镍$_x$锰$_{0.25-x}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$ 纳米铁氧体的制备与表征：作为 NO_2 气体传感材料

Hussein I. Mahdi [1], **Nabeel A. Bakr** [2], **Tagreed M. Al-Saadi** [3]

[1,2] 迪亚拉大学理学院物理系，迪亚拉，伊拉克

[3] 纯科学教育学院，Ibn Al Haitham，巴格达大学，巴格达，伊拉 Q

*通讯作者：sciphydr2110@uodiyala.edu.iq

摘要

采用溶胶-凝胶自燃烧法制备了$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体（其中 x = 0.00、0.05、0.10、0.15 和 0.20）。研究了镍离子的引入对 $Mn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 铁氧体的结构、形貌、磁性及 NO_2 气体传感特性的影响。基于X射线衍射（XRD）图谱的结构分析表明，所有样品均为单相。根据XRD分析，立方尖晶石结构的晶粒尺寸为24.30至28.32 nm，表明其具有纳米结晶特征。场发射扫描电子显微镜图像证实，成功合成了球形纳米颗粒，且粒径分布仅有微小变化。研究发现，颗粒尺寸足够小，因而表现出超顺磁性。通过振动样品磁强计（VSM）在室温下进行磁性测量发现，磁滞回线几乎不存在，这反映出其具有典型软磁材料的特征。此外，将铁氧体置于不同工作温度下的氧化性气体（NO_2）中，测量了$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$纳米铁氧体的电导响应。结果表明，该纳米铁氧体传感器响应时间和恢复时间更短，且样品（x=0.20）的灵敏度更高，达到707.22%。

关键词：锰镁铁氧体、镍离子取代、溶胶-凝胶自燃烧技术、X射线衍射、振动样品磁强计、NO_2 气体传感器。

1. 引言

由于化学传感器可以控制排放物并识别有害污染物，其需求大幅增长。最有前景的化学传感器是金属氧化物半导体传感器，因为它们具有成本低、体积小、功耗低和可在线运行等优点。长期以来，这类传感器受到广泛研究，因为它们非常适用于微电子工艺 [1]。近年来，利用纳米晶材料进行气体传感引起了广泛关注 [2]。铁氧体已被证明是气体半导体探测器的有效材料 [3]。当半导体气体传感器暴露于各种气体环境中时，它能够改变检测材料的电导率。

气体传感的表面控制技术取决于待识别气体分子与吸附氧之间的相互作用。工作温度、所用气体的种类

以及探测器的类型都会影响探测器对气体 [4] 的响应。具有 AB_2O_4 结构式的氧化物在气体检测中具有重要意义，已被用于识别氧化性和还原性气体。这些氧化物优于所有尖晶石型金属氧化物半导体探测器，因为所用磁性材料适用于高频微电子／磁性器件 [5]。尖晶石铁氧体用于气体检测时，最引人注目的特点是其化学组成和结构，其中过渡或后过渡金属阳离子占据两个不同的阳离子位点 [6]。尖晶石铁氧体包括 $MgFe_2O_4$, 、$ZnFe_2O_4$, 、$MnFe_2O_4$, 、$NiFe_2O_4$, 和 $CoFe_2O_4$, ；它们凭借在热和化学环境中的稳定性、快速的响应和恢复时间、低廉的成本以及简单的电子结构，对多种气体表现出优异的灵敏度 [7,8]。镁铁氧体尤为重要，因为它具有较低的磁损耗和介电损耗、较高的电阻率，以及其他使其成为催化反应、探测器和吸附领域重要组成部分的特性 [9]。根据尖晶石结构中二价离子和三价离子的优选能量，它具有反尖晶石结构，其中 Mg^{2+} 离子位于八面体位点，Fe^{3+} 离子则均匀分布于四面体位点和八面体位点 [10]。

采用溶胶-凝胶法、熔盐法、水热法、共沉淀法和微乳液法制备纳米尖晶石铁氧体粉末 [11,12]。在众多方法中，溶胶 - 凝胶法简便、环保且成本低，可在相对较低的温度下于较短时间内合成铁氧体 [13]。

掺杂是微调半导体所需性能的一种重要且有效的方法 [14,15]。掺杂剂可通过改变能带结构、改善形貌和表面积体积比，以及在晶界处形成额外的活性中心，提升金属氧化物半导体的气敏特性 [16]。

