

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND MAGNETIC PROPERTIES IN Fe/Fe₃O₄ NANOCOMPOSITES

Do Hung Manh^{1*}, Le Thi Hong Phong¹, Ta Ngoc Bach¹,
 Nguyen Van Dang², Nguyen Van Khien², Ivan Skorvanek³

¹Institute of Materials Science - Vietnam Academy of Science and Technology,

²TNU - University of Sciences, ³Slovak Academy of Sciences, Kosice, Slovakia

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	06/9/2022	The influence of annealing temperature on the structure, morphology and magnetic properties of Fe/Fe ₃ O ₄ nanocomposite powder was investigated. The samples were fabricated by combining high-energy ball milling and annealing at temperatures of 623, 723 and 823 K. The structure and morphology of the samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy. These measurements indicated the evolution of the crystalline phases of the samples as the temperature increases. At the same time, the morphology of the samples changed abnormally at different annealing temperatures: granular (623 K), leaf (723 K) and rod (823 K). The room-temperature magnetization measurements pointed out a decrease of saturation magnetization as annealing temperature increases, while coercivity increases. Besides, the presence of a Verwey phase transition near 120 K is confirmed the good crystal quality of Fe ₃ O ₄ phase. Our study demonstrates the possibility of tuning the morphology and magnetism in iron/iron oxide nano systems through controlled oxidation at the different temperatures.
Revised:	07/10/2022	
Published:	10/10/2022	
KEYWORDS		
Fe/Fe ₃ O ₄ nanocomposites		
Lamellar structure		
X-ray diffraction		
Magnetic properties		
Verwey phase transition		

CẤU TRÚC, HÌNH THÁI VÀ TÍNH CHẤT TỪ TRONG NANO TỔ HỢP Fe/Fe₃O₄

Đỗ Hùng Mạnh^{1*}, Lê Thị Hồng Phong¹, Tạ Ngọc Bách¹,
 Nguyễn Văn Đăng², Nguyễn Văn Khiên², Ivan Skorvanek³

¹Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ³Viện Hàn lâm Khoa học Slovakia, Kosice, Slovakia

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	06/9/2022	Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên cấu trúc, hình thái và tính chất từ của các mẫu bột tổ hợp nano Fe/Fe ₃ O ₄ đã được khảo sát. Các mẫu bột nano được chế tạo bằng cách kết hợp giữa nghiền bi năng lượng cao và ủ nhiệt tại các nhiệt độ 623, 723 và 823 K. Cấu trúc, hình thái các mẫu được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét. Các phép đo này chỉ ra sự tiến triển của các pha tinh thể của các mẫu khi nhiệt độ tăng. Đồng thời hình thái của các mẫu thay đổi bất thường tại các nhiệt độ ủ khác nhau: dạng hạt (623 K), dạng lá (723 K) và dạng thanh (823 K). Các phép đo từ nhiệt độ phòng cho thấy từ độ bão hòa giảm khi nhiệt độ ủ tăng, trong khi đó lực kháng từ tăng. Bên cạnh đó, sự có mặt của chuyển pha Verwey gần 120 K chứng tỏ phẩm chất tinh thể tốt của pha Fe ₃ O ₄ . Nghiên cứu của chúng tôi chứng minh khả năng điều khiển hình thái và từ tính trong hệ Fe/ôxit Fe thông qua sự ôxy hóa có điều khiển tại các nhiệt độ khác nhau.
Ngày hoàn thiện:	07/10/2022	
Ngày đăng:	10/10/2022	
TỪ KHÓA		
Fe/Fe ₃ O ₄		
Cấu trúc dạng lá		
Nhiễu xạ tia X		
Các tính chất từ		
Chuyển pha Verwey		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6436>

