

## Síntesis y caracterización estructural, magnética y óptica de nanopartículas de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

M. Barrios<sup>1</sup>, V. Sagredo<sup>1</sup> y T.E. Torres<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Magnetismo, Dpto. de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

<sup>2</sup>Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, Zaragoza 50018, España.

(\*) [visesaar@gmail.com](mailto:visesaar@gmail.com)

Recibido: 08/03/2065

Revisado: 11/07/2016

Aceptado: 10/08/2016

### Resumen

Nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  fueron sintetizadas mediante el proceso sol-gel-auto-combustión. La difracción de rayos X (XRD) reveló la formación de la estructura cúbica espinela y una segunda fase de  $\text{CuO}$ . Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la ferrita de cobre, mostraron nanopartículas irregulares muy aglomeradas, con tamaños entre 30 y 90 nm. Medidas de la magnetización en función de la temperatura realizadas siguiendo las rutinas de *zero-field-cooled* (ZFC) y *field-cooled* (FC) para temperaturas entre 5 y 300 K, mostraron un comportamiento tendiente a lograr un valor común en un máximo de la curva *zfc* en la cual la temperatura de bloqueo no fue observada, además el comportamiento de la curva FC sugiere la existencia de fuertes interacciones entre partículas. La magnetización en función del campo magnético obtenida a temperatura ambiente presentó valores de campo coercitivo  $H_C=200$  Oe. Los valores de magnetización máxima, son muy bajos comparados con los esperados de acuerdo al modelo de Néel de espines colineales, esto puede atribuirse a la contribución de la temperatura, efectos de ordenamientos no colineales, la presencia de la fase de  $\text{CuO}$  y variaciones en la estequiometría. El comportamiento semiconductor de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  fue observado en medidas de absorción óptica a temperatura ambiente obteniéndose una brecha de energía directa de 2.3 eV.

**Palabras claves:** nanopartículas; ferrita de Cu; propiedades magnéticas; ferrimagnetismo; absorción óptica

### Abstract

**Synthesis and Structural, Magnetic and Optical Characterization of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles.** Magnetic nanoparticles of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  were synthesized via sol gel auto-combustion method. The x-ray powder diffraction (XRD) revealed the formation of the cubic spinel structure and a second phase identified as  $\text{CuO}$ . Transmission electron micrographs (TEM) of the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles showed irregular shaped particles strongly agglomerated, with a size distribution estimated between 30 and 90 nm. Magnetization studies as a function of temperature were performed following zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) routines among 5 and 300 K, in which the blocking temperature was not observed, however the behavior of curve for FC suggest strong interactions between particles. Measurements of magnetization as a function of magnetic field were carried at room temperature, the curves presented nonzero coercive field values of  $H_C=100$  KOe in both samples. Maximum magnetization values observed are too low compared to the expected ones, according to the Néel model of collinear spins. This can be attributed to the contribution of the temperature, canting effects, the presence of phase  $\text{CuO}$  and variations on the stoichiometry. The semiconducting behavior of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  was confirmed studying its optical absorption characteristics at room temperature, where the direct energy gap value obtained was of 2.3 eV.

**Key words:** Nanoparticles; Cu ferrites; magnetic properties; ferrimagnetism; optical absorption

### Introducción

En los últimos años, se ha impulsado el estudio de sistemas magnéticos nano estructurados debido a sus inusuales propiedades químicas y físicas, las cuales rompen con las restricciones naturales de sus correspondientes materiales en *bulk*, (volumétricos) destacándose la utilización de nanopartículas metálicas en una amplia variedad de áreas como tecnologías de información, tratamiento ambiental e incluso nano-biotecnología, extendiéndose la visión para el diseño de nuevos

dispositivos electrónicos mediante la producción de micro y nano sensores magnéticos, sistemas de almacenamiento de energía e información, materiales catalíticos y adsorbidos, sistemas nano estructurados basados en agentes te agnósticos para sus aplicaciones en el campo de la medicina, entre otros. Las nanopartículas de ferrita con estructura cúbica espinela del tipo  $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}$ ) son de gran interés, especialmente en el estudio de sus propiedades magnéticas debido a sus aplicaciones prácticas y versátiles<sup>1</sup>.

