

سنتز ترمو- مکانوشیمیایی، بررسی خواص فیزیکی و مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت - منیزیم

وحید عباسی چیانه^{۱*}، عبدالله حاج علیلو^۲

^۱دانشگاه صنعتی ارومیه، گروه مهندسی معدن و مواد، ارومیه، ایران.

^۲دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی مواد، تبریز، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۰/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۴/۳

چکیده جانشینی Mg^{2+} در نانوذرات فریت کبالت باعث بهبود خواصی از قبیل پایداری شیمیایی، مقاومت به خوردگی، ناهمسانگردی بلورهای مغناطیسی و خواص نوری- مغناطیسی می‌شود. در این تحقیق آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یک روش ساده و ارزان برای تولید نانوذرات فریت کبالت - منیزیم به کار گرفته شد و خواص فیزیکی و مغناطیسی فریت حاصل بررسی شده است. به منظور مشخصه‌یابی محصولات از پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ذرات پودری حاصل از آسیاب نامنظم و اندازه آنها در محدوده ۵-۴۸ نانومتر می‌باشد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد پس از ۳۰ ساعت آسیاکاری و زیتتر در دماهایی بیش از $700^{\circ}C$ تک‌فاز فریت کبالت - منیزیم تشکیل و اندازه دانه‌ها از ۳۳ تا ۸۵ نانومتر و کرنش شبکه ۰٫۸۸ تا ۰٫۷۵ درصد تخمین زده شد. با افزایش دمای زیتترینگ از $700^{\circ}C$ تا $1100^{\circ}C$ خواص مغناطیسی تک‌فاز تولید شده بهبود یافته و نفوذ پذیری مغناطیسی با افزایش دمای زیتترینگ به دلیل تغییر ساختاری افزایش یافت. آنالیز نتایج نشان داد در دمای زیتترینگ پایین ($1000^{\circ}C$ زیر) خواص پارامغناطیسی و در دمای بالاتر از $1000^{\circ}C$ حالت فرومغناطیس شدید با حلقه پسماند S شکل بر نمونه حاکم است.

کلمات کلیدی: تک‌فاز فریت کبالت- منیزیم، خواص مغناطیسی، آلیاژسازی مکانیکی.

Thermo Mechano-Chemical Synthesis, Physical Characterization and Magnetic Properties of Co-Mg-Ferrite Nanoparticles

Vahid Abbasi-Chineh^{1*}, Abdollah Hajalilou²

¹Urmia University of Technology, Department of Mining and materials Engineering, Urmia, Iran.

²University of Tabriz, Department of Materials Engineering, Tabriz, Iran.

Abstract Substitution of Mg^{2+} in ferrite nanoparticles improves properties such as chemical stability, corrosion resistance, magnetic anisotropy, and optical-magnetic properties. In this study Co-Mg-Ferrite single phase is synthesized using mechanical alloying as a simple and inexpensive method. XRD and SEM were used for characterizing the samples. Shape of powder particles after milling was irregular and their size was in the range of 5-48 nm. XRD results revealed that after 30 hours of milling and sintering at temperatures above $700^{\circ}C$, single phase Co-Mg-ferrite is produced. Grain size of the sintered products is 33 to 85 nm and the lattice strain is 0.88 to 0.75%. Increasing the sintering temperature from $700^{\circ}C$ to $1100^{\circ}C$ resulted in improved magnetic properties. Magnetic permeability increased with increasing sintering temperature due to structural changes. Paramagnetic properties in samples sintered below $1000^{\circ}C$ are dominant while sintering at $1100^{\circ}C$ produced a strong ferromagnetic state giving a well-formed sigmoid-shape hysteresis loop.

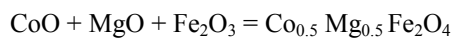
Keywords: Co-Mg-Ferrite Single Phase, Magnetic Properties, Mechanical Alloying.

۱- مقدمه

آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یک روش ساده و ارزان برای تولید نانوذرات فریت اسپینل کبالت- منیزیم به کار گرفته شد.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، به منظور تولید نانوذرات $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ اکسید های کبالت، منیزیم و آهن به عنوان مواد اولیه انتخاب شد و سپس پودرها براساس نسبت جرمی طبق واکنش زیر مخلوط شدند.