* Corresponding author. Email: manhdh.ims@gmail.com

1. Giới thiệu

Các vật liệu nano từ nói chung và các vật liệu nano tổ hợp (chứa 2 hay nhiều pha tinh thể) nói riêng là các đối tượng thu hút sự quan tâm nghiên cứu về cả 2 khía cạnh cơ bản và ứng dụng [1] – [5]. Các vật liệu tổ hợp chứa hai pha từ tính có thể ẩn chứa những hiệu ứng và tính chất nổi trội như trao đổi hiệu dịch, liên kết trao đổi, trạng thái siêu thuận từ, lực kháng từ tăng cường, từ trở khổng lồ,... [7] – [11]. Liên kết trao đổi hoàn hảo giữa 2 pha từ tính có thể nâng cao khả năng ứng dụng của nam châm nano tổ hợp [9], y-sinh [3]; trao đổi hiệu dịch lớn mang đến tiềm năng ứng dụng trong bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên, điện tử spin [11], phối hợp trở kháng tốt tạo tiền đề tốt cho ứng dụng trong hấp thụ sóng điện từ trong vùng tần số cao [8].

Một trong những hiện tượng thú vị liên quan đến các hợp chất chứa Fe_3O_4 là sự xuất hiện của chuyển pha Verwey tại nhiệt độ T_V gần 120 K, hiện tượng được biết rộng rãi do sự thay đổi đột ngột cấu trúc tinh thể từ đơn tà (monoclinic) sang lập phương (cubic) của các vật liệu có cấu trúc spinel đảo [7], [12] – [14]. Sự thay đổi cấu trúc thường đi kèm với những chuyển pha loại 1 của các đặc trưng điện từ. Chuyển pha này chỉ tồn tại trong Fe_3O_4 đơn tinh thể (dạng khối hoặc dạng hạt với tỉ phần hoàn hảo) và biến mất khi lệch về tỉ phần, khuyết tật mạng, hoặc kích thước hạt trung bình dưới 6 nm [7], [13], [14].

Hệ nano dị thể Fe/ôxít Fe được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như: nghiền bi và ủ nhiệt [5], [15], [16], tổng hợp hóa học [4], [8], khử Fe_2O_3 trong hydro [10], [17], [18], phân hủy FeO bằng nhiệt [9], [19]. Mặc dù có khá nhiều báo cáo về nghiên cứu tổng hợp và tính chất của hệ tổ hợp 2 pha từ, nhưng theo hiểu biết tốt nhất của chúng tôi vẫn còn một số vấn đề cần được làm sáng tỏ như chuyển biến về cấu trúc, thù hình và tính chất của vật liệu dưới tác động của nhiệt độ ô xy hóa.

Gần đây chúng tôi báo cáo về hệ vật liệu tổ hợp Fe/ Fe_3O_4 chế tạo bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao kết hợp ủ nhiệt tại 773 K dưới nồng độ O_2 có kiểm soát. Tỉ phần mỗi pha Fe và Fe_3O_4 đã được xác định, hình thái dạng lá và sự có mặt của chuyển pha Verwey trong cấu trúc này đã được phát hiện lần đầu tiên [7]. Đặc biệt, sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ bão hòa có thể tiên đoán bằng luật Bloch. Trong bài báo này, chúng tôi báo cáo chi tiết về sự tiến triển của các pha tinh thể, hình thái cũng như tính chất từ của vật liệu tổ hợp Fe/ Fe_3O_4 được ô xy hóa dưới các nhiệt độ khác nhau.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp vật liệu tổ hợp Fe/ Fe_3O_4

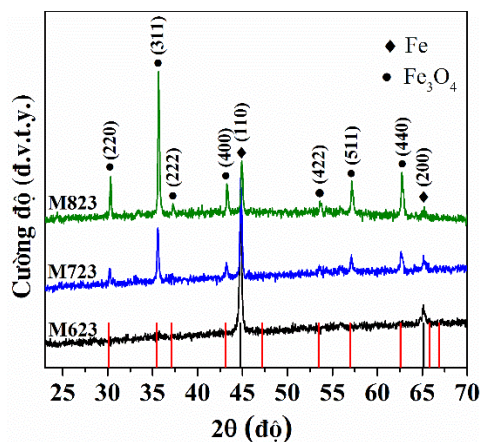
Bột sắt thương mại với kích thước hạt cỡ 10 μm (Merck) được nghiền bằng thiết bị nghiền bi năng lượng cao Pulverisette 6 trong không khí dùng bình và bi nghiền bằng thép cứng. Thông số nghiền cụ thể như sau: tỉ lệ bi: bột 15:1 và tốc độ 450 vòng/phút, thời gian 2 giờ. Bột thu được sau khi nghiền được ủ dưới hỗn hợp khí N_2 và O_2 (chiếm 30% thể tích) tại các nhiệt độ 623, 723 và 823 K trong 1 giờ sau đó để nguội tới nhiệt độ phòng (chi tiết xem [6]). Các mẫu sau ủ nhiệt được đặt tên lần lượt M623, M723 và M823 tương ứng với nhiệt độ ủ.

