ساخت نانوبلورهای فریت کبالت با بازپخت بین فلزی Co-Fe آلیاژسازی شده و مطالعه رفتار مغناطیسی آن

محسن حکیمی ^{۱*}، پرویز کاملی ^۲، باقر اصلی بیکی ^۳ و علی فقیه^۲ ۱– آزمایشگاه تحقیقات و فناوری مغناطیس، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد ۲– آزمایشگاه ابررسانایی و مغناطیس، دانشگاه صنعتی اصفهان ۳– دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز

> (دريافت مقاله: ١٣٩٣/١٠/٥٧ – دريافت نسخه نهايی: ١٣٩٥/٥٢/١٩) DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.4.83

چکیده – در این پژوهش نانوبلورهای فریت کبالت از بازپخت ترکیب آلیاژی Co-Fe حاصل از آسیابکاری در اتمسفر هوا بهدست آمـد. تــاثیر دمای ۱۰زپخت بر تشکیل فاز فریت کبالت و ویژگیهای ساختاری و مغناطیسی محصول مورد مطالعه قرار گرفت. فازیابی نمونه بازپخت شـده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد نشان داد که حدود ۶۶درصد وزنی نمونه به فریت کبالت CoFe₂O4 تبدیل شده است. این میزان در نمونههای بازپخت شده در دماهای ۳۰۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب به ۹۵ و ۹۰ درصد میرسد. کاهش مغناطش اشباع نمونه با بزچخت به تو د فریت کبالت ار تباط داده شد. اثر اندازه دانهها و کم شدن نسبت سطح به حجم منجر به یـک افـزایش در مغنـاطش اشباع نمونه با از پخت به ۹۰ درجه سانتیگراد نسبت به نمونه ۳۰۰ درجه سانتیگراد شده است. بیشترین وادارندگی در نمونه باز پخت شده در معانتیگراد مشاهده که کوچک بودن اندازه بلورکها در این نمونه دلیل اصلی این افزایش نسبی است.

واژگان كليدى: آلياژسازى مكانيكى، فريت كبالت، وادارندگى، نانوبلور

Preparation of Cobalt Ferrite Nanocrystallites by Annealing of Alloyed Intermetallic Co-Fe and Study of Magnetic Behavior

M. Hakimi^{1*}, P. Kameli², B. Aslibeiki³ and A. Faqeeh²

Research and Technology of Magnetism Laboratory, Faculty of Physics, University of Yazd, Yazd, Iran.
Laboratory of Superconductivity and Magnetism, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

^{*} مسئول مكاتبات پست الكترونيكي: hakimi.m@yazd.ac.ir

Abstract: In this work, cobalt ferrite nanocrystallites were synthesized by air annealing of milled Co-Fe compound. Effect of annealing temperature on phase formation of cobalt ferrite and structural and magnetic properties of the product was studied. Analysis of annealed sample in 450 °C showed that around 46 weight percent of the specimen was changed to Co₂FeO₄. This value increased to 95 and 90% for 800 °C and 900 °C annealed samples respectively. Reduction of saturation magnetization under annealing was related to transformation of Co-Fe to cobalt ferrite. Increasing the value of saturation magnetization in 900 °C annealed sample compared to 800 °C one was attributed to decreased surface to volume ratio and crystallite size. The main reason of occurrence of maximum coercivity in 800 °C annealed sample was its low crystallite size.