در مرحله اول مخلوط پودرها در دستگاه آلیاژسازی مکانیکی انرژی بالا به مدت ۳۰ ساعت با استفاده از ۱۰ گلوله فولادی به قطر ۱۸ میلی متر داخل محفظه از جنس فولاد زنگ نزن تحت اتمسفر هوای معمولی آسیاکاری شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰:۱ انتخاب شد. در مرحله دوم به منظور بررسی تاثیر دمای زیتتریگ، پودرها تحت پرس هیدرولیک (نیروی ۱۰ تن) به شکل استوانه با قطر ۲۰ میلی متر تبدیل شدند. برای بررسی اثر دمای پخت، نمونه ها به پنج گروه تقسیم شدند که در دماهای مختلف از 700°C تا 1100°C و در فواصل دمایی 100°C به مدت ۱۰ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. فاز و ساختار نمونه ها توسط پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. هم چنین برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها از قبیل اشباع مغناطش و نیروی پسماند از هستوگراف B-H استفاده شد. آزمون ارسمیدس برای محاسبه چگالی نمونه ها انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز فازی

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای آسیاکاری شده بعد از ۳۰ ساعت که در دماهای مختلف از 700°C تا 1100°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفته اند را نشان می دهد. نتایج نشان داد بعد از ۳۰ ساعت آسیاکاری پیک های مربوط به مواد اولیه روی نمودار اشعه ایکس مشاهده نمی شود و پیک های تک فاز فریت کبالت - منیزیم مشاهده می گردد ولی شدت پیک ها بسیار کم می باشد که می تواند به دلیل اندازه بسیار

طی دهه های اخیر، سنتز نانوذره های فریت های اسپینلی علاقه بسیاری از محققین را به خاطر خواص مغناطیسی و الکتریکی عالی و استفاده آنها در بسیاری از کاربردها مانند وسایل مغناطیسی، دیسک ها، کاست ها، جذب کننده های مایکروویو و ترکیب های فعال جلب کرده است [۱-۵]. میان فریت های اسپینل، جانشینی Mg^{2+} در نانوذرات $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ باعث بهبود خواصی از قبیل پایداری شیمیایی عالی، مقاومت به خوردگی بالا، ناهمسانگردی بلورهای مغناطیسی و خواص نوری- مغناطیسی می شود [۶-۸]. حداکثر خواص مغناطیسی در میزان $X=0.5$ به دست می آید [۹]. از آنجایی که خواص مغناطیسی فریت های اسپینلی ارتباط تنگاتنگی با ریزساختار و اندازه دانه دارد استفاده آنها در کاربردهایی مانند ذخیره داده پیشرفته، محافظت مایکروویو و بیومواد نیاز به کنترل دقیق ریزساختار، اندازه ذرات و کاهش قابل توجه ابعاد به تک حوزه دارد [۱۰]. تا به حال روش های متعددی برای سنتز نانوذرات $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ پیشنهاد شده است. روش های سنتی مانند پرس گرم و سرد و سنتز در دمای بالا، شامل بعضی محدودیت ها به خاطر ناهمگنی مخلوط پودرهای اولیه، رشد دانه ها در دمای بالا و فصل مشترک ضعیف بین ذرات پودری هستند [۱۱-۱۳]. بنابراین روش های دما پایین از قبیل هم رسوبی شیمیایی، سل- ژل و روش های گرمایی به کمک مایکروویو توسط محققان ارائه شده است [۱۴-۱۷].

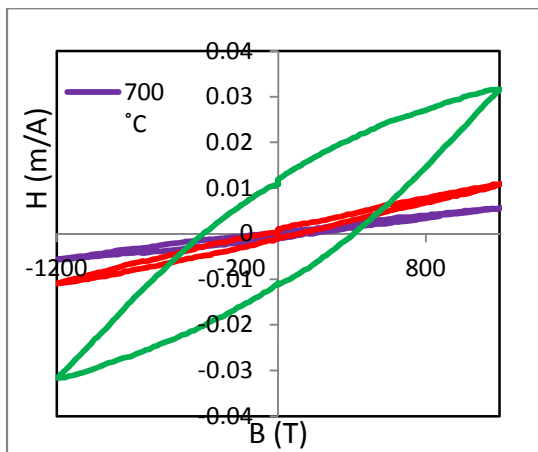
روش آلیاژسازی مکانیکی یکی دیگر از روش های مناسب و مقرون به صرفه است که برای تولید نانوذرات فریت های مغناطیسی پیشنهاد شده است. آلیاژسازی مکانیکی فرآیندی است که در آن مخلوط های پودری در یک آسیاب در معرض برخورد های پرا انرژی گلوله ها قرار می گیرد. این فرآیند اغلب در محیط اتمسفر خنثی انجام می شود. در حین آلیاژسازی مکانیکی دو رخداد مهم جوش خوردن و شکستن مکرر ذرات پودر اتفاق می افتد. اگر سرعت جوش خوردن با سرعت شکستن برابر باشد و اندازه متوسط آنها ثابت بماند فرآیند آلیاژسازی رخ می دهد [۱۸]. در این تحقیق روش