2.2. Đặc trưng của các mẫu

Cấu trúc của các mẫu được đặc trưng bằng cách dùng nhiễu xạ kế SIEMENS D5005 với phát xạ Cu-K α có bước sóng $\lambda = 0,154$ nm. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi với góc 2θ trong khoảng 20° - 70° . Giản đồ XRD của các mẫu được làm mịn trước khi đánh giá các thông số cấu trúc bằng phần mềm X'Pert HighScore Plus thương mại [6]. Hình thái được nghiên cứu bằng thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường Hitachi S-4800. Các đường cong từ độ phụ thuộc từ trường và nhiệt độ được đo với từ kế MPMS-XL-5 (Quantum Design) trong khoảng nhiệt độ 5-350 K và từ trường cao nhất đến 15 kOe.

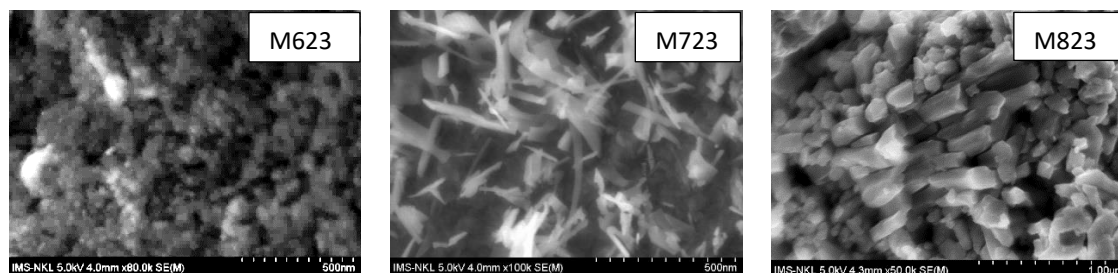
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích cấu trúc và hình thái



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu. Hệ vạch nhiễu xạ chuẩn của Fe_3O_4 được dùng để so sánh

Giản đồ XRD của các mẫu được chỉ ra trong Hình 1. Hệ vạch nhiễu xạ chuẩn của pha Fe_3O_4 có cấu trúc lập phương tâm khối được dùng để so sánh. Tất cả các vạch nhiễu xạ của các mẫu đều có cường độ mạnh và sắc nét chứng tỏ các mẫu có độ tinh thể hóa cao. Hình 1 cũng cho thấy các mẫu M623, M723 và M823 tương ứng thể nhiễu xạ của Fe (01-087-0722) và Fe_3O_4 (01-074-1909). Các vị trí và tỉ số cường độ tương đối giữa các vạch nhiễu xạ của các mẫu trong nghiên cứu này phù hợp với những kết quả đã công bố [7], [20]. Đồng thời, hằng số mạng của pha Fe_3O_4 lần lượt là 8,392, 8,395 và 8,397 Å tương ứng với các mẫu M623, M723 và M823, các giá trị này tương đương với giá trị của pha tinh thể trong mẫu khối Fe_3O_4 [21]. Từ hai điểm phân tích nêu trên có thể giả thiết rằng pha tinh thể Fe_3O_4 trong nghiên cứu này có tỉ phần tốt và độ tinh thể cao. Tỉ phần pha Fe trong các mẫu được xác định bằng phần mềm HighScore Plus thương mại [6] kết hợp với so sánh cường độ các vạch nhiễu xạ đặc trưng (110) của pha Fe, kết quả được đưa ra trong Bảng 1.



Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu M623, M723 và M823

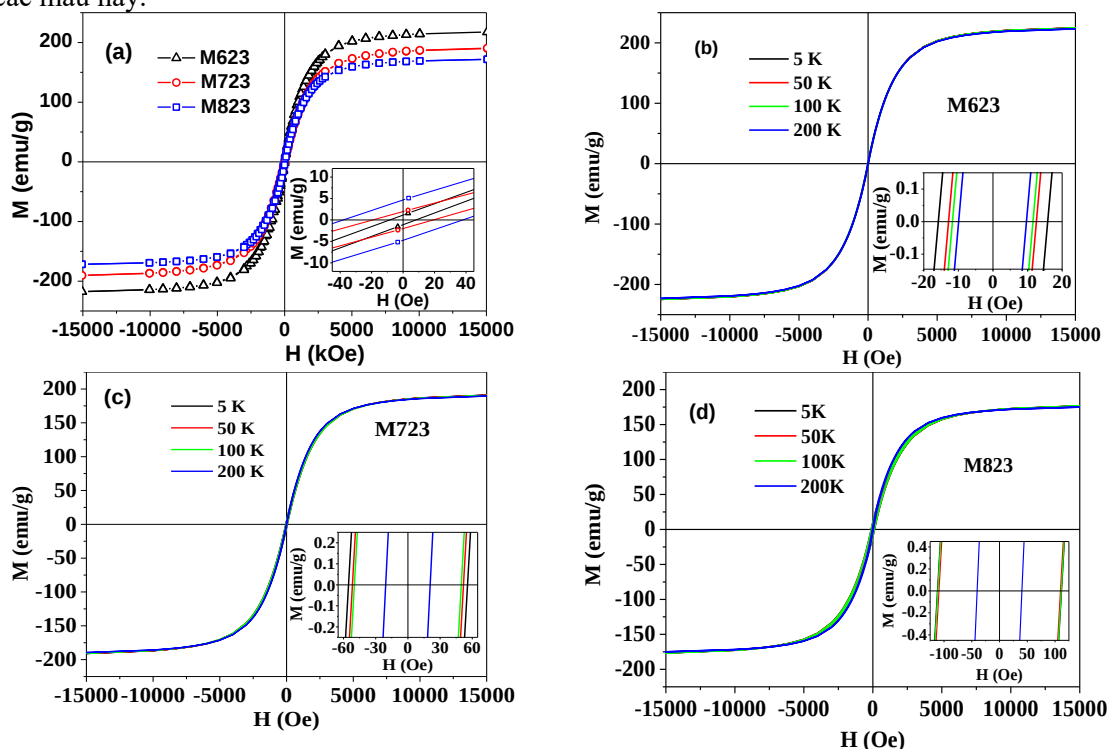
Hình 2 thể hiện các ảnh SEM của tất cả các mẫu cho thấy sự thay đổi hình thái khi tăng nhiệt độ ủ. Với mẫu M623 đa số là các hạt có kích thước trong khoảng 30-40 nm, trong khi đó dạng lá chiếm đa số trong mẫu M723 với chiều dài trong khoảng 150-300 nm và bề dày khoảng 25-30 nm, tương tự như công bố [7]. Nhiệt độ ủ tăng đã làm cho phần lớn dạng lá đã chuyển thành dạng thanh trong mẫu M823.

3.2. Tính chất từ

Các phép đo từ độ phụ thuộc từ trường $M(H)$ tại 300 K được thực hiện cho các mẫu và được trình bày trong Hình 3a. Các đường cong $M(H)$ của các mẫu thể hiện sự trơn nhẵn và không có

vai có thể là dấu hiệu của tương tác trao đổi tốt giữa 2 pha từ Fe và Fe_3O_4 [7], [9]. Tuy nhiên cần có thêm các đường $M(H)$ có dạng trơn nhẵn tại các nhiệt độ thấp để có thể khẳng định 2 pha từ tính có liên kết trao đổi tốt. Vì thế, các phép đo $M(H)$ tại các nhiệt độ 5, 50, 100, 200 K đã được thực hiện cho các mẫu và kết quả được trình bày trong Hình 3b, c và d. Các đường $M(H)$ từ các Hình 3b, c và d có dạng trơn nhẵn đã củng cố giả thiết về liên kết trao đổi hoàn hảo giữa 2 pha từ tính.