Se ha comprobado que los métodos de síntesis de nanopartículas juegan un importante papel en el control de sus dimensiones, forma, morfología, composición química, cristalización e interacción entre partículas, los cuales son factores determinantes en las propiedades magnéticas de los sistemas nanoestructurados. Recientemente se han desarrollado métodos para la síntesis de nanopartículas de ferrita que son fácilmente reproducibles y efectivos para la obtención de las mismas. Por ejemplo los procesos de sol-gel y autocombustión, permiten preparar polvos compuestos por partículas nanométricas directamente del proceso de combustión en aire o atmósferas controladas<sup>2</sup>.

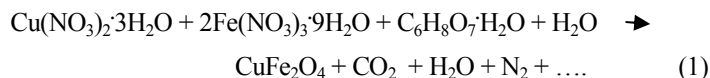
Las ferritas con estructura cúbica espinela son representadas estequiométricamente como  $(Me^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{\delta})^A[Me^{2+}_{\delta}Fe^{3+}_{2-\delta}]^BO^{2-}_4$ , donde el parámetro de inversión  $\delta$  indica el grado de ocupación de los iones  $Me^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en los sitios de coordinación tetraédrica (sitios *A*) y coordinación octaédrica (sitios *B*). Las propiedades magnéticas de las mismas se deben a las interacciones de súper intercambio entre los cationes en los sitios *A* y *B*, mediadas por aniones  $O^{2-}$ . En particular, el comportamiento ferrimagnético de la ferrita de manganeso (como en todas las ferritas), es consecuencia de la distribución catiónica de los iones bivalentes y trivalentes que ocupan los sitios *A* y *B* generados por el empaquetamiento cúbico centrado en las caras formado por los aniones  $O^{2-}$  en la estructura. Así, un conocimiento detallado de la distribución catiónica en las nanopartículas de ferrita es esencial en orden de entender y controlar las propiedades magnéticas del material<sup>2</sup>. Trabajos realizados anteriormente sobre  $CuFe_2O_4$  sintetizado mediante métodos sol-gel, han demostrado que ésta es una manera efectiva de preparar nanopartículas magnéticas, debido a que es un método de bajo costo y altamente reproducible<sup>3,4</sup>. Asimismo, se ha demostrado que las nanopartículas de ferrita de cobre y otras, tienden a formar conglomerados, lo cual afecta en gran medida las propiedades magnéticas de las nanopartículas<sup>5</sup>. En los métodos de síntesis de nanopartículas mediante los procesos de sol-gel y auto-combustión llevados a cabo en atmósfera de aire, la composición estequiométrica y distribución catiónica, son altamente dependientes de la temperatura alcanzada en el proceso de auto-combustión<sup>1,6</sup>.

## Montaje experimental

### Método de síntesis

Nanopartículas de  $CuFe_2O_4$  fueron sintetizados mediante el proceso de sol-gel-auto-combustión<sup>7</sup>, usando como reactivos precursores nitrato férrico ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), nitrato de cobre  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  y ácido cítrico ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) como agente quelante y combustible para propiciar la reacción de combustión ( $T_{Comb} = 175^\circ C$ ).

Las cantidades de los reactivos precursores fueron calculadas utilizando la relación estequiométrica que ocurre en el método de síntesis dada en la expresión (1), donde se utilizó una relación molar 1:2 [ $Cu^{2+}:Fe^{3+}$ ].



Por su parte, el ácido cítrico se agregó en una relación 1:1 con respecto a la suma del número total de moles de los nitratos metálicos, siendo esta proporción la necesaria para generar la quietación o conglomerados de iones metálicos. Además, se estimó un tiempo de combustión, necesario para formar cristalitas pequeños. Las cantidades adecuadas de reactivos precursores fueron disueltas por separado en agua desionizada y agitadas vigorosamente mediante un agitador magnético. Se formó una solución ácida en un medio acuoso mezclando los reactivos precursores y agregando cuidadosamente amoníaco acuoso ( $NH_4OH$ ) para ajustar el pH de la solución hasta un valor aproximado de 7. Dicha solución fue posteriormente calentada en una plancha a una temperatura de  $80^\circ C$  con constante agitación hasta obtener la formación de un gel, el cual se retiró de la fuente de calentamiento. Posteriormente el gel fue llevado a un horno, calentado previamente, a una temperatura mayor que la temperatura de combustión del ácido cítrico, con el fin de propiciar las condiciones para el proceso de ignición del gel mediante una combustión auto-propagante<sup>8</sup>. Finalmente, se obtuvo la formación de polvos sueltos del compuesto de ferrita de cobre.