۷۰۰ و ۱۱۰۰ °C و کرنش شبکه ۰/۸ تا ۰/۷۵ درصد تخمین زده شد. این نشان می‌دهد که با افزایش دمای زیتریگ اندازه دانه‌ها رشد و کرنش شبکه کاهش یافته است.

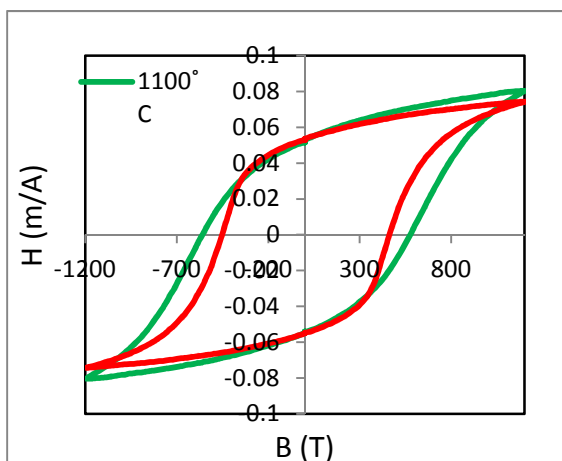
با افزایش دمای زیتریگ از ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ °C انتظار می‌رفت که پروسه قبلی اتفاق افتد ولی نتایج نشان داد که شدت پیک‌ها کاهش یافت که این امر می‌تواند به دلیل تغییر ساختاری و کاهش عنصر منیزیم در دماهای بالا باشد که نیازمند بررسی‌های دقیق‌تری است.

۲-۳ منحنی پسماند مغناطیسی

اشباع مغناطیسی یکی از فاکتورهای مهم برای ارزیابی خواص مواد مغناطیسی است. این فاکتور به‌خاطر حرکت اسپین‌ها در حوزه مغناطیسی و حرکت دیواره حوزه می‌باشد. عامل نفوذپذیری به شدت به ریزساختار، ساختار بلوری، دمای ترکیب مواد و زمان بعد از مغناطیس‌زدایی وابسته است.

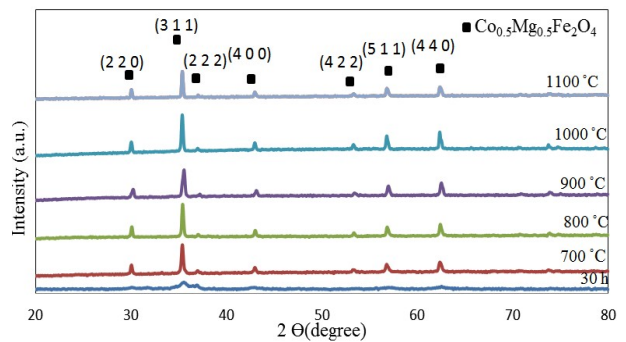


شکل ۲. حلقه هیستریز فریت کبالت - منیزیم در دماهای زیتریگ ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۳. حلقه پسماند مغناطیسی فریت کبالت - منیزیم در دماهای زیتریگ ۱۱۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.

کوچک بلورک‌های تشکیل شده و یا میزان کرنش باقی‌مانده بسیار زیاد در فازهای تشکیل شده باشد که نیازمند تحقیقات بیشتری است [۱۹]. بنابراین برای تعیین دمای سنتز، این نمونه‌ها در دماهای مختلف به مدت ۱۰ ساعت در کوره تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. به عبارت دیگر، به مدت سه ساعت دمای کوره تا حدود ۷۰۰ °C افزایش و ۱۰ ساعت در این دما نگه‌داشته شد و سپس به مدت سه ساعت برای کاهش دما تا دمای محیط، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.