Các thông số từ của các mẫu tại 300 K được suy ra từ các đường cong $M(H)$ và tóm tắt trong Bảng 1. Giá trị từ độ bão hòa (M_S) giảm từ 216 emu/g cho M623 xuống tới 190 emu/g và 168 emu/g cho mẫu M723 và M823. Kết quả này hoàn toàn phù hợp bởi pha Fe_3O_4 với M_S tại nhiệt độ phòng (92 emu/g) thấp hơn đáng kể M_S của Fe (220 emu/g) [7]. Các giá trị M_S của các M723 và M823 cũng là khá cao so với M_S của chỉ riêng pha Fe_3O_4 cho thấy sự có mặt của pha Fe trong các mẫu này.



Hình 3. Các đường $M(H)$ của các mẫu được đo tại: (a) nhiệt độ phòng, (b), (c), và (d) các nhiệt độ khác nhau

Lực kháng từ (H_C) của M723 và M823 cao hơn so với M623 có thể do đóng góp của nhiều tham số như kích thước, hình dạng, tương tác giữa 2 pha từ, ... Các tác giả [22] báo cáo hiệu ứng ghim spin tăng cường xuất hiện trong vật liệu cấu trúc lõi/vỏ chứa 2 pha từ với lớp vỏ rất mỏng cũng là nguyên nhân quan trọng làm tăng H_C .

Phân tích các thông số từ trong các Hình 3b, c và d cho thấy M_S của các mẫu trong khoảng nhiệt độ từ 5 đến 350 K gần như không đổi, trong khi đó các giá trị H_C giảm rõ rệt hơn. Sự ổn định của M_S là do các pha Fe, Fe_3O_4 có nhiệt độ trật tự từ khá cao với nhiệt độ chuyển pha sắt từ-thuận từ (T_C) là 893 K của Fe_3O_4 và 1044 K của Fe [23], trong khi đó sự giảm của H_C tại 300 K so với các nhiệt độ thấp hơn được tin rằng liên quan đến liên kết trao đổi giữa 2 pha Fe và Fe_3O_4 . Tại nhiệt độ thấp, tương tác spin mạnh khiến tính dị hướng tăng cường [24] hay H_C tăng, trong khi đó thăng giáng nhiệt tại 300 K làm suy giảm tính dị hướng và khiến H_C giảm [21].

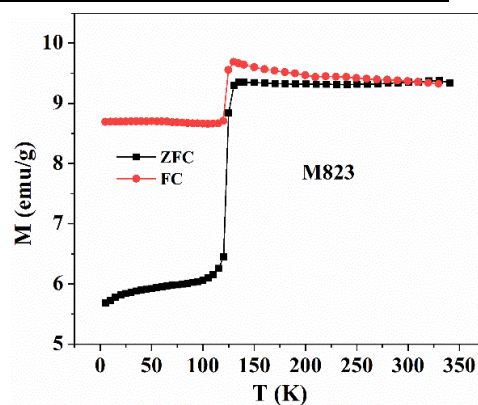
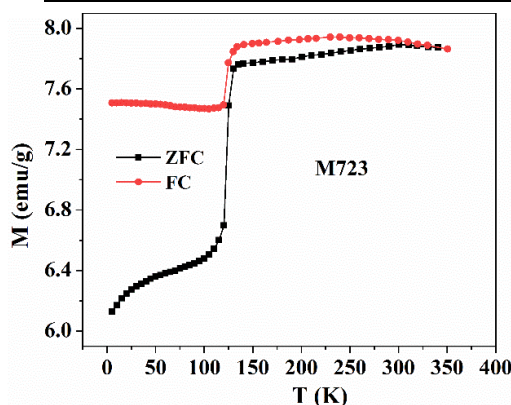
Tỉ phân pha của Fe và Fe_3O_4 trong các mẫu M623, M723 và M823 được ước tính bằng so sánh các giá trị M_S tại 300 K, được chuẩn hóa theo khối lượng tổng cộng của mẫu, dùng phương trình sau [7]:

