов [43,55–58]. Поэтому МС (A)-подрешетки для CoFe_2O_4 можно описать одним зеемановским секстиплетом [43,58].

Таким образом, для обработки экспериментальных МС МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ была использована модель, состоящая из четырех зеемановских компонент и одного дублета. Однако, такая модель не дала удовлетворительного согласия (по критерию χ^2) с экспериментальными данными. Поэтому, было сделано предположение, что кроме очень мелких магнитных НЧ в парамагнитном состоянии (вклад в МС от которых в виде парамагнитного дублета) и более крупных НЧ в магнитоупорядоченном состоянии (наблюдаемые в МС как зеемановские секстиплеты) в МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ могут присутствовать зеемановские компоненты с параметрами СТВ, промежуточными между вышеупомянутыми. Кроме того, вклады в мёссбауэровские спектры исследуемых МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ могут быть обусловлены разупорядочением спиновых моментов, расположенных на поверхности НЧ, либо эффектом скоса спиновых моментов, занимающих положения в поверхностном слое, относительно моментов в объеме частицы [37,55]. Исходя их вышеизложенного, в модель обработки МС исследуемых МНК был введен пятый секстиплет, для которого был использован метод расшифровки МС, основанный на восстановлении распределения параметров СТВ [41]. Весь диапазон изменения параметров СТВ разбивался на достаточно большое число одинаковых по величине интервалов, каждому из которых соответствовало определенное значение эффективного поля. Каждому значению H_{eff} соответствовало резонансное поглощение в виде зеемановского секстиплета, форма каждой резонансной линии которого описывалась функцией псевдоВойта. Использование модели, состоящей из пяти зеемановских компонентов и одного дублета, позволило получить удовлетворительное согласие с экспериментальными спектрами ($\chi^2 \approx 1.05$).

Таблица 2. Параметры СТВ, рассчитанные из мёсбауэровских спектров МНК $\text{GrO/Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ полученных при 300 К (δ — изомерный сдвиг, ϵ — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле, S — площадь линий секстиплета в % от общей площади спектра). Изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe. Компонента, обозначенная как суперпара, восстановлена из распределения эффективных полей

Образец	Компоненты	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)	H_{eff} , (kOe)	S (%)
J GrO/Fe ₃ O ₄ + CoFe ₂ O ₄ (50/0 + 50)	CoFe ₂ O ₄	0.200 ± 0.150	0.000 ± 0.040	333.1 ± 0.7	6.5 ± 10.0
		0.379 ± 5.000	0.285 ± 1.300	355	8.4 ± 11.0
	Дублет	0.314 ± 0.005	0.314 ± 0.004	—	85 ± 3
F GrO/Fe ₃ O ₄ + CoFe ₂ O ₄ (50/10 + 40)	Fe ₃ O ₄	0.200 ± 0.080	0.025 ± 0.060	349.1 ± 0.1	17 ± 1
		0.754 ± 0.190	0.070 ± 0.150	337.8 ± 0.1	10 ± 3
	CoFe ₂ O ₄	0.284 ± 0.040	0.020 ± 0.040	400.00	10 ± 7
		0.292 ± 0.025 ÷ 0.376 ± 0.033	0.004 ± 0.025 ÷ 0.052 ± 0.030	414.0 ± 0.1 ÷ 470.0	22 ± 5
	Суперпара	-0.097 ± 0.100 ÷ 0.492 ± 0.110	0.030 ± 0.080 ÷ 0.029 ± 0.110	158.8 ± 0.1 ÷ 217.3 ± 0.1	14 ± 2
Дублет	0.293 ± 0.011	0.339 ± 0.010	—	27 ± 2	
E GrO/Fe ₃ O ₄ + CoFe ₂ O ₄ (50/25+25)	Fe ₃ O ₄	0.377 ± 0.110	0.050 ± 0.060	349.4 ± 0.1	8 ± 5
		0.800 ± 0.310	0.070 ± 0.270	335.3 ± 0.1	10 ± 1
	CoFe ₂ O ₄	0.615 ± 0.070	0.277 ± 0.080	410.0	10 ± 4
		0.596 ± 0.080 ÷ -0.068 ± 0.200	-0.168 ± 0.090 ÷ 0.403 ± 0.190	414.3 ± 0.1 ÷ 470.0	11 ± 3
	Суперпара	-0.632 ± 0.120 ÷ 2.203 ± 0.170	-0.992 ± 0.080 ÷ 0.253 ± 0.090	156.9 ± 0.1 ÷ 224.3 ± 0.1	37 ± 6
Дублет	0.298 ± 0.020	0.325 ± 0.020	—	24 ± 3	
D GrO/Fe ₃ O ₄ + CoFe ₂ O ₄ (50/40+10)	Fe ₃ O ₄	0.200 ± 0.080	0.036 ± 0.070	400.2 ± 0.1	17 ± 7
		0.450 ± 0.100	0.017 ± 0.120	370.0	9 ± 1
	CoFe ₂ O ₄	1.259 ± 0.100	0.798 ± 0.110	439.7 ± 0.1	12 ± 4
		0.984 ± 0.080 ÷ -1.155 ± 0.210	-0.872 ± 0.080 ÷ 1.243 ± 0.200	442.0 ÷ 497.7 ± 0.1	15 ± 4
	Суперпара	-1.356 ± 0.120 ÷ 1.687 ± 0.070	-1.029 ± 0.080 ÷ 0.110 ± 0.040	149.1 ± 0.1 ÷ 215.0	43 ± 4
Дублет	0.213 ± 0.033	0.295 ± 0.026	—	4 ± 2	