Keywords: Mechanical alloying, Cobalt ferrite, Coercivity, Nanocrystallite

۱– مقدمه

در سالهای اخیر توجه زیادی به نانو ذرات اکسیدهای فلزی معطوف شده است. وجود ویژگی، ای غیرمعمول نوری، الکتریکی و مغناطیسی در این مواد که اغلب با اندازه ذرات ماده متغير است از جمله دلايل اين جذابيت است. فريت كبالت (CoFe₂O₄) با وادارندگی بزرگ و مغناطش اشباع متوسط یکی از این ترکیبات اکسیدی است که بهعنوان یک ماده سخت مغناطیسی شناخته شده است. ثابت ناهمسان گردی (K1) آنkJ/m³ و دمای کوری این ماده در حالـت حجمـی برابـر با ۵۱۷ درجه سانتی گراد است. این ویژگیها در کنار پایـداری بالای فیزیکی و شیمیایی این ترکیب باعث شده که این ترکیب در کاربردهای ضبط مغناطیسی از جملـه نوارهـای ویـدئویی و دیسکهای حافظه مورد استفاده قرار گیرد [۱، ۲]. مشخصات مغناطیسی ذرات فریت کبالت به طور موثری به اندازه ذرات، شکل آنها و خلوص ماده وابسته است. بر این اساس روش های متعددی برای ساخت این مواد مورد استفاده قرار گرفته است. بـ المعندوان نمونـ المورش المالي الميدروتر مال [٣] سل ژل [۴] همرسوبي [۵] كاهش فراصوتي [۶] و واكنش حالت جامـد [۷] را مي توان نام برد.

آلیاژ سازی مکانیکی روشی کارآمد در ساخت ترکیبات بین فلزی به شمار میرود. همچنین گزارش های متعددی برای استفاده از این روش برای ساخت ترکیبات اکسیدی وجود دارد [۸]. هرچند گزارش های مختلفی برای تولید ترکیبات فریت های منگنز و کبالت با روش های ترکیبی مکانیکی – شیمیایی وجود دارد [۹، ۱۰] اما تولید ترکیبات فریتی با روش مستقیم آلیاژسازی مکانیکی بسیار محدود است. در این موارد نیز مواد

اولیه استفاده شده از دسته هیدروکسیدها و کربناتهای کبالت و آهن هستند [۱۱]. طبق دانش نویسندگان این مقالـه تـاکنون از فرایند آسیابکاری پودرهای فلزی بـرای تولیـد فریـت کبالـت استفاده نشده است.

در این پژوهش نانوبلورهای فریت کبالت از بازپخت ترکیب آلیاژی Co-Fe که از فرایند آسیاب کاری پودرهای فلزی Co و Fe حاصل شده است بهدست آمد و تاثیر دمای بازپخت بر تشکیل فاز فریت کبالت و ویژگیهای ساختاری و مغناطیسی محصول مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲– روش تحقیق

نمونههای CoFe2 با ۱۵ ساعت آسیاب پودرهای فلزی خالص کبالت و آهن بهدست آمدند. به این منظور از آسیاب سیارهای انرژی بالا با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه استفاده شد. پودرهای فلزی اولیه با استوکیومتری مناسب به همراه تعدادی گلوله فولادی با نسبت وزنی یک به ده داخل کاپهای مربوطه ریخته شد و برای مدت زمانهای مختلف ۱، ۲/۵، ۵، ۱۰ و ۱۵ ساعت ۲۰۰ فرایند آسیابکاری قرار گرفت. در ادامه از نمونه ۱۵ ساعت آسیاب شده تحت اتمسفر هوا آزمون گرمایی مشتقی (DTA) گرفته شد. سپس این نمونه به مدت ۶ ساعت در اتمسفر هوا در سه دمای مختلف ۵۰۴، ۵۰۰ و ۵۰ درجه نمونهها انجام گرفت. به منظور تحلیل دادههای CRD و بررسی نظم بلوری با کمک نرمافزار Toll آزمون ریتولد انجام گرفت. اندازه بلورکها با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد. هم چنین از نمونهها تصویر SEM گرفته شد. حلقه پسماند

مغناطیسی نمونهها نیز با استفاده از یک دستگاه مغنـاطیسسـنج VSM با بزرگی میدان دو تسلا اندازهگیری شد.