$$M_S(a + b) = aM_S^{Fe} + bM_S^{Fe_3O_4} \quad (1)$$

Trong đó, a và b là % trọng lượng của các pha Fe và Fe_3O_4 và $(a + b) = 100\%$, M_S^{Fe} và $M_S^{Fe_3O_4}$ là từ độ bão hòa của các mẫu khối tương ứng của Fe và Fe_3O_4 . Kết quả đánh giá tỉ phần các pha cho các mẫu được thể hiện trong Bảng 1. Từ Bảng này có thể thấy, tỉ phần các pha Fe và Fe_3O_4 trong các mẫu được đánh giá từ số liệu XRD và giá trị M_S theo phương trình (1) là khá gần nhau cho các mẫu và xu hướng thay đổi tỉ phần 2 pha là phù hợp với công bố gần đây [7].

Bảng 1. Từ độ bão hòa (M_S), lực kháng từ (H_C) và tỉ phần các pha Fe, Fe_3O_4 được đánh giá từ số liệu XRD, giá trị M_S theo phương trình (1) và tham khảo

Tên mẫu	M_S (emu/g)	H_C (Oe)	% trọng lượng				Tham khảo
			Từ số liệu XRD		Từ giá trị M_S		
			Fe	Fe_3O_4	Fe	Fe_3O_4	
M623	216	8	95,5	4,5	96,8	3,2	[7]
M723	190	19	78,2	21,8	76,5	23,5	
M823	168	37	52,12	47,88	59,4	40,6	
M30	172	21	57,8	42,2	63,1	36,9	



Hình 4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ dưới điều kiện làm lạnh có từ trường ($M_{FC}(T)$), và không có từ trường ($M_{ZFC}(T)$), từ trường đo là 100 Oe, cho 2 mẫu M723 và M823

Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ trong điều kiện làm lạnh mẫu có từ trường $M_{FC}(T)$ và không có từ trường $M_{ZFC}(T)$ được thể hiện trong Hình 4 cho 2 mẫu M723 và M823.

Các đường cong đều cho thấy sự thay đổi đột ngột của từ độ tại nhiệt độ gần với 120 K, phù hợp với nhiệt độ chuyển pha Verwey (T_V) của Fe_3O_4 [7], [12]. Người ta đã biết rất rõ là chuyển pha Verwey trong các mẫu khối, đơn tinh thể sẽ biến mất khi phẩm chất tinh thể suy giảm (không đúng tỉ phần, độ tinh thể hóa kém hoặc khi kích thước hạt dưới 6 nm) [12], [25], [26]. Nhiệt độ T_V quan sát thấy trong các mẫu này ngụ ý rằng pha Fe_3O_4 có tỉ phần phù hợp và độ tinh thể cao, phù hợp với phân tích giá trị hằng số mạng của các mẫu ở phần trên. Đánh giá mức độ thay đổi hay bước nhảy của từ độ (từ vị trí đỉnh và vị trí đáy trên các đường $M_{FC}(T)$ là 0,35 emu/g và 1,1 emu/g, còn trên các đường $M_{ZFC}(T)$ là 1,1 emu/g và 3 emu/g tương ứng với M723 và M823. Như vậy có thể nói rằng: i) mẫu có tỉ phần Fe_3O_4 cao hơn sẽ có chuyển pha sắc nét hơn, phù hợp với công bố trước đây của chúng tôi [7] và ii) điều kiện đo ZFC cho phép quan sát T_V tốt hơn. Giải thích hiện tượng Verwey trên các đường đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ các tác giả [11] cho rằng bước nhảy của từ độ là do sự tái định hướng đột ngột của mô men từ dọc theo các trục từ hóa dễ của chúng.