本文报道了采用简便的溶胶-凝胶自燃烧法合成 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体，并系统研究了其作为 NO_2 气体传感器的应用，结果也在文中进行了展示和讨论。

2. 实验部分

2.1. 材料与方法

采用溶胶-凝胶自燃烧法制备尖晶石铁氧体，其通式为 Ni

x 0.25-x 0.75 2 4 = 0 00, 0 05, Mn Mg 0 10, 0 15 0 20 Fe O（其中 x . . . . 和 . ）。分析纯硝酸铁(III)九水合物 $Fe(NO_3)3.9H_2O$、硝酸镁六水合物 $Mg(NO_3)2.6H_2O$、硝酸锰一水合物 $Mn(NO_3)2.H_2O$ 和硝酸镍六水合物 $Ni(NO_3)2.6H2O$ 用作铁及其他金属的前驱体，而柠檬酸（$C_6H_8O_7$）则用作自燃烧过程的络合剂/燃料剂。制备铁氧体所需的原料质量如表1所示。这些数值通过以下公式计算得出:

$$Wt\ (g) = M_w\ (g/mol) \times M\ (mol/L) \times V\ (L) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

其中，Wt 为原料的质量，M_w 为原料的分子量，M 为配制一升溶剂所需原料的摩尔数，V 为溶剂的体积。

称量后，将金属硝酸盐完全溶解于少量蒸馏水中。随后，将该溶液与柠檬酸混合，使最终样品中硝酸盐与柠檬酸的摩尔比达到 1:1

。之后，边搅拌边逐滴向混合物中加入氨，将 pH 调节至 (~7)。相邻的金属硝酸盐与柠檬酸根分子之间发生燃烧反应，形成胶体尺度的聚合物网络，称为溶胶 [17-19]。在 90 °C 下持续搅拌并加热溶液一小时，使溶液蒸发，随后在此温度下保持至固化形成凝胶。接着将凝胶加热至 120 ◦C，以引发自燃烧；干燥后的凝胶燃烧直至完全消耗，生成蓬松粉末。最后，为获得所需的铁氧体，将所得粉末在玛瑙研钵中研磨。新制备的铁氧体粉末随后在 600 ◦C 下加热两小时。

表1. 制备 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 铁氧体所需的原料质量。

x	组成	三价铁 硝酸盐（g）	镁 硝酸盐（g）	锰 硝酸盐（g）	镍 硝酸盐（g）	柠檬酸（g）
0.00	$锰_{0.25}镁_{0.75}铁_2氧_4$	32.32	7.6923	1.8900	0.00	23.0556
0.05	$镍_{0.05}锰_{0.20}镁_{0.75}铁_2氧_4$	32.32	7.6923	1.5120	0.5816	23.0556
0.10	$镍_{0.10}锰_{0.15}镁_{0.75}铁_2氧_4$	32.32	7.6923	1.1340	1.1632	23.0556
0.15	$镍_{0.15}锰_{0.10}镁_{0.75}铁_2氧_4$	32.32	7.6923	0.7560	1.7448	23.0556
0.20	$镍_{0.20}锰_{0.05}镁_{0.75}铁_2氧_4$	32.32	7.6923	0.3780	2.3264	23.0556

2.2. 气体传感器的制备

每个样品取 1.75 g 粉末，并用手动压机施加 200 bar 的压力，持续 120 秒，制成直径为 1 cm、厚度为 3.5 mm 的圆片。随后将圆片置于炉中，在 900 ◦C 下烧制两小时。使用细铜线作为连接引线，并用银浆在样品一侧制作电极；同时，在样品的所有表面均设置电极，以获得欧姆接触 [20]。为五种纳米铁氧体样品制作电极后，使用气体灵敏度测试系统测试各样品对恒定浓度（65 ppm）NO_2 气体的灵敏度。

2.3. 表征

使用粉末X射线衍射仪（Philips PW1730），在Cu-Kα （波长-1.5406 Å）辐射下获得铁氧体的X射线衍射图谱，扫描范围：20^o – 80^o，扫描速度：6度/分钟。利用（ MTRA3 LMU）场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）并结合能量色散X射线分析仪（EDX），研究铁氧体的表面形貌。使用振动样品磁强计（EZ VSM model 10）测量部分试样的磁性。为检测不同温度下的（NO_2）气体，研究了烧结圆片（900°C）的气体响应特性。使用配备计算机化测试工具的阻抗分析仪（UNI-TUT81B）测量气体传感器样品的电阻。