٣- نتايج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونههای حاصل از آسياب كبالت و آهن با نسبت مولى يک به دو پـس از ٥، ١، ۲/۵، ۵، ۱۰ و ۱۵ ساعت آسیاب کاری را نشان میده. همانگونه که ملاحظه میشود با افزایش زمان آسیابکاری از شدت تعدادی از قلههای مواد اولیه کاسته می شود و قلههای مربوط به فاز مکعبی نهایی باقی میماند. نکتهای که قابل توجه است اینکه کبالت اولیه در دو ساختار Fcc و Fcc موجود است. فاز Fcc نايايدار است و در همان ساعت اوليه آسیابکاری حذف می شود، اما حذف فاز با ساختار hcp به مدت زمان بیش تری نیاز دارد و قله مربوطه پس از ۱۰ ساعت آسیابکاری هنوز هم در نمونه وجود دارد. تغییرات این دو قله در مقیاسی بزرگتر در الحاقی شکل نشان داده شده است. آزمون کمی XRD نمونه ۱۵ ساعت آسیاب شده نشان میدهد که فاز غالب در این نمونه ترکیب CoFe₂ با ساختار مكعبي (گروه فضایی Pm-3m) با متغیر شبكه ۲۸۴۲/۰ نانومتر است. با این وجود طیفی از ترکیبات بین آهـن خـالص بـا متغيـر شـبكه ٢٨۶٧، نـانومتر تـا نمونـه Co_{0.7}Fe_{0.3} با متغیر شبکه ۲۸۵۷ نانومتر و ساختار بلوری مشابه در ترکیب نیز می تواند وجود داشته باشد.

شکل ۲ تصاویر SEM نمونههای ۵، ۲/۵، ۵ و ۱۵ ساعت آسیابکاری شده را نشان میدهد. در نمونه قبل از آسیاب دو ماده کبالت و آهن قابل تشخیص است. در نمونه ۲/۵ ساعت آسیاب شده بر اثر ضربههای حاصل از برخورد گلولهها به یکدیگر و به دیواره آسیاب ذرات بزرگی ایجاد شده که ناشی از حل شدن اولیه دو ماده در هم است. در نمونه ۵ ساعت آسیاب شده ذرات همگن تر شده اند و در نمونه ۱۵ ساعت بر اثر برخورد گلوله ها ذرات شکسته شدهاند و همگنی کاهش یافته است و از اندازه ذرات کاسته

شده است.

به منظور تعیین دمای اکسید شدن نمونه، آنالیز حرارتی در اتمسفر هوا بر روی نمونه انجام شد. شکل ۳ منحنی DTA نمونه ۱۵ ساعت آسیاب کاری شده که در دو روند گرم شدن و سرد شدن اندازه گیری شده را نشان میدهد. در منحنی گرم شدن یک دره پهن دیده می شود که از حدود ۰۳۰ درجه سانتی گراد شروع می شود و در ۵۰۰ درجه سانتی گراد به کمینه خود می رسد. وجود چین دره ای معین کننده رخداد فرایندی گرماگیر است. از آنجا که این اندازه په اکسید شدن نمونه و تشکیل فازهای جدید نسبت داد. بر این اساس سه دمای ۵۵۰ ، ۵۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد برای بازپخت نمونه و بررسی امکان تشکیل فاز فریت کبالت انتخاب شد.

منحنی پراش نمونه های بازپختی و نمونه قبل از بازپخت در شکل ۴ مقایسه شدهاند. در نمونه بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد قلههای مربوط به نمونه قبل از بازیخت کوچک شده ، فاز جدیدی شکل گرفته است. این فاز در دو نمونه بازیخت شده در دماهای بالاتر فاز غالب را تشکیل میدهد. برای بررسی دقیقتر ساختار، تحلیل ریتولد بر این طیفها انجام گرفت که بهعنوان مثال نتایج این آزمون برای نمونه بازیخت شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۵ نشان داده شده است. دادههای تجربی طیف XRD، طيف محاسباتي تطبيق داده شده توسط نرمافزار ريتولد، تفاضل دو الگوى تجربى و محاسباتى و همچنين قلـهماى براگ در شکل نمایش داده شده است. در ادامه نتایج حاصل از پراش پرتو X بهطور مبسوط توضيح داده مي شود. نمونه بازیخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گـراد بـا چهـار فـاز مختلف تطبيق داده شـد. ايـن فازهـا عبـارت از ۴۶٪ وزنـي تركيب CoFe₂O4 با ساختار مكعبي (گروه فضايي Fd-3m) و متغیر شبکه ۸۳۹۲ نانومتر، ۳۷ درصد وزنی ترکیب CoFe با ساختار مکعبی (گروه فضایی Pm-3m) و متغیر شبکه