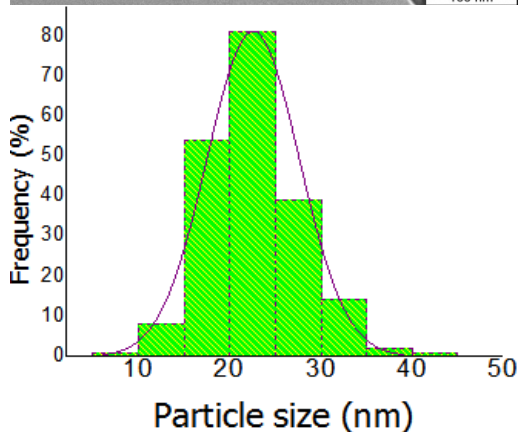
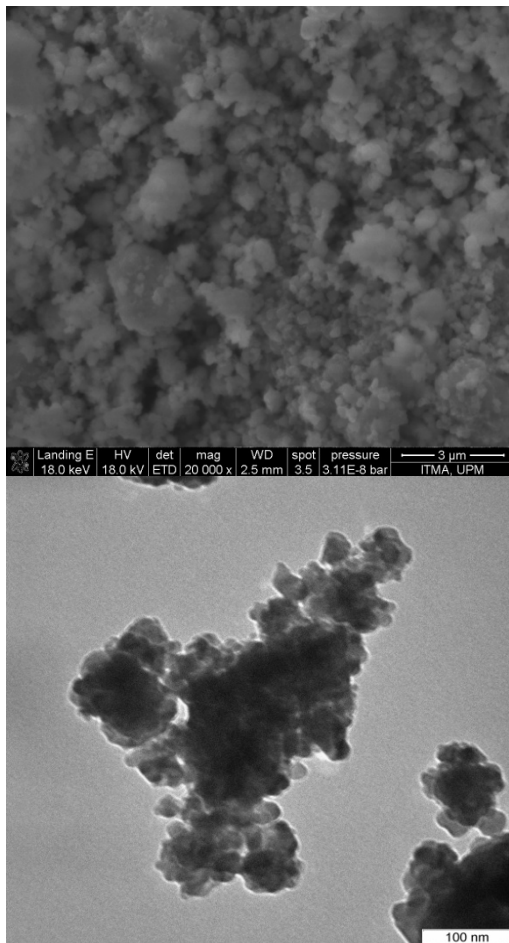
شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت ۳۰ ساعت و زیتتر در دماهای مختلف.

همان‌طور که از روی نمودار پرتو ایکس دیده می‌شود پس از ۳۰ ساعت آسیاکاری و زیتتر در ۷۰۰ °C پیک‌های مربوط به تک‌فاز فریت کبالت - منیزیم به‌طور کامل مشهود است. تمامی پیک‌ها با پیک‌های کارت‌های استاندارد (JCPDS) (طبق روش هاناوالت) مطابقت داشتند و هیچ پیک اضافی مشاهده نگردید. پیک‌های شاخص تک‌فاز فریت کبالت - منیزیم در صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۴۰) و (۵۱۱) می‌باشد. با افزایش دمای زیتریگ از ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ °C شدت پیک‌ها افزایش و پهنای پیک‌ها کاهش یافته که این می‌تواند به دلیل رشد دانه بلوری فاز تشکیل شده و یا کاهش کرنش شبکه باشد. بررسی دقیق‌تر این موضوع با استفاده از معادله ویلیامسون-هال [۲۰] محاسبه شد. رابطه مورد استفاده در این روش به صورت

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2\eta \sin \theta \quad (1)$$

است که d اندازه بلورک‌ها، η کرنش شبکه، β عرض پیک در نصف شدت پیک برحسب رادیان، θ محل پیک و λ طول موج اشعه X لامپ مس می‌باشد.

اندازه دانه‌ها از ۳۳ تا ۸۵ نانومتر به ترتیب در دماهای



شکل ۴. تصویر TEM از مورفولوژی ذرات پودری بعد از ۳۰ ساعت آسیاکاری و توزیع ذرات پودری.