3. 结果与讨论

3.1. X射线衍射

通过X射线衍射（XDR）分析，确定$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体在2θ 范围 $10^o \leq 2\theta \leq 80^o$内的相形成。图1展示了在600 ◦C退火的$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 铁氧体的索引X射线衍射图谱。（220）、（311）、（400）、（422）、（511）、（440）和（533）晶面的存在证实了立方尖晶石结构的形成。衍射峰与JCPDS卡片编号89-3084 [21]相符。此外，随着镍掺杂量增加，晶粒尺寸逐渐减小。XRD图谱显示，随着角度值增大，$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体的衍射峰向较高角度偏移，如表2所示。

通过谢乐方程，根据X射线衍射图谱中(311)衍射峰的展宽，确定了$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 试样的微晶尺寸D。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{..... (2)}$$

其中，K为假定为0.9的常数， λ 为波长等于1.5406 (Å)的X射线，β 为最高强度衍射峰的半峰全宽（FWHM），以弧度表示；θ 为衍射峰[22,23]的布拉格角。

通过以下方程，利用衍射晶面计算所有化合物的立方晶胞晶格参数(a)：

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + I^2} \quad \text{..... (3)}$$

其中，d为晶面间距，(h、l和k)为晶面[24]的米勒指数。X射线密度(ρ_x)可通过以下方程计算：

$$\rho_x = \frac{8\,M_W}{N_A\,a^3} \quad \text{..... (4)}$$

其中，M_W 表示分子量，N_A 表示阿伏伽德罗常数[25]。

所有样品的晶格参数（a）、X射线衍射密度（ρ_x）和微晶尺寸（D）列于表3中。

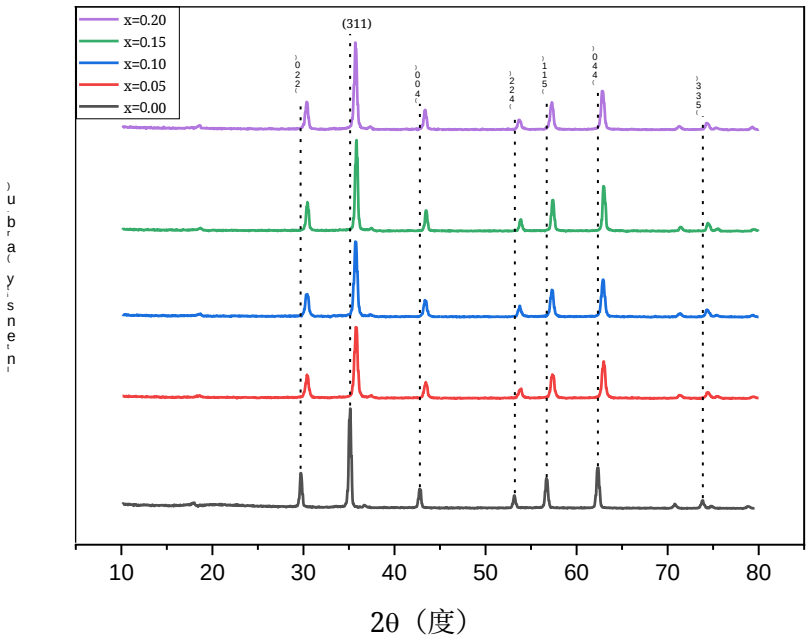


图1. 采用自燃烧法制备的镍$_x$锰$_{0.25-x}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$ 纳米铁氧体的X射线衍射图谱。

随着 Ni^{2+} 浓度的增加，铁氧体化合物的晶格常数随之增大，如表3所示。研究发现，较小的 Fe^{3+} 离子会因添加 Ni^{2+} [26,27], 而从四面体位点迁移至八面体位置；因此，随着晶格常数增大，四面体位点也随之扩展[28,29]。此外，这使晶格膨胀、密度降低，表明掺杂离子被吸收到晶格中后，晶格常数发生了变化；这些离子可能占据主体离子之间的间隙位置[20]。