Результаты такой расшифровки экспериментальных МС $\text{GrO/Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ показаны на рис. 4 сплошными линиями. Над каждым МС на рис. 4 показана разностная кривая между значениями экспериментального и модельного спектров.

Для того, чтобы установить принадлежность спектральных линий в МС МНК $\text{GrO/Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ соответствующим фазам (Fe_3O_4 или CoFe_2O_4), по положениям линий в МС были рассчитаны и проанализированы параметры СТВ, а именно, изомерный сдвиг (δ), квадрупольное расщепление (ϵ) и эффективное магнитное поле (H_{eff}), представленные в табл. 2. В табл. 2

указаны также фазы, установленные из анализа параметров СТВ. По относительным интенсивностям линий секстиплетов и дублета в МС МНК, было определено относительное количество фаз, присутствующих в МНК $\text{GrO/Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$.

В случае CoFe_2O_4 значения таких параметров как H_{eff} и δ ионов железа в А-узлах меньше, чем у ионов Fe в В-узлах из-за более сильной ковалентной связи ионов Fe—O, занимающих А-положения. Меньшее значение δ соответствует более высокой плотности s-электрона ионов железа в А-позиции, что уменьшает значение поля H_{eff} из-за вклада спин-поляризованных

s -электронов [56,59]. Основываясь на этих положениях, можно зеемановские компоненты отнести к октаэдрическим [B] и к тетраэдрическим (A) — узлам в CoFe_2O_4 . Значения изомерных сдвигов для всех компонентов составляют около 0.37 ± 0.49 mm/s, что указывает на высокоспиновое состояние ионов железа (Fe^{3+}). Ионы железа в низкоспиновом состоянии (Fe^{2+}) не обнаружены. Это означает, что ионы кобальта в наночастицах CoFe_2O_4 должны находиться в двухвалентном состоянии Co^{2+} .

AFM-структура может быть реализована за счет компенсации магнитных моментов ионов Fe, занимающих октаэдрические [B] и тетраэдрические (A) положения, формирующихся в виде скошенной магнитной структуры магнитных моментов ионов Fe и Co в B-подрешетке. Эффект скоса магнитных спинов наблюдался и обсуждался для ферритов шпинелей [55], и для композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [12]. Помимо скошенного состояния спинов, за уменьшение намагниченности могут быть ответственны поверхностные эффекты и эффекты размерности частиц [60].