### Caracterización estructural

Medidas de DRX fueron realizadas con la finalidad determinar las fases cristalinas presentes en el compuesto preparado y estimar el tamaño de dominio cristalino. Se realizaron en un difractómetro de rayos X de muestras policristalinas, modelo D8 Focus, marca Bruker, que cuenta con un detector tipo SPD, marca LYNXEYE. Las medidas fueron tomadas en un dominio angular de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  utilizando radiación de  $Cu-K\alpha 1$ . El tamaño y forma de las partículas fueron observados mediante un microscopio modelo FEI TECNAI T20 con un voltaje de operación de 200 KeV. Para ello las muestras fueron dispersadas en tolueno en orden de prepararlas sobre las rejillas de carbono.

### Caracterización magnética y óptica

La caracterización magnética de las nanopartículas de  $CuFe_2O_4$ , mediante medidas de magnetización en función de temperatura utilizando las rutinas ZFC y FC, se realizaron en un magnetómetro SQUID MPMS-XL Quantum Design, con campo magnético máximo de 5T (50 KOe) para temperaturas entre 5 K y 300 K, el campo aplicado fue de 50 Oe. Por su parte, las medidas de magnetización en función de campo magnético se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) modelo 7400 Lake Shore, campo máximo de trabajo de 1,59 MA/m (19,98 KOe) y sensibilidad de medida de 0,1  $\mu$ emu. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y el campo aplicado máximo fue de magnitud 2 T (20 KOe). Las características de absorción óptica de las muestras se midieron usando un detector de Si en un espectrómetro Spectrapro 500, en un rango de medida de longitud de onda desde 350 hasta 800 nm.

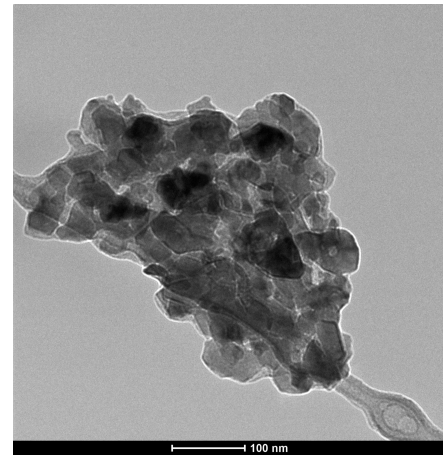
## Resultados y discusiones

### Caracterización estructural

**Análisis de DRX y TEM.** Los patrones de DRX mostrados en las figura 1a y 1b evidencian la formación de la estructura cúbica espinela como fase cristalina principal, la cual es reportada según la ficha JCPDS 00-074-8585; asimismo los picos de poca intensidad, señalados también como (\*\*\*) corresponden a la formación de una segunda fase cristalina identificada como CuO, según la ficha JCPDS 04-009-2287. El difractograma en la figura 1 muestra siete picos claramente distinguibles correspondientes a planos de la estructura fcc-espinela que pueden ser indexados. En base a esos resultados del DRX se obtuvo la constante de red  $a = 8,40 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Por su parte el tamaño de dominio cristalino de las partículas fue estimado mediante la fórmula de Scherrer dada por la expresión (2)<sup>9</sup>:

$$D = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

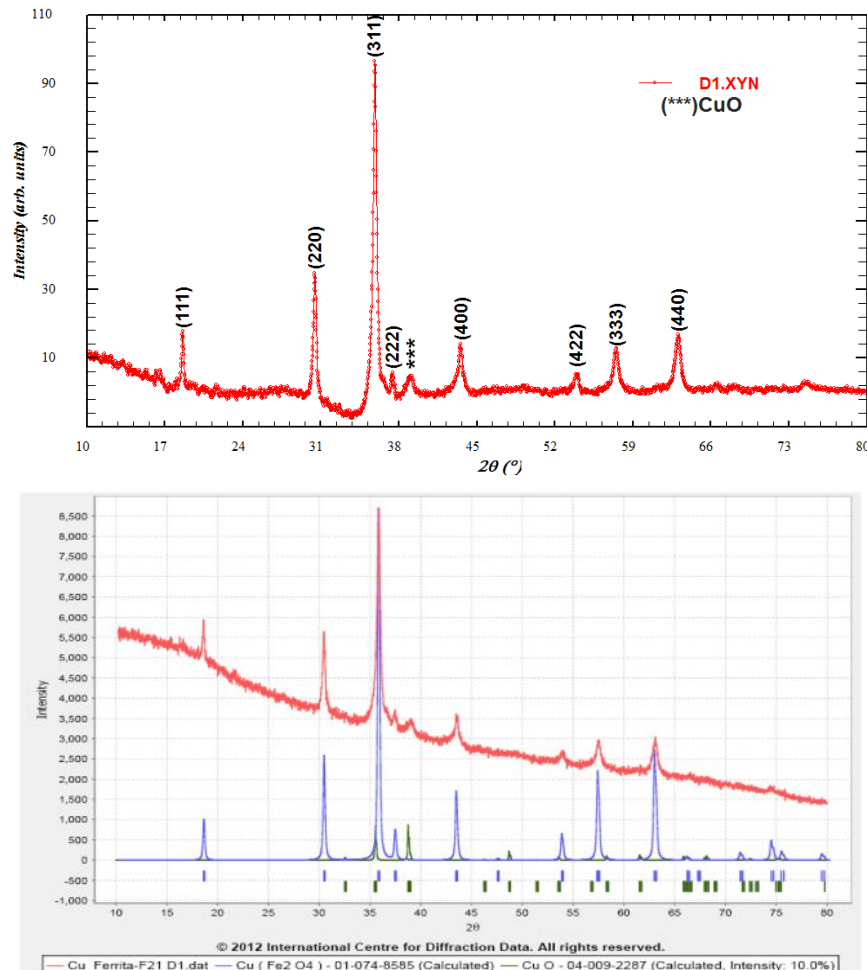
donde  $B$  corresponde a la constante de Scherrer (0,890),  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación utilizada en el proceso de medida de la difracción de rayos X,  $\beta$  corresponde al ancho de la mitad del pico máximo de di-



**Fig. 2:** Imagen TEM de la muestra  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en la cual también se obtuvieron aglomeraciones de partículas con tamaños nanométricos<sup>10,11</sup>.

fracción (en radianes) y  $\theta$  corresponde al ángulo de Bragg (en grados  $^\circ$ ). Usando el plano (311) se logró un tamaño cristalino de aproximadamente 20 nm.

La micrografía TEM de las nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  mostrada en la figura 2 indica que las partículas no presentan uniformidad en forma y tamaño. Además se encuentran fuerte-



**Fig. 1:** Difractogramas obtenidos de la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (curva roja) y de la ficha JCPDS 01-074-8585 para el compuesto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en *bulk* (curva azul). Las marcas verdes corresponden a la fase del compuesto de CuO según la ficha JCPDS 04-009-2287.

fuertemente aglomeradas debido a la interacción entre las mismas a causa de su naturaleza magnética y las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de auto-combustión, el cual propicia la formación de partículas más grandes. Dado que las partículas presentan una fuerte aglomeración e irregularidad de forma, se contaron solamente 20 partículas, considerando las más similares y esféricas para realizar una estimación de tamaño.

Los resultados obtenidos mediante el análisis de las micrografías son similares a los resultados reportados por diferentes trabajos quienes prepararon nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sinterizadas mediante el método de combustión.

### Caracterización magnética

**Análisis de magnetización ZFC-FC.** El comportamiento de la magnetización en ZFC y FC para un campo magnético aplicado de intensidad 50 Oe, son mostradas en la figura 3, donde se observa que la curva ZFC para las nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , no ha alcanzado un máximo en su comportamiento, lo cual implica que no se logró una temperatura de bloqueo  $T_B$  entre 5 y 300 K y en consecuencia se sugiere que no se logró un comportamiento súper-paramagnético en este rango de temperaturas.