表2. 镍$_x$锰$_{0.25-x}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$ 纳米铁氧体的结构性质。

h k l	**2θ** （度）（JCPDS）	**2θ** (度) (x=**0**.00)	**2θ** (度) (x=**0**.05)	**2θ** (度) (x=**0**.10)	**2θ** (度) (x=**0**.15)	**2θ** (度) (x=**0**.20)
220	30.115	30.1365	30.4563	30.3111	30.3932	30.3938
311	35.466	35.4950	35.8238	35.7308	35.8876	35.7541
400	43.123	43.2299	43.5441	43.4461	43.4725	43.3345
422	53.478	53.5835	53.9189	53.7877	53.8403	53.6563
511	57.000	57.1528	57.4708	57.3573	57.4057	57.2337
440	62.594	62.7239	62.8946	62.9067	62.9564	62.8185
533	74.049	74.2529	74.3735	74.2861	74.3755	74.2936

表3. 采用自燃烧法制备的 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体的晶胞常数 (a)、密度 (ρ_x) 和微晶尺寸 (D)。

x	组成	a (Å)	ρ_x (g/cm³)	D (nm)
0.00	锰$_{0.25}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$	8.36743	5.250	28.31
0.05	镍$_{0.05}$锰$_{0.20}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$	8.37691	5.232	24.34
0.10	镍$_{0.10}$锰$_{0.15}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$	8.38131	5.224	24.34
0.15	镍$_{0.15}$锰$_{0.10}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$	8.38245	5.222	28.32
0.20	镍$_{0.20}$锰$_{0.05}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$	8.38717	5.213	24.30

3.2. 场发射扫描电子显微镜和能量色散X射线分析

为评估制备样品的形貌，采用了场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）。图2展示了$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$铁氧体在600 °C退火后、200 nm尺度下的显微图像。所观察到的场发射扫描电子显微镜图像清楚地表明，磁性铁氧体颗粒是通过纳米尺度上的团聚形成的。场发射扫描电子显微镜图像显示，样品（x = 0.00和0.05）呈现多孔的海绵状颗粒形貌。孔隙很可能是由凝胶燃烧过程中释放的气体形成的[30]。此外，图像显示样品（x=0.10和0.15）中的颗粒呈球形或半球形且形态不均匀；同时，图像还显示样品（x = 0.20）具有均匀分布的球形纳米颗粒。场发射扫描电子显微镜图像还显示了微小团聚晶粒的形成，这些晶粒具有表面空隙或空洞，且没有明显的形状。孔隙率位于这些团聚体中。由于气体检测是一种表面现象，而孔隙率至关重要，因此所报道的多孔微观结构有利于传感[31]。显微图中明显可以看出，$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$纳米铁氧体的颗粒结构非常粗大，这有利于氧物种在检测表面上的吸附。氧物种的吸附是气体检测的原因[32]。