Процесс формирования формы центральной части спектра для случая суперпарамагнитной релаксации отличается от прямого перехода магнитной фазы в парамагнитное (PM) состояние. В суперпарамагнитных частицах одиночная или дублетная линия может появиться в центральной части спектра, когда частота суперпарамагнитной релаксации увеличивается с ростом температуры. В случае исследуемых МНК эффект суперпарамагнитной релаксации отсутствует, а дублет в области нуля скоростей указывает на существование в исследуемых образцах частиц малых размеров в парамагнитном состоянии.

Для макрокристаллов Fe_3O_4 параметры СТВ при комнатной температуре составляют: для A-положений ионов железа $\delta = 0.29(1)$ mm/s, $H_{\text{eff}} = 484(2)$ kOe, для B-положений $\delta = 0.61(1)$ mm/s, $H_{\text{eff}} = 455(2)$ kOe [13]. Значения полученных для МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ величин IS и H_{eff} (табл. 2) отличаются от значений для НЧ Fe_3O_4 размерами от 10 до 20 nm (см. [8,13,40–43] и ссылки там). Это можно объяснить тем, что размеры частиц в исследуемых МНК меньше (~ 9 nm). Соотношение площадей тетраэдрической и октаэдрической магнитных подрешеток для магнетита в МНК, обозначенных F и B, близко к 1:2 (табл. 2), что указывает на высокую степень стехиометрии магнетита в исследуемых МНК.

Функции распределения $P(H_{\text{eff}})$, восстановленные из МС МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ при 300 K (рис. 4), показаны на рис. 5. Для образца J (рис. 5) наблюдается один максимум распределения $P(H_{\text{eff}})$. Объясняется это тем, что [B]-ионы в CoFe_2O_4 могут иметь ближайшими соседями разное количество ионов Co и Fe, занимающих (A)-положения. Поэтому, для Fe^{3+} ионов [B]-подрешетки наблюдается распределение эффективных магнитных полей. Для ионов железа в (A)-положении изменение числа ближайших соседей Co и Fe, существенно меньше