Este resultado difiere del obtenido por quienes reportaron la correlación entre la temperatura de bloqueo y el tamaño medio de partícula, en muestras de nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , la cual está dada por<sup>12,13</sup>.

$$T_B = KV/25k_B \quad (3)$$

Asimismo es de esperar que las nanopartículas obtenidas en este trabajo de investigación presenten una temperatura de bloqueo mayor que la temperatura ambiente, ya que de acuerdo al análisis de las micrografías de la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , las partículas presentan tamaños promedio del orden de 20 nm comprendido entre 10 y 95 nm y fuertemente aglomeradas, lo que podría atenuar su comportamiento súper-paramagnético a temperaturas menores que 300 K.

Las curvas de magnetización ZFC-FC también indican que dichas nanopartículas de ferrita de cobre solo presentan un

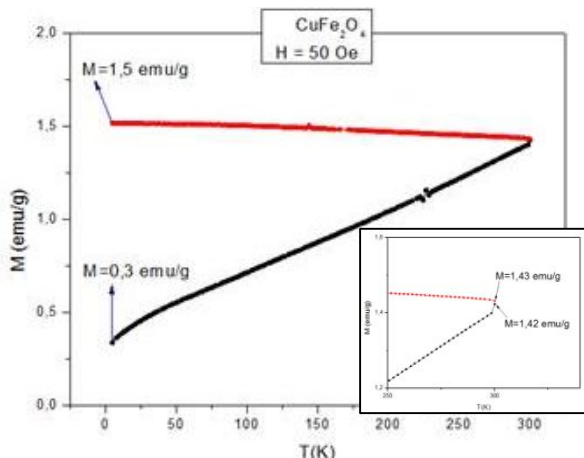


Fig. 3: Curvas ZFC-FC del sistema  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

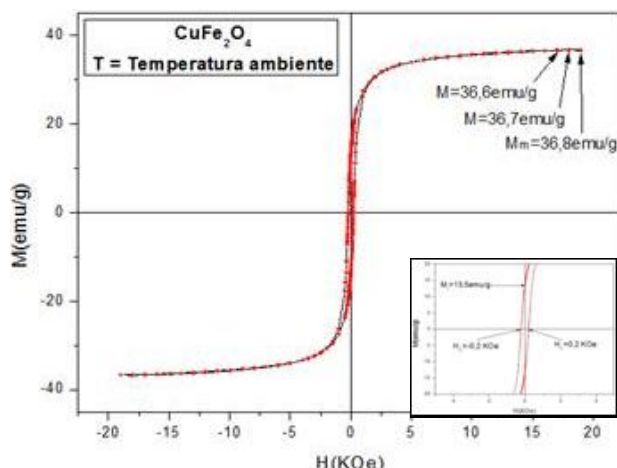


Fig. 4: Curva de histéresis del sistema  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

estado magnéticamente ordenado asociado al comportamiento ferrimagnético del sistema, desde 5 K hasta 300 K, donde la influencia del campo magnético aplicado predomina sobre la barrera de energía de anisotropía y la agitación térmica del sistema ( $E_T = k_B T$ ). Además el comportamiento observado en las curvas FC, sugiere que existe una fuerte interacción entre partículas, lo cual contrarresta el alineamiento de los momentos magnéticos de las partículas en la dirección del campo magnético, atenuándose el comportamiento de Langevin, propio de un sistema sin interacciones<sup>14</sup>. Esta observación es consistente con los aglomerados de partículas observados a través de las micrografías de las muestras.

**Curvas de histéresis  $M(H)$ .** Las curvas de histéresis a temperatura ambiente de nanopartículas de la ferrita de cobre preparadas por el método de sol gel-combustión se muestran en la figura 4.

Allí se puede observar que la curva no presenta saturación en la magnetización para el campo magnético máximo aplicado ( $H=20\text{kOe}$ ), observándose un máximo de magnetización del orden de 36,8 emu/g. Este resultado es atribuido a la agitación térmica que actúa sobre el sistema magnético impidiendo que los momentos magnéticos se orienten por completo en la dirección del campo magnético aplicado, así éstos tienden a precesar alrededor de la dirección del campo y la magnetización neta será solo la componente de la magnetización en la dirección del campo aplicado.