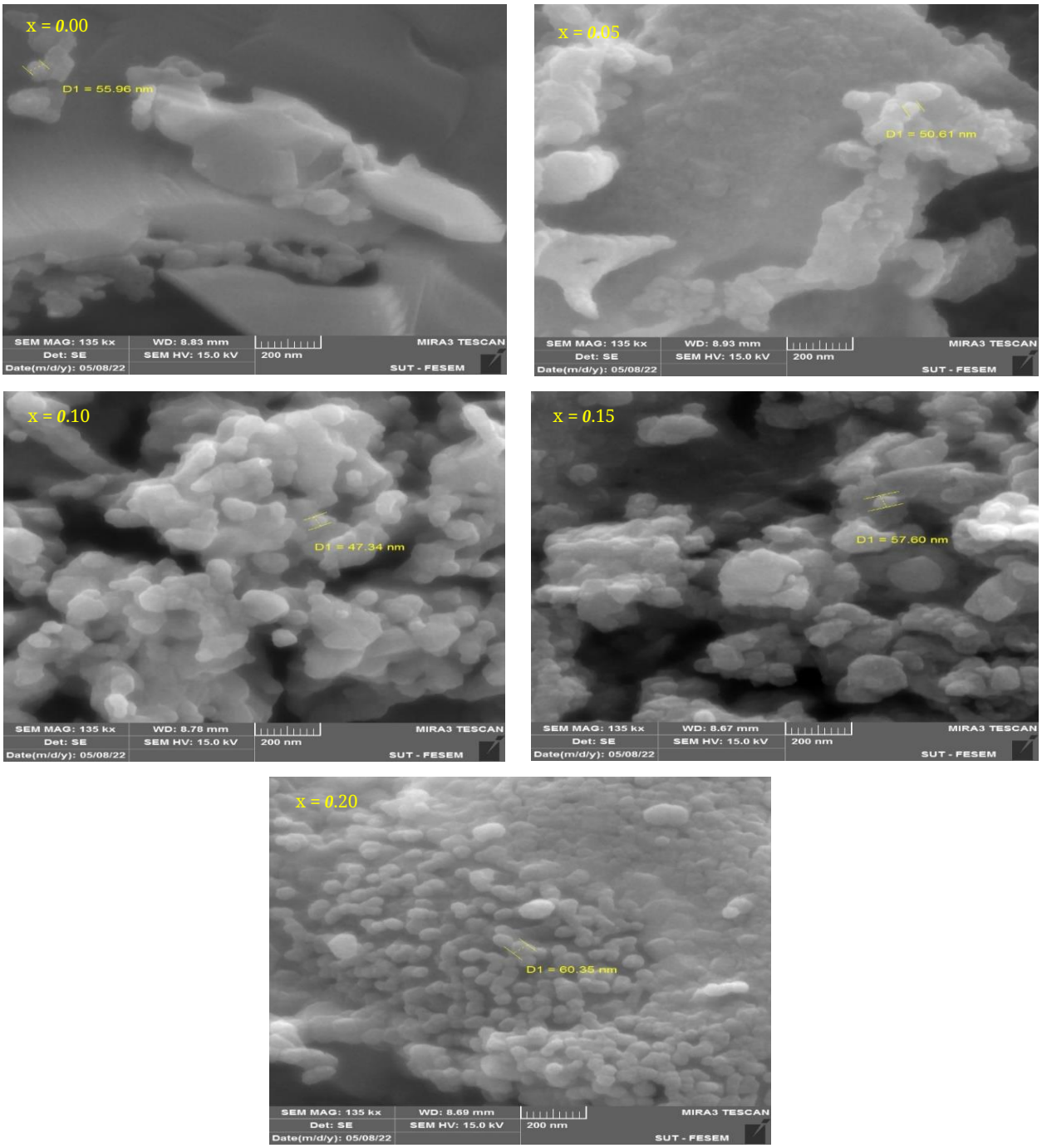


图2. 镍$_x$锰$_{0.25-x}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$ 纳米铁氧体的场发射扫描电子显微镜图像。

$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体（其中 x = 0.00、0.05、0.10、0.15 和 0.20）的能量色散X射线光谱如图3所示。与（镍、锰、镁、铁和氧）相关的谱线证实，已成功制得 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 合成化合物。