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công các mẫu vật liệu tổ hợp nano Fe/ Fe_3O_4 bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao kết hợp với oxy hóa có điều khiển tại các nhiệt độ khác nhau. Các kết quả

XRD cho thấy pha Fe_3O_4 trong các mẫu có độ tinh thể cao, tỉ phần tốt và tăng dần khi nhiệt độ tăng từ 623 K tới 823 K, trong khi đó các mẫu chuyển từ dạng hạt sang lá và sau cùng là dạng thanh. Giá trị M_s giảm dần khi tỉ phần pha Fe_3O_4 tăng, trong khi đó H_c tăng dần. Liên kết trao đổi hoàn hảo giữa hai pha từ tính của Fe và Fe_3O_4 được minh chứng qua các đường cong từ độ phụ thuộc từ trường tại các nhiệt độ khác nhau. Phép đo $M_{\text{ZFC}}(T)$ có độ nhạy cao hơn so với $M_{\text{FC}}(T)$ trong việc phát hiện chuyển pha Verwey trong các vật liệu chứa pha Fe_3O_4 có chất lượng tinh thể cao.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình Hỗ trợ nghiên cứu viên cao cấp năm 2022 mã số NVCC04.12/22-22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] A. V. B. Reddy, Z. Yusop, J. Jaafar, Y. V. M. Reddy, A. B. Aris, Z. A. Maji, J. Talib, and G. Madhavi, "Recent Progress on Fe-based nanoparticles: Synthesis, Properties, Characterization and Environmental Applications," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, pp. 3537-3553, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.07.035.
- [2] M. V. Hernandez, I. M. Bobadilla, R. G. G. Gonzalez, E. R. Garcia, R. V. O. Velazquez, L. A. Juarez, and I. T. Pacheco, "Nanoparticles as Potential Antivirals in Agriculture," *Agriculture*, vol. 10, 2020, Art. no. 444, doi: 10.3390/agriculture10100444.
- [3] N. V. Long, Y. Yang, T. Teranishi, C. M. Thi, Y. Cao, and M. Nogami, "Biomedical Applications of Advanced Multifunctional Magnetic Nanoparticles," *J. Nanosci. Nanotech.*, vol. 15, pp. 10091-10107, 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.11691.
- [4] L. Wang, J. Li, Z. Wang, L. Zhao, and Q. Jiang, "Low-temperature hydrothermal synthesis of α -Fe/ Fe_3O_4 nanocomposite for fast Congo red removal," *Dalton Trans.*, vol. 42, pp. 2572-2579, 2013, doi: 10.1039/C2DT32245E.
- [5] A. Boutemedjet, S. Djerad, L. Tifouti, and K. Bachari, "Effect of Fe content on the effectiveness of Fe/ Fe_3O_4 catalyst in Fenton process," *J. Water Process. Eng.*, vol. 41, 2021, Art. no. 102079, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102079.
- [6] D. K. Tung, D. H. Manh, L. T. H. Phong, P. H. Nam, D. N. H. Nam, N. T. N. Anh, H. T. T. Nong, M. H. Phan, and N. X. Phuc, "Iron nanoparticles fabricated by high energy ball milling for magnetic hyperthermia," *J. Electron. Mater.*, vol. 45, pp. 2644-2650, 2016, doi: 10.1007/s11664-016-4457-x.
- [7] H. M. Do, T. H. Le, X. P. Nguyen, H. N. Pham, T. H. Ngo, T. H. Nguyen, T. P. Pham, M. H. Phan, J. Kovac, and I. Skorvanek, "Oxidation-controlled magnetism and Verwey transition in Fe/ Fe_3O_4 lamellae," *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.*, vol. 5, pp. 263-269, 2020, doi: 10.1016/j.jsamd.2020.04.001.
- [8] S. Wang, M. Zhang, Q. Liu, P. Zhang, K. Zhang, and X. Kong, "Synthesis of chain-like α -Fe/ Fe_3O_4 core/shell composites exhibiting enhanced microwave absorption performance in high-frequency under an ultrathin matching thickness," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, pp. 21040-21050, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-0250-3.
- [9] S. Yamamuro and T. Tanaka, "Exchange-coupled Fe/ Fe_3O_4 magnetic nanocomposite powder prepared by eutectoid decomposition of FeO ," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 126, pp. 152-155, 2019, doi: 10.2109/jcersj2.17237.
- [10] P. Brahma, S. Banerjee, D. Das, P. K. Mukhopadhyay, S. Chatterjee, A. K. Nigam, and D. Chakravorty, "Properties of nanocomposites of α -Fe and Fe_3O_4 ," *J. Magn. Magn. Matter.*, vol. 246, pp. 162-168, 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(02)00044-6.
- [11] Q. K. Ong, X. M. Lin, and A. Wei, "The role of frozen spins in the exchange anisotropy of core/shell Fe@ Fe_3O_4 nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 2665-2672, 2011, doi: 10.1021/jp110716g.
- [12] F. Walz, "The Verwey transition - a topical review," *J. Phys.: Condens. Mater.*, vol. 14, pp. R285-R340, 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/12/203.
- [13] G. F. Goya, "Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 3520-3528, 2003, doi: 10.1063/1.1599959.
- [14] A. Mitra, J. Mohapatra, S. S. Meena, C. V. Tomy, and M. Aslam, "Verwey transition in ultrasmall-sized octahedral Fe_3O_4 nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 19356-19362, 2014, doi: 10.1021/jp501652e.