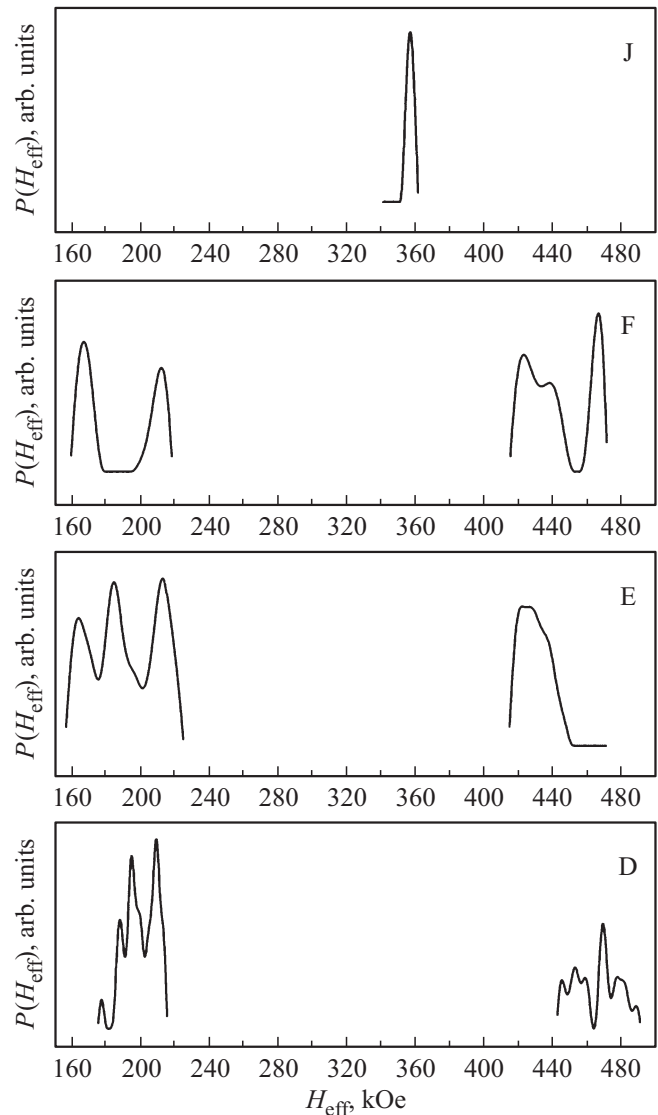


Рис. 5. Восстановленные вероятности распределений эффективного магнитного поля H_{eff} на ядрах ^{57}Fe для МНК МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ с соотношением компонент D — (50/40 + 10), E — (50/25 + 25), F — (50/10 + 40) и J — (50/0 + 50).

влияет на величину H_{eff} на ядрах (A)-ионов [43,56–58]. Поэтому МС (A)-подрешетки для CoFe_2O_4 можно описать одним парциальным зеемановским секстиплетом [43,56].

Наблюдаемые распределения $P(H_{\text{eff}})$ для МНК D, E и F (рис. 5) имеют сложные зависимости. Они могут объясняться влиянием поверхности, эффектом скошенного состояния спинов в поверхностном слое НЧ, формированием переходных слоев между компонентами МНК (магнетитом и ферритом CoFe_2O_4). Ввиду сложности объяснений наблюдаемых вероятностей распределений эффективных полей в области от 410 до 500 kOe для МНК D, E и F требуются дальнейшие исследования.

Объяснение максимумов, наблюдаемых для распределений $P(H_{\text{эф}})$ (рис. 5) в области от 150 до 230 кОе были рассмотрены возможные взаимодействия компонент, присутствующих в МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$, а именно, ионов углерода с оксидами железа. В ряде работ было установлено, что ионы углерода в графите или в оксиде графена, при синтезе композитов с использованием оксидов железа взаимодействуют с ионами железа, формируя соединения карбидов железа (Fe_xC_y) [30,61–69]. Присутствие мёссбауровских вкладов со значениями полей в области $150 \leq H_{\text{эф}} \leq 230$ кОе может определяться атомами железа, принадлежащим карбидам железа [61–69]. Проведенный анализ параметров СТВ показал, что они могут быть сопоставлены с параметрами для аморфной составляющей карбида железа [70]. Следовательно, можно утверждать, что в исследуемых МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ присутствующие карбиды железа находятся в аморфном состоянии, обнаружение которых методом рентгеновской дифракции невозможно.

Мёссбауровские исследования свойств, как гематита, так и магнетита, проведенные после механохимической активации с графитом [64] и графеном [30], показали, что при небольшом времени измельчения атомы углерода проникают в структуру, как гематита, так и магнетита, а при больших временах измельчения формируются фазы, идентифицированные как карбиды железа и обедненные железом кластеры углерода.

Таким образом, набор мёссбауровских спектров и рассчитанные распределения $P(H_{\text{эф}})$, представленные на рис. 4 и 5 соответственно, являются, экспериментальным подтверждением того, что при механохимическом синтезе МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ формируются карбиды железа. Полученные результаты указывают на особенности кинетики процесса карбонизации, т.е. закономерности изменения параметров СТВ ближайшего окружения атомов Fe при изменении соотношения смешиваемых компонент. Формирование карбидов железа в МНК графит/магнитные частицы зависит от метода синтеза. Так например, в композитах $\text{FeO}_x/\text{углерод}$ типа ядро/оболочка, полученных методом пиролиза, карбиды железа не обнаружены [71].

В ряде работ показано, что НЧ карбида железа обеспечивают потенциальный компромисс между высокой намагниченностью насыщения и стабильностью в биологических средах. Поэтому карбиды железа перспективны для применений в различных областях, включая магнитную гипертермию, магнитно-резонансную томографию и катализ (см. [72–74] и ссылки там). Можно утверждать, что присутствие карбидов железа в $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ не ухудшает, а напротив, улучшает характеристики таких МНК для применений к гипертермии [27].