مشاهده می‌شود بعد از زینترینگ در 700°C مورفولوژی

ذرات پودری تقریباً به شکل کروی تغییر کردند و با افزایش دمای زینترینگ به 800°C پدیده رشد دانه‌ها دیده شد. به هم چسبیدن ذرات پودری تغییر قابل توجهی است که در این دما مشاهده می‌گردد. این امر می‌تواند به دلیل تراکنش مغناطیسی بین ذرات باشد. با افزایش دمای زینترینگ به 900°C ذرات به هم متصل شده و مرزخانه‌ها مشاهده گردید و با ادامه فرایند (1000°C و 1100°C) رشد دانه همراه با تخلخل‌های ریز

شکل (۲) حلقه پسماند مغناطیسی فریت کبالت- منیزیم

برای نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود در میدان‌های مغناطیسی پایین قلمرو دیواره حوزه از حالت تعادلی خود آشفته شده‌اند. گشتاور مغناطیسی مجبور به خط شدن در جهت میدان مغناطیسی است.

با اعمال میدان مغناطیسی شدیدتر، مرتب شدن گشتاور مغناطیسی از طریق پروسه‌ای پیچیده شامل رشد برخی حوزه‌ها و ناپدید شدن برخی دیگر از حوزه‌ها، حرکت دیواره حوزه‌ها و چرخش حوزه‌ها تقویت می‌شود. این فرایند ادامه پیدا می‌کند تا اینکه همه گشتاورها در جهت میدان به خط شوند. منحنی S شکل پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های زینتر شده در دماهای 1000°C و 1100°C در شکل (۳) نشان داده شده است. این منحنی نشان می‌دهد که رفتار فرومغناطیس (خاصیت مغناطیسی منظم) در این محدوده دمایی شروع می‌شود.

گرچه تک‌بلور فریت کبالت- منیزیم در دمای 700°C تشکیل شد اما باور می‌شود که خاصیت مغناطیسی ضعیفی به خاطر وجود مخلوطی از بلورهای کوچک و فازهای آمورف داشته باشد.

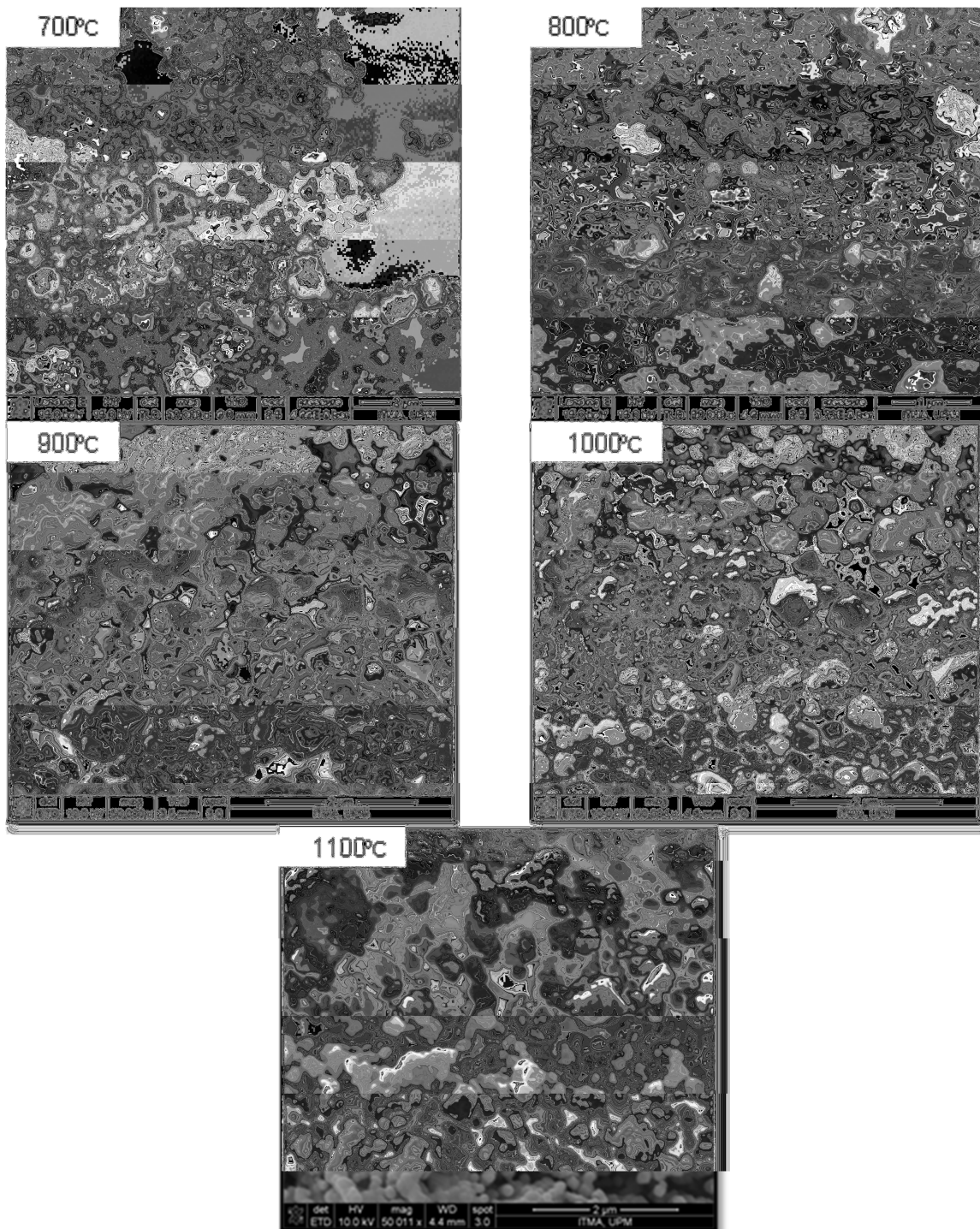
با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که اشباع مغناطیسی با افزایش زمان زینترینگ افزایش یافت. در واقع نفوذپذیری تحت تاثیر درجه بلورینگی، خلوص فاز و اندازه دانه قرار می‌گیرد. با افزایش دمای زینترینگ عوامل ذکر شده افزایش یافته و در نتیجه منجر به مانع حرکت دیواره حوزه‌ها می‌شود. در دماهای زینترینگ کم (700°C تا 1000°C) فاکتور کاهش نفوذپذیری در مقایسه با دمای زینترینگ بالای 1000°C به طور کامل پایین می‌باشد به طوری که در دمای 1100°C با افزایش اندازه دانه دیواره حوزه‌ها به آسانی حرکت کرده و در نتیجه فاکتور کاهش انرژی بالاتری دارد.