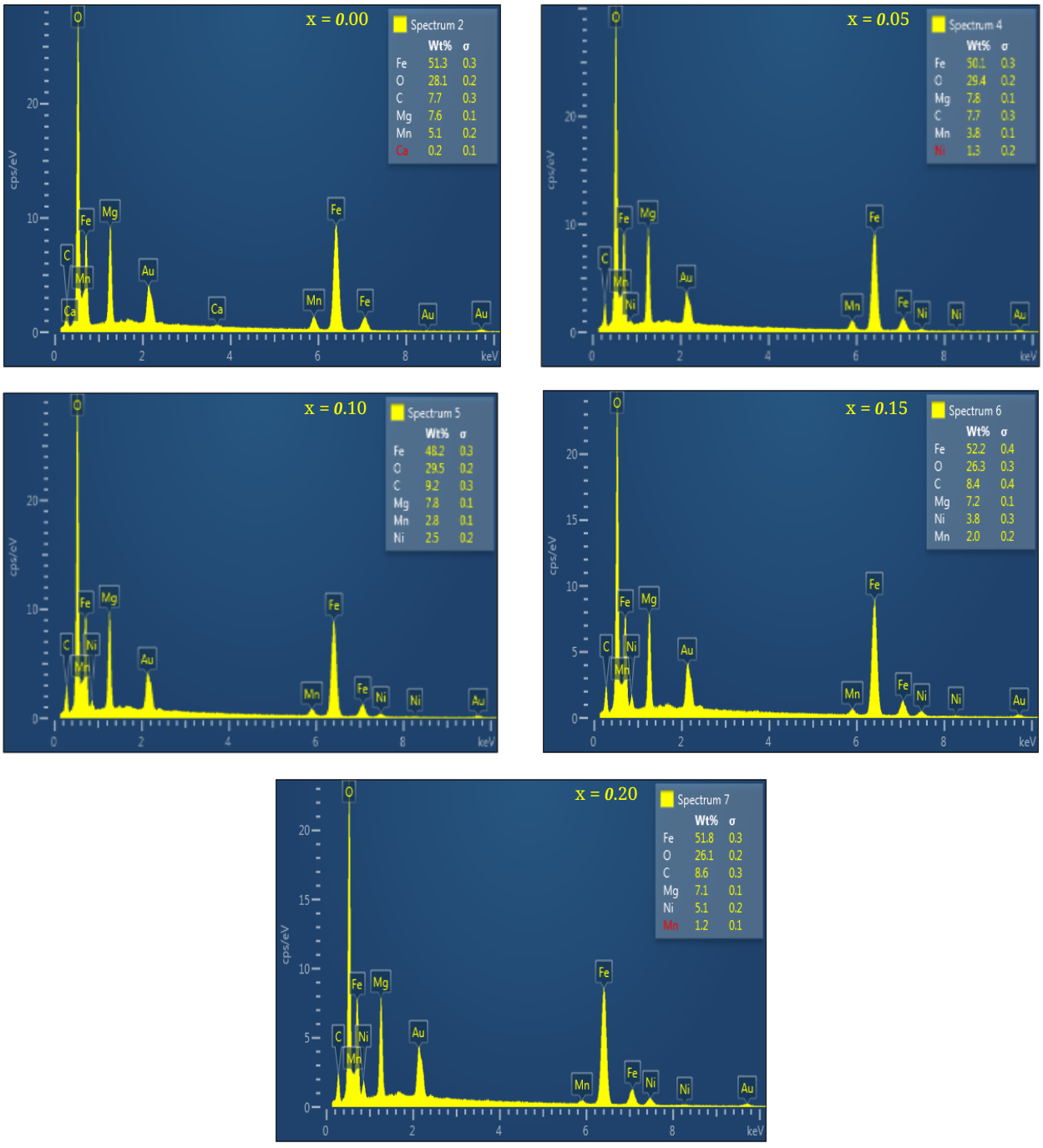


图3. $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体的能量色散X射线光谱。

3.4. 磁学特性

采用振动样品磁强计（VSM）系统测量磁滞回线，并在室温（300 K）下检验样品的磁学特性。图4展示了 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ （x = 0.00 和 0.20）的磁滞回线。（S）形曲线表明其为标准软磁材料，磁矫顽力可忽略不计。此外，这些颗粒非常小，表现出超顺磁材料的特性。X射线衍射分析（见表3）证实了其微晶尺寸较小；因此，纳米颗粒具有超顺磁行为，其磁矩会以特定方式尝试彼此对齐 [33,34]。

根据 Neel 的理论，尖晶石铁氧体中阳离子在八面体位置和四面体位置之间的分布决定了总磁矩 [35]。根据 M-H 曲线，并依据测得的 (M_s) 值，计算出饱和磁化强度 (M_s)、剩余磁化强度 (M_r) 和磁矫顽力 (H_c)。

M-H 曲线表明了化合物对磁性的影响。表4展示了从磁滞回线中获取的试样饱和磁化强度 (M_s) 值的变化。当 0.20 的镍离子 $^{2+}$ 被锰离子 $^{2+}$ 取代时，M_s 值从 x = 0.00 时的 28.980 (emu/g) 降至 23.400 (emu/g)。根据实验观察，随着镍含量增加，A 位置 上铁、锰或镁离子的比例降低，而与此同时，B 位置上的铁离子 $^{3+}$ 数量以相同幅度增加。因此，A-B相互作用减弱。由于 B位点上的离子磁矩不再彼此平行，它们之间开始形成夹角，从而降低了 B亚晶格本身的磁矩。镍离子很可能被 B位点上的阳离子取代 [34]。图4显示，观测到的剩余磁化强度 (M_r) 和矫顽场 (H_c) 值很小，这表明晶粒尺寸并不