شکل ۱– الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های آسیابکاری شده در زمانهای مختلف (تصویر الحاقی مربوط به تغییرات قله های مربوط به فاز کبالت با ساختار Fcc و hcp با زمان آسیابکاری)



شکل ۲- تصاویر SEM نمونه های الف) ۰، ب) ۲/۵، ج) ۵ و د) ۱۵ ساعت آسیابکاری شده



شکل ۳– منحنی DTA نمونه ۱۵ ساعت آسیاب کاری شده در دو روند گرم شدن و سرد شدن



شکل ۴– مقایسه پراش پرتو x نمونه های قبل و بعد از بازیخت در دماهای مختلف

اشباع است. در واقع عناصر آهن و کبالت دارای مغناطش اشباع بالاتری نسبت به فریت کبالتاند و با آلیاژ سازی این دو عنصر و ترکیب آنها با اکسیژن و تشکیل فاز فریت اسپینلی کبالت، مغناطش اشباع نمونه ها کاهش مییابد. علاوه بر این، اندازه دانه های بلوری و متغیر شبکه نیز روی مغناطش اشباع نمونه ها تاثیر می گذارد. همان طور که از جدول ۱ مشاهده می شود، مقادیر مغناطش اشباع دو نمونه

٢٨٥٧ نانومتر، ١٠ درصد وزنبي كبالت مكعبي (گروه فضایی Fm-3m) و متغیر شبکه ۳۵۴۴ • نانومتر و ۸ درصد وزنے آهـن رومبوهيـدرال (گـروه فضـایی R-3c) و متغيـر شبکههای a=۰/۵۰۳۲ و c=۱/۳۷۳۳ نانومتر هستند. آزمونها همچنین نشان داد دو نمونه بازپخت شده در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد نیز تکفاز نیستند. فاز اصلی این دو نمونه فریت کبالت است و به ترتیب حاوی ۵ و ۱۰ درصد تركيب اكسيد آهن هماتيت α-Fe₂O₃ هستند. متغير شبكه فریت کبالت در نمونه ۴۵۰ درجه سانتی گراد با نمونه ۸۰۰ درجه سانتی گراد تقریبا برابر است (۸۳۸۸ ، نانومتر) اما این متغیر در نمونه ۹۰۰ درجـه سانتی گـراد بـه مقـدار نـاچیزی بزرگتر شده است (۸۳۹۱ نانومتر). در مقابل کشیدگی سلول شبکه اکسید آهـن در نمونـه ۹۰۰ درجـه سـانتی گـراد مشابه نمونه ۴۵۰ درجه سانتی گراد است (c/a=۲/۷۴۰) ولی در نمونه ۸۰۰ درجه سانتی گراد سلول در راستای محور c فشرده شده است (c/a=۲/۷۲۰). اندازه بلورکهای مربوط به فاز فريت كبالت كه از رابطه شرر محاسبه شد براى نمونههای بازپخت شده در ۹۰۰، ۸۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد به ترتیب برابر با ۴۵ و ۳۹ و ۵۵ نانومتربهدست آمد و اندازه بلورکهای مربوط به فاز CoFe2 نمونه بازپخت شده در ۴۵۰ درجه سانتی گراد نیز ۳۹ نانومتر حاصل شد.

به منظور مطالعه ویژگی های مغناطیسی از نمونه حاصل از آسیاب کاری و همچنین دو نمونه بازپخت شده در دماهای ۱۰۰۸ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد آزمون مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) گرفته شد. حلقه پسماند این سه نمونه در شکل ۶ نشان داده شده است. دیده می شود که بر اثر بازپخت مقدار مغناطش اشباع کاهش و وادارندگی نمونه افزایش یافته است. مقادیر کمی سه متغیر مغناطش اشباع، وادارندگی و باقی ماندگی نمونه های مختلف در جدول ۱ آورده شده است.