۳-۳ مورفولوژی

در شکل (۴) مورفولوژی پودرهای آسیاکاری شده بعد از ۳۰ ساعت را نشان داده شده است. شکل ذرات پودری نامنظم و اندازه آنها در محدوده ۵-۴۸ نانومتر می‌باشد.

شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پس از زینترینگ در دماهای مختلف را نشان می‌دهد.

داخل دانه مشاهده شد که این تخلخلها تمایل دارند از حرکت دیواره حوزهها ممانعت به عمل آورند.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پس از زیتترینگ در دماهای مختلف.

۴-۳ چگالی

چگالی از 4.11 g/cm^3 در 700°C تا 4.90 g/cm^3 در 1100°C افزایش یافت که این امر می تواند به دلیل رشد دانهها با افزایش دمای زیتترینگ باشد. این چگالی حدود ۹۵٪ چگالی تئوری محاسبه شده برای مواد فریتی می باشد (5.3 g/cm^3). مقدار تخلخل با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

به منظور بررسی تاثیر دمای زیتترینگ روی تخلخلهای فریت کبالت- منیزیم، چگالی نمونههای زیتتر شده در دماهای مختلف اندازه گیری شده است. نتایج محاسبات نشان داد با افزایش دمای زیتترینگ تخلخلها و انقباض کاهش یافته و