- [15] E. Bonetti, L. Del Bianco, and S. Signoretti, "Synthesis by ball milling and characterization of nanocrystalline Fe_3O_4 and $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite system," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, 2001, Art. no. 1806, doi: 10.1063/1.1339855.
- [16] F. C. C. Moura, M. H. Araujo, R. C. C. Costa, J. D. Fabris, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, and R. M. Lago, "Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites," *Chemosphere*, vol. 60, 2005, Art. no. 1118, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.12.076.
- [17] L. J. Zhao, H. Yang, S. Li, L. Yu, Y. Cui, X. Zhao, and S. Feng, "The effect of aging time and calcination temperature on the magnetic properties of $\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 301, pp. 287-291, 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2005.07.029.
- [18] T. Park, S. Sambasivan, D. Fischer, W. Yoon, J. Misewich, and S. Wong, "Electronic Structure and Chemistry of Iron-Based Metal Oxide Nanostructured Materials: A NEXAFS Investigation of BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 10359-10369, 2008, doi: 10.1021/jp801449p.
- [19] K. Tokumitsu and T. Nasu, "Preparation of lamellar structured $\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ complex particle by thermal decomposition of wustite," *Scr. Mater.*, vol. 44, pp. 1421-1424, 2001, doi: 10.1016/S1359-6462(01)00851-X.
- [20] N. N. Song, H. T. Yang, X. Ren, Z. A. Li, Y. Luo, J. Shen, W. Dai, X. Q. Zhang, and Z. H. Cheng, "Non-monotonic size change of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles in the scale-up synthesis," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 2804-2810, 2013, doi: 10.1039/C3NR33950E.
- [21] M. H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. L. Kelley, S. Chandra, K. S. Repa, Z. Nemati, R. Das, O. Iglesias, and H. Srikanth, "Exchange bias effects in iron oxide-based nanoparticle systems," *Nanomaterials*, vol. 6, 2018, Art. no. 221, doi: 10.3390/nano6110221.
- [22] S. H. Moon, S. Noh, J. H. Lee, T. H. Shin, Y. Lim, and J. Cheon, "Ultrathin Interface Regime of Core-Shell Magnetic Nanoparticles for Effective Magnetism Tailoring," *Nano letters*, vol. 17, pp. 800-804, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04016.
- [23] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, New York, 2009.
- [24] X. Sun, N. F. Huls, A. Sigdel, and S. Sun, "Tuning exchange bias in core/shell $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 246-251, 2012, doi: 10.1021/nl2034514.
- [25] G. F. Goya, "Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 3520-3528, 2003, doi: 10.1063/1.1599959.
- [26] A. Mitra, J. Mohapatra, S. S. Meena, C. V. Tomy, and M. Aslam, "Verwey transition in ultrasmall-sized octahedral Fe_3O_4 nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 19356-19362, 2014, doi: 10.1021/jp501652e.