در رابطه با نمونه بازپخت نشده، خاصیت مغناطیسی قوی ترکیبات بین فلزی Co-Fe دلیل مقدار بزرگ مغناطش



شکل ۵– آزمون ریتولد نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد (منحنی مشکی رنگ دادههای تجربی، منحنی قرمز رنگ دادههای نظری، خطوط عمودی قلههای براگ و منحنی زیر خطوط عمودی تفاضل دادههای تجربی و طیف نظری را نشان میدهد.)



شکل ۶– حلقه پسماند مغناطیسی نمونه ۱۵ ساعت آسیاب شده و دو نمونه بازیخت شده در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد

۰۰۸ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد باهم متفاوت است و نمونه ۹۰۰ درجه سانتی گراد مغناطش اشباع بزرگتری نسبت به نمونه ۰۰۰ درجه سانتی گراد دارد. پژوهش ها نشان می دهد که در نانوذرات مغناطیسی، با افزایش اندازه ذره و کاهش نسبت سطح به حجم مقدار مغناطش اشباع افزایش می یابد. از این رو دلیل اصلی بزرگتر بودن مغناطش اشباع نمونه ۱۰۰ درجه سانتی گراد نسبت به نمونه ۰۰۰ درجه سانتی گراد

وادارندکی و	مغناطش أشباع،	متغير م	کمی سه	۱- مقادیر ک	مدول
	هاي مختلف	نممنه	مازرگ	قار	

وادارندگی (Oe)	باقیماندگی (emu/g)	مغناطش اشباع (emu/g)	نمونه
	۹ ۶ ۲۰۲		۱۵ ساعت
٩٩		1 • 1	آسياب شده
970	77	C X	بازپخت شده
		24	در ۸۰۰°c
417	71	1/15	بازپخت شده
		۷۴	در ۹۰۰°

بزرگتر بودن اندازه دانههای این نمونه است. از طرف دیگر با توجه به این که درصد فریت کبالت در نمونه ۸۰۰ درجه سانتی گراد بیش تر از نمونه ۹۰۰ درجه سانتی گراد است، این مساله نیز به بزرگتر بودن مغناطش اشباع نمونه ۹۰۰ درجه سانتی گراد کمک می کند.

نکته مهمتری که از اندازه گیری منحنی پسماند نمونهها بهدست آمد مربوط به تفاوت میدان وادارندگی نمونههاست. وادارندگی تقریباً بزرگ ۹۲۵ Oe در حلقه پسماند نمونه ۸۰۰ درجه سانتی گراد و سیس کاهش آن به مقدار ۴۱۲ Oe در نمونه ۹۰۰ درجه سانتی گراد همخوانی نزدیکی با نتایج مربوط به پژوهش انجام شده توسط ماز و همکارانش [۱۲] دارد. نویسندگان این گزارش میدان وادارندگی نانوذرات فریت کبالت با اندازه ۲۵ نانومتر را برابر ۱۲۰۰Oe بهدست آوردند و نشان دادند که با افزایش اندازه دانه تــا ۴۵ نــانومتر مقدار وادارندگی تا ۲۰۰Oe کاهش مییابد. نتایج آنها نشان داد که بیشینه مقدار وادارنـدگی در ذرات ۲۸ نـانومتر دیـده می شود که این عدد حد تک حوزه شدن فریت کبالت با روش سنتز آنها بود. بنابراین می توان اینطور نتیجه گرفت که در نمونه ۹۰۰ درجه سانتی گراد اندازه نانوبلورکها از حد تک حوزه عبور کرده، با افزایش دمای ساخت، مقدار وادارندگی این نمونه کاهش یافته است. با توجه به اندازه بلورکهای بهدست آمده از رابطه شرر و نتایج منحنیهای

پسماند مغناطیسی میتوان تخمین زد که نانوذرات فریت کبالت تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی در این پژوهش تک حوزه نیستند.

۴- نتیجه گیری

نانوبلورهای فریت کبالت از بازپخت ترکیب آلیاژی Co-Fe که از فرایند آسیابکاری پودرهای فلزی Co و Fe حاصل شده است، بهدست آمد. آزمون کمی XRD نمونه ۱۵ ساعت آسیاب شده نشان میدهد که فاز غالب در این نمونه ترکیب CoFe2 با ساختار مکعبی (گروه فضایی Pm-3m) با متغیر شبکه ۲۸۴۲ نانومتر است. نمونه بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد با چهار فاز مختلف CoFe2O4، کبالت مکعبی وآهن خالص رومبوهیدرال تطبیق داده شد. آزمونها هم چنین

 Pallai, V., and Shah, D., O., "Synthesis of highcoercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 163, pp. 243-248, 1996.