Los valores del campo coercitivo  $H_C$  son cercanos de cero,  $\sim 200$  Oe debido a que el sistema no ha alcanzado la temperatura de bloqueo a temperatura ambiente como se observó en las medidas FC-ZFC a 300 K. Es conocido que en un compuesto súper-paramagnético el campo coercitivo es fuertemente dependiente de la temperatura, disminuyendo a cero a medida que se acerca a  $T_B$ , de acuerdo con la siguiente expresión<sup>9,15</sup>.

$$H_C = \frac{2K}{M_S} \left[ 1 - \left( \frac{25k_B T}{KV} \right)^{1/2} \right] \quad (4)$$

donde  $M_S$  corresponde a la magnetización de saturación y  $KV$  la energía de anisotropía de cada nano partícula, por lo tanto a

temperaturas menores que la temperatura de bloqueo, el sistema se encuentra magnéticamente ordenado y la curva de histéresis presenta un valor de campo coercitivo distinto de cero.

En relación al valor de magnetización máxima obtenido para la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , éste es considerablemente menor que el momento magnético por molécula calculado según el modelo de espines colineales de Néel, ya que no existe ninguna distribución catiónica posible, en la que los momentos magnéticos en las subredes A y B de dicho compuesto, puedan originar un momento magnético y que su redistribución afecte el momento magnético total en cada subred<sup>16</sup>.

Además las posibles variaciones en la estequiometría de la muestra, efecto de ordenamientos no colineales entre los momentos magnéticos tienden a contrarrestar las interacciones ferrimagnéticas en el compuesto produciendo una reducción de la magnetización total.

**Análisis de las características de absorción óptica.** Uno de los métodos más directos y efectivos para determinar la presencia de bandas en estado sólido es la técnica de medir la absorción óptica. Para la toma de los datos experimentales se prepararon dos pastillas finas de 0,06 mm compuestas por polvos de nuestra ferrita de Cu y 85 % de bromuro de potasio (KBr), el cual actúa como compactante y es transparente a la radiación en el rango visible e infrarrojo. Se realizó una medida de la intensidad de luz sin muestra ( $I_0$ ) y, posteriormente, de la intensidad de luz transmitida a través de la muestra ( $I$ ) para calcular el coeficiente de absorción de la radiación electromagnética incidente en el material, mediante la relación (5)<sup>16</sup>.

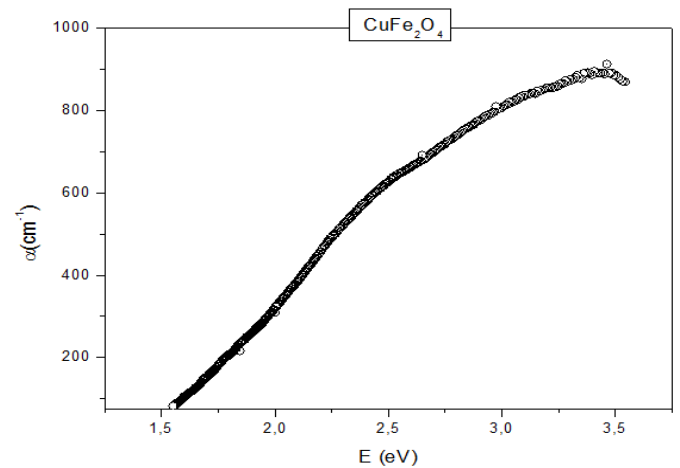
$$\alpha x = \ln(I_0/I) + C \quad (5)$$

donde,  $x$  corresponde al espesor de la muestra y  $C$  es una constante dada por  $C = x^{-1} \ln(1-R)$ , donde  $R$  es la reflectividad de la muestra, la cual puede ser despreciada debido a que sólo genera un desplazamiento vertical de la curva de la gráfica del coeficiente de absorción  $\alpha$  en función de la energía  $E$ , sin modificar la forma de la misma. Los resultados obtenidos de la medición del coeficiente de absorción en función de la energía de los fotones incidentes a temperatura ambiente se observan a continuación en la figura 5.