6. Заключение

Магнитные нанокompозиты (МНК) $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ получены механохимическим способом, а

именно, измельчением шаровой мельнице в водной среде смеси предварительно подготовленного оксида графена (GrO), наночастиц FeO_x и CoFe_2O_4 . Синтезированы и изучены свойства МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ с различным весовым содержанием компонент GrO, Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 , а именно: 50/40 + 10, 50/25 + 25, 50/10 + 40 и 50/0 + 50. Исследования полученных МНК проведены методами дифракции рентгеновских лучей, рамановской спектроскопии, магнитометрии и мёссбауровской спектроскопии.

Использование мёссбауровской спектроскопии позволило установить фазы, образующие магнитную составляющую МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$. Показано, что магнитная компонента композитов $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ состоит из фазы магнетита (Fe_3O_4), феррита-шпинели CoFe_2O_4 и магнитных наночастиц размерами до 4 нм, находящиеся в парамагнитном состоянии. Кроме того, как установлено с помощью мёссбауровской спектроскопии, в МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ присутствует фаза, которые могут быть отнесены к карбидам и/или обедненным железом кластерам углерода. Фазы карбидов железа не были обнаружены методом рентгеновской дифракции, по-видимому, потому, что их количество незначительно и они находятся в аморфном состоянии. Карбиды железа повышают эффективность МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ в применениях для гипертермического лечения злокачественных опухолей.

Полученные результаты показывают, что графен является не просто источником углерода при помоле в шаровой мельнице, но обладает собственной реакционной способностью и способностью генерировать новые фазы при механохимической активации. По нашему предположению, наблюдаемые на рис. 5 максимумы вероятности распределения $H_{\text{эф}}$ в области от 145 до 230 кОе, обусловлены тем, что при помоле в шаровой мельнице оксида железа, кобальтового феррита и графена формируются конфигурации, не связанные с положениями атомов Fe в ячейках известных в системе Fe–C фаз.

Таким образом, на основании проведенных мёссбауровских исследований, впервые получена уникальная и важная информация о магнитной структуре МНК $\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$. Результаты исследований позволяют объяснить магнитные свойства МНК GrO/магнитные частицы, что важно для разработки магнитных нанокompозитов с использованием оксида графена для различных применений, в том числе для биомедицины.