- W., Bang, L., Xuehang, W., $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic particles: Preparation and kinetics research of thermal transformation of the precursor, *Ceramics International*, 40 (2014) 10857–10866.
9. Spahvandi, R., Masoudi, H., Khosravi, E., Nayebi, B., Structural and Magnetic Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles Synthesized by Microwave-Assisted Combustion Method, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30 (2017), 1801-1805.
 10. Kurlyandskaya, G.V., Cunanan, J., Bhagat, S.M., Apesteguy, J.C., Jacobo, S.E., Field-induced microwave absorption in Fe_3O_4 nanoparticles and Fe_3O_4 /polyaniline composites synthesized by different methods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 1527–1532 (2007).
 11. Gozuak, F., Koseoglu, Y., Baykal, A., Kavas, H., Synthesis and characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(14) (2009) 2170–2177.
 12. Tjong, S.C., Chen, H., Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science & Engineering R*, 45 (2004) 1–88.
 13. Botta, P.M., Mercader, R.C., Aglietti, E.F., Porto Lopez, J.M., Synthesis of $\text{Fe-FeAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ by high-energy ball milling of $\text{Al-Fe}_3\text{O}_4$ mixtures, *Scripta Materialia*, 48 (2003) 1093-1098.
 14. Arulmurugan, R., Vaidyanathan, G., Sendhilnathan, S., Jeyadevan, B., Thermomagnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.1\text{-}0.5$) nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 303 (2006) 131–137.
 15. Tawfik, A., Hamada, I.M., Hemed, O.M., Effect of laser irradiation on the structure and electromechanical properties of Co–Zn ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 250 (2002) 77–82.
 16. Duong, G.V., Hanh, N., Linh, D.V., Groessinger, R., Weinberger, P., Schafler, E., Zehetbauer, M., Monodispersed nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ particles by forced hydrolysis: synthesis and characterization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311 (2007) 46–50.
 17. Kim, C.K., Lee, J.H., Katoh, S., Murakami, R., Yoshimura, M., Synthesis of Co–Co–Zn and Ni–Zn ferrite powders by the microwave-hydrothermal method, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 2241–2250.
 18. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and Milling, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 1-184.
 19. Hadeif, C., Otmani, A., Greneche, J.M., Comparative study using MS and XRD of $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ alloy produced by mechanical alloying, *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 56 (2013) 1504-1507.
 20. Williamson, G.K., Hall, W.H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22-31.
 21. Cullity, B.D., Elements Of X Ray Diffraction, Addison Wesley Publishing Company, (1956).

$$\rho = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{XRD}}} \times 100 \quad \text{معادله (۲)}$$

که ρ_{exp} از قانون ارشمیدس طبق استاندارد ASTM B962 و ρ_{XRD} با استفاده از پراش پرتو ایکس و با توجه به معادله زیر محاسبه شده است [۲۱].

$$\rho_{\text{XRD}} = \frac{8M}{N_a a^3} \quad \text{معادله (۳)}$$

N_a : عدد آووگادرو M : جرم مولی و a : پارامتر شبکه می‌باشند.

۴ - نتیجه گیری

روش آلیاژسازی مکانیکی روشی ساده و ارزان برای تولید نانو ذرات فریت کبالت-منیزیم می‌باشد. نتایج نشان داد که خواص مغناطیسی نمونه‌ها به شدت وابسته به دمای زیتترینگ است به گونه‌ای که با افزایش دمای زیتترینگ خواص فرومغناطیسی افزایش یافت. هم‌چنین نفوذ پذیری مغناطیسی با افزایش دمای زیتترینگ به دلیل تغییر ساختاری افزایش یافت. با افزایش دمای زیتترینگ خواص فیزیکی از قبیل چگالی افزایش و انقباض نمونه‌ها کاهش یافت.

مراجع

1. Kaiser, M., Effect of nickel substitutions on some properties of Cu–Zn ferrites, *Journal of Alloys and Compounds*, 468 (2009) 15–21.
2. Iqbal, M.J., Siddiquah, M.R., Electrical and magnetic properties of chromium-substituted cobalt ferrite nanomaterials, *Journal of Alloys and Compounds*, 453 (2008) 513–518.
3. Srivastava, M., Ojha, A.K., Chaubey, S., Materny, A., Synthesis and optical characterization of nanocrystalline NiFe_2O_4 structures, *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (2009) 515–519.
4. Gul, I.H., Maqsood, A., Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol–gel route, *Journal of Alloys and Compounds*, 465 (2008) 227–231.
5. Koseoglu, Y., Baykal, A., Toprak, M.S., Go'zu'ak, F., Basaran, A.C., Akas, B., Synthesis and characterization of ZnFe_2O_4 magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route, *Journal of Alloys and Compounds*, 462 (2008) 209–213.
6. Jr, A.F., Silva, F.C., Zapf, V., High temperature magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by forced hydrolysis method, *Journal of Applied Physics*, 111 (2012) 07B530.
7. Owreesan, S., Ruban Kumar, A., Effects of Mg^{2+} ion substitution on the structural and electric studies of spinel structure of $\text{Co}_{12x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Mater Electron, *Journal of Materials Science*, 28 (2017) 4553.
8. Liqin, Q., Minlin, G., Wenwein, W., Shiqian, O., Kaituo,