En la curva del coeficiente de absorción  $\alpha$  en función de la energía  $h\nu$  de los fotones incidentes en las muestras estudiadas, se observa un aumento fuerte en el coeficiente de absorción, atribuido a la excitación de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, comportamiento característico de los materiales semi-conductores.

Con base en estas observaciones, se analizó la relación entre el coeficiente de absorción  $\alpha$  la brecha de energía  $E_g$ , mediante la expresión (6)<sup>6,16</sup>.

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^m \quad (6)$$

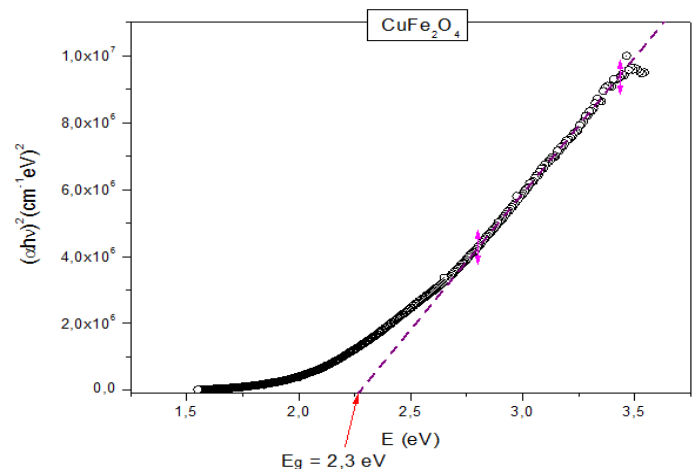


**Fig. 5:** Dependencia del coeficiente de absorción  $\alpha$  con la energía  $E$  de los fotones incidentes en  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

donde  $m$  corresponde a un número que indica el tipo de proceso de transición, cuyos valores pueden ser 1/2 o 2, los cuales corresponden a transiciones directas o transiciones indirectas respectivamente;  $A$  es una constante que depende del material, relacionada con las masas efectivas de electrón y del hueco que se generan en el proceso de absorción y con el índice de refracción del material.

Considerando una transición electrónica del tipo directa, al graficar  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía  $h\nu$  de la radiación electromagnética, para las muestras estudiadas en este trabajo de investigación; los resultados se muestran a continuación en la figura 6.

De la curva  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía ( $h\nu$ ) obtenidas según la ecuación (6) se realizó una extrapolación del rango lineal de la curva cuando  $(\alpha h\nu)^2 \rightarrow 0$  para determinar el valor de la brecha de energía  $E_g$ , obteniéndose  $E_g = 2.3$  eV. Este valor de la brecha es similar al reportado por Kofenstein *et al.*, quienes estudiaron la dependencia de la brecha con la temperatura de combustión<sup>17</sup>.



**Fig. 6:** Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía ( $h\nu$ ) en  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a temperatura ambiente.

El valor de la brecha de energía correspondiente a la ferrita de cobre se encuentra en el rango visible del espectro electromagnético como fue mencionado anteriormente. Asimismo, las interacciones entre partículas y la formación de conglomerados influyen en las características de absorción óptica de las muestras, atenuando posibles efectos de confinamiento cuántico y dependencia de la brecha de energía con el tamaño del compuesto, los cuales son propiedades características de los materiales semi-conductores nanoestructurados.

### Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  mediante los procesos de sol-gel y auto-combustión, obteniéndose la formación de la estructura cristalina correspondiente a la fase cúbica espinela y una segunda fase de  $\text{CuO}$  como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas en el proceso de auto-combustión en atmósfera de aire. Las micrografías TEM de la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  permitieron observar fuertes conglomerados entre partículas e irregularidad de tamaño y forma de las mismas. Las curvas ZFC-FC permitieron determinar el comportamiento magnético de las nano-partículas obtenidas en el rango de temperaturas 5-300 K, en el cual no fue posible observar la temperatura de bloqueo, además las curvas obtenidas en este proceso de caracterización, evidencian que las nanopartículas estudiadas presentan interacciones entre sí, lo cual es consistente con los conglomerados observados en las micrografías. Por su parte, las curvas de histéresis obtenidas a temperatura ambiente mostraron que las muestras estudiadas presentan un estado magnético ordenado, lo que se evidencia con los valores obtenidos de campo coercitivo, resultados que son congruentes con las observaciones realizadas a temperatura 300 K en las curvas ZFC y FC, que indican que la temperatura de bloqueo de las muestras se encuentra a temperaturas ligeramente mayores que la temperatura ambiente. Los valores de magnetización máxima obtenidos para las muestras no permitieron determinar el grado de inversión experimentalmente debido a factores como la contribución de la fase antiferromagnética de posibles efectos de ordenamientos no colineales. Por otro lado, la caracterización óptica de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mediante la técnica de absorción óptica, permitió observar un comportamiento de semiconductor de brecha directa del orden de 2,3 eV en las mismas, donde se determinó los valores de la brecha de energía en las muestras, los cuales corresponden a rango visible del espectro electromagnético.

### Referencias

1. NM Deraz. Size and crystallinity-dependent magnetic properties of copper ferrite nano-particles. **J. All. Comp.**, **501**, 317-325 (2010).
2. A Gatelyte, D Jasaitis, A Beganskiene, A Kareiva. Sol-gel synthesis and characterization of selected transition metal nanoferrites. **Materials Science**, **17**, 302-307 (2011).
3. D Pawae, S Rathod. Synthesis, characterization and magnetic properties of  $\text{Ce}^{+3}$  substituted Cu ferrite by sol-gel auto-combustion technique. **Inter. J. Innovative Res. in Science, Eng. and Technology**, **4**, 7556-7561 (2015).
4. D Carta, MF Casula, G Mountjoy, A Corrias. Formation and cation distribution in supported manganese ferrite nanoparticles: an X-ray absorption study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, **10**, 3108-3117 (2008).
5. J Li, H Yuan, G Li, Y Liu, J Leng. Cation distribution dependence of magnetic properties of sol-gel prepared  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles. **J. Mag. Mag. Mat.**, **322**, 3396-3400 (2010).
6. NM Deraz, A Alarifi. Controlled Synthesis, Physicochemical and Magnetic Properties of Nano-Crystalline Mn Ferrite System. **Int. J. Electrochem. Sci.**, **7**, 5534-5543 (2012).
7. R Kalai, CO Augustin, LJ Berchmans, R Saraswathi. Combustion synthesis of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . **Materials Research Bulletin**, **38**, 41-54 (2003).
8. H Hejase, S Hayek, S Qadri, Y Haik. MnZnFe nanoparticles for self controlled magnetic hyperthermia. **JMMM.**, **324**, 3620-28 (2012).
9. L Alexander, H Klug. Determination of crystallites size with the x-ray spectrophotometer. **J. Appl. Physics**, **21**, 137-142 (1950).
10. M Rashad, R Mohamed, M Ibrahim, LF Ismail, Aal Ahbel. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. **Advanced Powder Technology**, **23**, 315- 323 (2012).
11. I Kasi Viswanath, YL Murthy, K Rao Tata. Synthesis and characterization of nano ferrites by citrate gel method. **Int. J. Chem. Sci.**, **11**, 64-72 (2013).
12. M Knobel, WC Nunes, JM Socolovsky, E De Biasi, JM Vargas, JC Denardin. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, **8**, 2836-2857 (2008).
13. SP Gubin. **Magnetic Nanoparticles**. WILEY-VCH (2009).
14. SG Dahotre, LN Singh. Study of magnetic properties of nanostructured Mn-Zn ferrites. **Archives of Physics Research**, **2**, 81-89 (2011).
15. J Jiang, G Goya, N Rechenberg. Magnetic properties of nanostructured  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . **J. Phys. Condes. Matter**, **11**, 4063-78 (1999).
16. J Pankove. **Optical Processes in Semiconductors**. Dover Publications Inc. New York (USA) 34-81 (1971).
17. R Kofenstein, D Hesse, S Ebbinghaus. Crystallite-growth, phase transition, magnetic properties and sintering behaviour of nano- $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  powders prepared by combustion like process. **J. Solid State Chemistry**, **213**, 57-64 (2014).