Финансирование работы

I.M. Obaidat и I.A. Al-Omari выражают благодарность за финансовую поддержку Программе углубленных исследований UAEU (UPAR) грант № 31S364.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. Chaudhery Mustansar Hussain, Elsevier (2018) 1076 p.
- [2] K.K. Kefenia, T.A.M. Msagati, T.T.I. Nkambule, B.B. Mamba. *Mater. Sci. Eng. C* **107**, 110314 (2020).
- [3] K. Wu, D. Su, J. Liu, R. Saha, J.-P. Wang. *Nanotechnology* **30**, 502003 (2019).
- [4] N.D. Thorat, S.A.M. Tofail, B. von Rechenberg, H. Townley, G. Brennan, C. Silien, H.M. Yadav, T. Steffen, J. Baue. *Appl. Phys. Rev.* **6**, 041306 (2019).
- [5] F. Ahmad, Y. Zhou. *Chem. Res. Toxicol.* **30**, 492 (2017).
- [6] S.Y. Srinivasan, K.M. Paknikar, D. Bodas, V. Gajbhiye. *Nanomed.* **13**, 1221 (2018).
- [7] K. Dukenbayev, I.V. Korolov, D.I. Tishkevich, A.L. Kozlovskiy, S.V. Trukhanov, Y.G. Gorin, E.E. Shumskaya, E.Y. Kaniukov, D.A. Vinnik, M.V. Zdorovets, M. Anisovich, A.V. Trukhanov, D. Tosi, C. Molardi. *Nanomaterials* **9**, 494 (2019).
- [8] K. Simeonidis, S. Liebana-Vinas, U. Wiedwald, Z. Ma, Z.-A. Li, M. Spasova, O. Patsia, E. Myrovali, A. Makridis, D. Sakellari, I. Tsiaoussis, G. Vourlias, M. Farle, M. Angelakeris. *RSC Adv.* **6**, 53107 (2016).
- [9] W. Xiao, X. Liu, X. Hong, Y. Yang, Y. Lv, J. Fang, J. Ding. *Cryst. Eng. Commun.* **17**, 3652 (2015).
- [10] L.H. Reddy, J.L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur. *Chem. Rev.* **112**, 5818 (2012).
- [11] A.B. Salunkhe, V.M. Khot, N.D. Thorat, M.R. Phadatare, C.I. Sathish, D.S. Dhawale, S.H. Pawar. *Appl. Surf. Sci.* **264**, 598 (2013).
- [12] S. Dutz, N. Buske, J. Landers, C. Gräfe, H. Wend, J.H. Clement. *Nanomater.* **10**, 1019 (2020).
- [13] M. Hahsler, J. Landers, T. Nowack, S. Salamon, M. Zimmermann, S. Heißler, H. Wende, S. Behrens. *Inorganic Chem.* **59**, 3677 (2020).
- [14] M.S.A. Darwish, H. Kim, H. Lee, C. Ryu, J.Y. Lee, J. Yoon. *Nanomaterials* **10**, 991 (2020).
- [15] D. Polishchuk, N. Nedelko, S. Solopan, A. Ślowska-Waniewska, V. Zamorskyi, A. Tovstolytkin, A. Belous. *Nanoscale Res. Lett.* **13**, 67 (2018).
- [16] J. Robles, R. Das, M. Glassell, M.-H. Phan, H. Srikanth. *AIP Adv.* **8**, 056719 (2018).
- [17] O.V. Yelenich, S.O. Solopan, J.M. Greneche, A.G. Belous. *Solid State Sci.* **46**, 19 (2015).
- [18] P.A. Kumar, S. Ray, S. Chakraverty, D.D. Sarma. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 102406 (2013).
- [19] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *The rise of graphene. Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [20] I.S. Lyubutin, A.O. Baskakov, S.S. Starchikov, K.-Y. Shih, C.-R. Lin, Y.-T. Tseng, S.-S. Yang, Z.-Y. Han, Yu.L. Ogarkova, V.I. Nikolaichik, A.S. Avilov. *Mater. Chem. Phys.* **219**, 411 (2018).
- [21] С.В. Поройский, Т.А. Носаева, Н.В. Коняева. *Волгоградский науч.-мед. журн.* **3**, 9 (2014).
- [22] E. Peng, E.S.G. Choo, P. Chandrasekharan, C.T. Yang, J. Ding, K.H. Chuang, J.M. Xue. *Small* **8**, 3620 (2012).
- [23] I.M. Obaidat, V. Narayanaswamy, S. Alaabed, S. Sambasivam, C.V.V. Muralee Gopi. *Magnetochem.* **5**, 67 (2019).
- [24] H.P. Cong, J.J. He, Y. Lu, S.H. Yu. *Small* **6**, 169 (2010).
- [25] X. Yang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Huang, Y. Wang, Y. Chen. *J. Mater. Chem.* **19**, 2710 (2009).