نشان داد دو نمونه بازیخت شده در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه

سانتی گراد نیز تکفاز نیستند. فاز اصلی این دو نمونه فریت

كبالت است و به ترتيب حاوى ۵ و ۱۰ درصد تركيب اكسيد

آهن هماتیت α-Fe₂O₃ هستند. مغناطش اشباع نمونه با بازپخت کاهش مییابد که ناشی از تبدیل فاز Co-Fe به فریت کبالت

است. اثر اندازه دانهها و کم شدن نسبت سطح به حجم در

نمونه ۹۰۰ درجه سانتی گراد می تواند دلیل قویتری برای

افزایش مغناطش نسبت به نمونه ۸۰۰ درجه سانتی گراد باشید.

نکته دیگر بهین شدن حلقه پسماند در نمونه ۸۰۰ درجه

سانتی گراد و کم شدن مجدد پهنا در نمونه ۹۰۰ درجه

سانتی گراد است. گذار از حد تک حوزه شدن و ابعاد نانومتری

بلورکهای فریت کبالت دو عامل اصلی رفتار میدان وادارندگی

در نمونهها هستند.

- Skomski, R., "Nanomagnetics", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 15, pp. R1-R56, 2003.
- Gong, Y. X., Zhen, L., Jiang, J. T., Xu, C. Y., and Shao W. Z., "Synthesis and microwave Electromagnetic Properties of CoFe Alloy Nanoflakes Prepared with Hydrogen-Thermal Reduction Method", *Journal of Applied Physics*, Vol.106, pp. 064302-064303, 2009.
- Schleich, D. M., and Zhang, Y., "Preparation of some Metal Ferrite MFe₂O₄ Thin Films through a Nonaqueous Sol Method", *Materials Research Bulletin*, Vol. 30, pp. 447–452, 1995.
- Yaseneva, P., Bowker, M., and Hutchings, G., "Structural and Magnetic Properties of Zn-Substituted Cobalt Ferrites Prepared by Co-Precipitation Method", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, pp. 18609-18614, 2011.
- Mohan, M., Chandra, V., and Manoharan, S. S., "A New Nano CoFe₂ Alloy Precursor for Cobalt Ferrite Prodution via Sonoreduction Process", *Current Science*, Vol. 94, pp. 25-28, 2008.
- 7. Berbenni, V., Milanese, C., Bruni, G., Girella, A., and Marini, A., "Mechanothermal Solid-state

مراجع

Synthesis of Cobalt(II) Ferrite and Determination of its Heat Capacity by MTDSC", Z. Naturforsch, Vol. 65b, pp. 1434-1438, 2010.

- Sherif, E. E. M., "Mechanical Alloying: Nanotechnology", Materials Science and Powder Metallurgy, Elsevier, 2015.
- Bečyte, V., Mažeika, K., Rakickas, T., and Pakštas, V., "Study of Magnetic and Structural Properties of Cobalt-Manganese Ferrite Nanoparticles Obtained by Mechanochemical Synthesis" *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 172, pp. 6–101, 2016.
- Velinov, N., Dimitrov, D., Koleva, K., Ivanov, K., and Mitov, I., "Mechanochemical Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Copper–Cobalt Ferrites" *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 28(3), pp. 367-372, 2015.
- Manova, E. Kunev, B. Paneva, D. Mitov, I. Petrov, L. Estournès, C., D'Orléan, C., Rehspringer, J.L., and Kurmoo, M., "Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite, CoFe₂O₄", *Chemistry of Materials*, Vol. 16 (26), pp 5689–5696, 2004.
- Maaz, K., Mumtaz, A. S., Hasanain, K., and Ceylan, A., "Synthesis and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Nanoparticles Prepared by Wet Chemical Route", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 308, pp. 289-295, 2007.