- [26] F. Li, Y. Huang, K. Huang, J. Lin, P. Huang. *Int. J. Mol. Sci.* **21**, 390 (2020).
- [27] V. Narayanaswamy, I.M. Obaidat, A.S. Kamzin, S. Latiyan, S. Jain, H. Kumar, C. Srivastava, S. Alaabed, B. Issa. *Internat. J. Mol. Sci.* **20**, 3368 (2019).
- [28] V. Narayanaswamy, H. Kumar, C. Srivastava, S. Alaabed, M. Aslam, A. Mallya, I. Obaidat. *Mater. Exp.* **10**, 314 (2020).
- [29] B. Saiphaneendra, C. Srivastava. *J. Miner. Met. Mater. Soc. (TMS)* **69**, 1143 (2017).
- [30] M. Sorescu, M. Allwes. *MRS Adv.* **4**, 155 (2019).
- [31] S. Ramachandran, M. Sathishkumar, N.K. Kothurkar, R. Senthilkumar. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **310**, 012139 (2018).
- [32] R. Shu, J. Zhang, G. Changlian, Y. Wu, Z. Wan, J. Shi, Y. Liu, M. Zheng. *Chem. Eng. J.* **384**, 123266 (2020).
- [33] M. Sorescu, M. Knauss, A. Perrin, M. McHenry. *MRS Adv.* **5**, 1731 (2020).
- [34] R. Singh, M. Kumar, L. Tashi, H. Khajuria, H.N. Sheikh. *Nanochem. Res.* **3**, 149 (2018).
- [35] И.Ф. Гареев, О.А. Бейлерли, В.Н. Павлов, S. Zhao, X. Chen, Z. Zheng, C. Shen, J. Sun. *Креативная хирургия и онкология* **9**, 66 (2019).
- [36] K. Mahmoudi, A. Bouras, D. Bozec, R. Ivkov, C. Hadjipapayis. *Int. J. Hyperthermia* **34**, 1316 (2018).
- [37] а) А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 1715 (2020). б) А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 1919 (2020).
- [38] K. Simeonidis, C. Martinez-Boubeta, D. Serantes, S. Ruta, O. Chubykalo-Fesenko, R. Chantrell, J. Oro-Sole, L.I. Balcells, A.S. Kamzin, R.A. Nazipov, A. Makridis, M. Angelakeris. *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 4465 (2020).
- [39] W.S. Hummers, R.E. Offeman. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
- [40] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour. *ACS Nano* **4**, 4806 (2010).
- [41] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012); M.E. Matsnev, V.S. Rusakov, *AIP Conf. Proc.* **1622**, 40 (2014).
- [42] A. Alazmi, V. Singaravelu, N.M. Batra, J. Smajic, M. Alyami, N.M. Khashab, Pedro M.F.J. Costa. *RSC Adv.* **9**, 6299 (2019).
- [43] I.S. Lyubutin, N.E. Gervits, S.S. Starchikov, C.-R. Lin, Y.-T. Tseng, K.-Y. Shih, C.-C. Wang, I.-H. Chen, Yu.L. Ogarkova, N.Yu. Korotkov. *Smart Mater. Struct.* **25**, 015022 (2016).
- [44] N. Venkatesha, P. Poojar, Y. Qurishi, S. Geethanath, C. Srivastava. *J. Appl. Phys.* **117**, 154702 (2015).
- [45] D. Kovacheva, T. Ruskov, P. Krystev, S. Asenov, N. Tanev, I. Mönch, R. Koseva, U. Wolff, T. Gemming, M. Markova-Velichkova, D. Nihtianova, K.-F. Arndt. *Bulgarian Chem. Commun.* **44**, 90 (2012).
- [46] S. Moosavi, S. Zakaria, C.H. Chia, S. Gan, N.A. Azahari, H. Kaco. *Ceram. Int.* **43**, 7889 (2017).
- [47] M.S. Al Maashani, K.A. Khalaf, A.M. Gismelseed, I.A. Al-Omari. *J. Alloys Comp.* **817**, 152786 (2020).
- [48] Д.А. Балаев, С.В. Семенов, А.А. Дубровский, А.А. Красиков, С.И. Попков, С.С. Якушкин, В.Л. Кириллов, О.Н. Мартыянов. *ФТТ* **62**, 235 (2020).
- [49] K. Sartori, G. Cotin, C. Bouillet, V. Halté, S. Bégin-Colin, F. Choueikani, B.P. Pichon. *Nanoscale.* **11**, 12946 (2019).
- [50] Ю.А. Федотова, В.Г. Баев, А.И. Лесникович, И.А. Милевич, С.А. Воробьева. *ФТТ* **53**, 647 (2011).
- [51] N. Thomas, V.D. Sudheesh, H.K. Choudhary, B. Sahoo, S.S. Nair, N. Lakshmi, V. Sebastian. *J. Supercond. Nov. Magn.* **32**, 2973 (2019).

- [52] A.L. Patterson. Phys. Rev. **56**, 978 (1939).
- [53] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu. AIP Adv. **2**, 032183 (2012).
- [54] J.G. Ovejero, A. Mayoral, M. Cañete, M. García, A. Hernando, P. Herrasti. J. Nanosci. Nanotechnology. **19**, 2008 (2019).
- [55] E. Umut, M. Coşkun, H. Güngüneş, V. Dupuis, A.S. Kamzin. J. Superconductivity Nov. Magn. (2021).
<https://doi.org/10.1007/s10948-020-05800-y>
- [56] G.A. Sawatzky, F. van der Woude, A.H. Morrish. Phys. Rev. **187**, 747 (1969).
- [57] G.A. Sawatzky, F. van der Woude, A.H. Morrish. J. Appl. Phys. **39**, 1204 (1968).
- [58] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonça, M.R. Nunes, F.M. Costa. Solis State Sci. **5**, 383 (2003).
- [59] W. Kundig. Nucl. Instr. Methods **48**, 219 (1967).
- [60] J.M.D. Coey. Phys. Rev. Lett. **27**, 1140 (1971).
- [61] Р.Л. Арени, Ю.В. Максимов, И.П. Суздаев, В.К. Имшенник, Ю.Ф. Крупянский. Физика металлов и металловедение **36**, 277 (1973).
- [62] С.В. Ломаева. Физика металлов и металловедение **104**, 403 (2007).
- [63] В.А. Баринов, В.А. Цурин, В.А. Казанцев, В.Т. Суриков. Физика металлов и металловедение **115**, 57 (2014).
- [64] M. Sorescu, R. Trotta. MRC Advances **1**, 221 (2015).
- [65] А.Л. Ульянов, А.И. Ульянов, А.А. Чулкина, Е.П. Елсуков. Изв. РАН. Сер. физ. **79**, 1155 (2015).
- [66] X.W. Liu, S. Zhao, Y. Meng, Q. Peng, A.K. Dearden, C.F. Huo, Y. Yang, Y.W. Li, X.D. Wen. Sci. Rep. **6**, 26184 (2016).
- [67] X.W. Liu, Z. Cao, S. Zhao, R. Gao, Y. Meng, J.X. Zhu, C. Rogers, C.F. Huo, Y. Yang, Y.W. Lim, X.D. Wen. J. Phys.Chem. C **121**, 21390 (2017).
- [68] H. Khurshid, Y.A. Abdu, E. Devlin, B.A. Issa, G.C. Hadjipapanayis. RSC Adv. **10**, 28958 (2020).
- [69] K. Loizou, S. Mourdikoudis, A. Sergides, M.O. Besenhard, C. Sarafidis, K. Higashimine, O. Kalogirou, S. Maenosono, N. Thi, K. Thanh, A. Gavriilidis. ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 28520 (2020).
- [70] E. Bauer-Grosse, G. Le Caër. Phil. Mag. **56**, 485 (1987).
- [71] I.S. Lyubutin, C.-R. Lin, Y.-T. Tseng, A. Spivakov, A.O. Basakakov, S.S. Starchikov, K.O. Funtov, C.-J. Jhang, Y.-J. Tsai, H.-S. Hsu. Mater. Characterization **150**, 213 (2019).
- [72] J. Yu, F. Chen, W. Gao, Y. Ju, X. Chu, S. Che, F. Sheng, Y. Hou. Nanoscale Horiz. **2**, 81 (2017).
- [73] A. Bordet, R.F. Landis, Y.W. Lee, G.Y. Tonga, J.M. Asensio, C.H. Li, P.-F. Fazzini, K. Soulantica, V.M. Rotello, B. Chaudret. ACS Nano **13**, 2870 (2019).
- [74] A. Gangwar, S.S. Varghese, S.S. Meena, C.L. Prajapat, N. Gupta, N.K. Prasad. J. Mag. Magn. Mater. **481**, 251 (2019).

Редактор Т.Н. Василевская