超过单畴晶粒的临界直径 [34]。阳离子分布对净磁矩和磁晶各向异性有显著影响。表4列出了磁学因子。

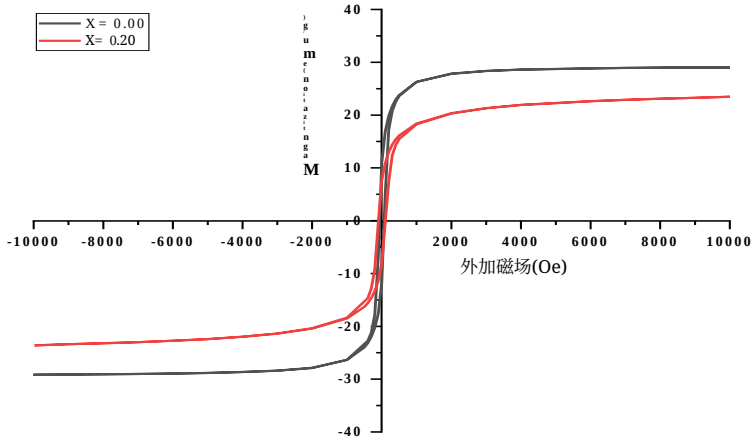


图4. 镍$_x$锰$_{0.25-x}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$ （x = 0.00 和 0.20）纳米颗粒在 300K 下的磁化强度（M）与外加磁场（O_e）的关系。

表4. $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米颗粒（x =0.00 和 0.20）的磁学因子变化。

x	化合物	M_s (emu/g)	M_r (eum/g)	H_c (O_e)
0.00	锰$_{0.25}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$	28.98	10.95	61.50
0.20	镍$_{0.20}$锰$_{0.05}$镁$_{0.75}$铁$_2$氧$_4$	23.40	7.54	94.00

3.3 气体传感特性

气体浓度、材料组成、导电类型、工作温度以及各种控制参数，被视为影响金属氧化物半导体传感器[36]的气体敏感性或气体响应的重要因素。根据化合物和工作温度，研究并使用以下方程计算纳米铁氧体 Ni = 0 00, 0 05, Mn Mg 0 10, 0 15, 0 20 $_2$ FeO（其中 x . . . . 和 . ）对 NO 气体的气体敏感性:

$$S = \left|\frac{Rg-Ra}{Ra}\right| \times 100\ \%\qquad \text{[Oxidizing gas]}\qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (5)$$

其中，R_g 和 R_a 分别表示 NO_2 气体和空气中的电阻 [37, 38]。

图5展示了 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体在通入和移除所测试气体二氧化氮 NO_2 气体时，各样品的传感特性及其变化。如图所示，所有样品的[illegible]中（气体开启）时，电阻值会升高；关闭气体（气体关闭）后，电阻值随之降低。在 NO_2, 浓度为 65 ppm 时，于不同工作温度（200 ◦C、250 ◦C 和 300 ◦C）下考察了传感器的灵敏度。在氧化性气体存在时，工作温度需要改变材料的氧化态以及 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体的电导率。响应时间定义为达到气体平衡响应 90% 所需的时间，而恢复时间则定义为达到基线电阻 10% 所需的时间 [39]。从表5可见，样品在 250 ◦C 时对二氧化氮气体表现出较高的灵敏度，而样品 x=0.00 的最佳温度约为 300 ◦C。如场发射扫描电子显微镜图像所示，掺杂样品的灵敏度有所提高，这是因为其粗糙度最高；这一结果与研究人员的发现一致 [20,32]。此外，图中还显示，$Ni_{0.20}Mn_{0.05}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 铁氧体化合物在 250 ◦C 时的气体响应最高，样品 (x=0.20) 达到 707.22%。由于金属氧化物的灵敏过程是通过氧离子在表面吸附实现的，以镍取代锰通常会提高灵敏度，因为缺氧会导致氧空位形成；（当 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 晶格中的氧浓度增加时，更多氧离子（O^{-2} 和 - O）会因间隙或空洞而吸附到传感器表面）[20]。与预吸附的氧和其他测试气体相比，NO_2 气体具有更高的电子亲和能，且是一种反应性很强的氧化性气体 [40]。氮与氧之间形成共价键后，NO_2 带有一个未配对电子，因此仍是具有单个未配对电子的原子之一。由于这种纳米铁氧体在 200 ◦C 时响应时间较短（1.2-11.4）秒，在 250 ◦C 时恢复时间较短（1.5-4.4）秒，因此可以得出结论，该传感器具有优异的传感特性。传感器的快速响应可能是由较小的颗粒尺寸所致，这会使颗粒边界增多。灵敏度、响应时间和恢复时间的数值列于表5中。

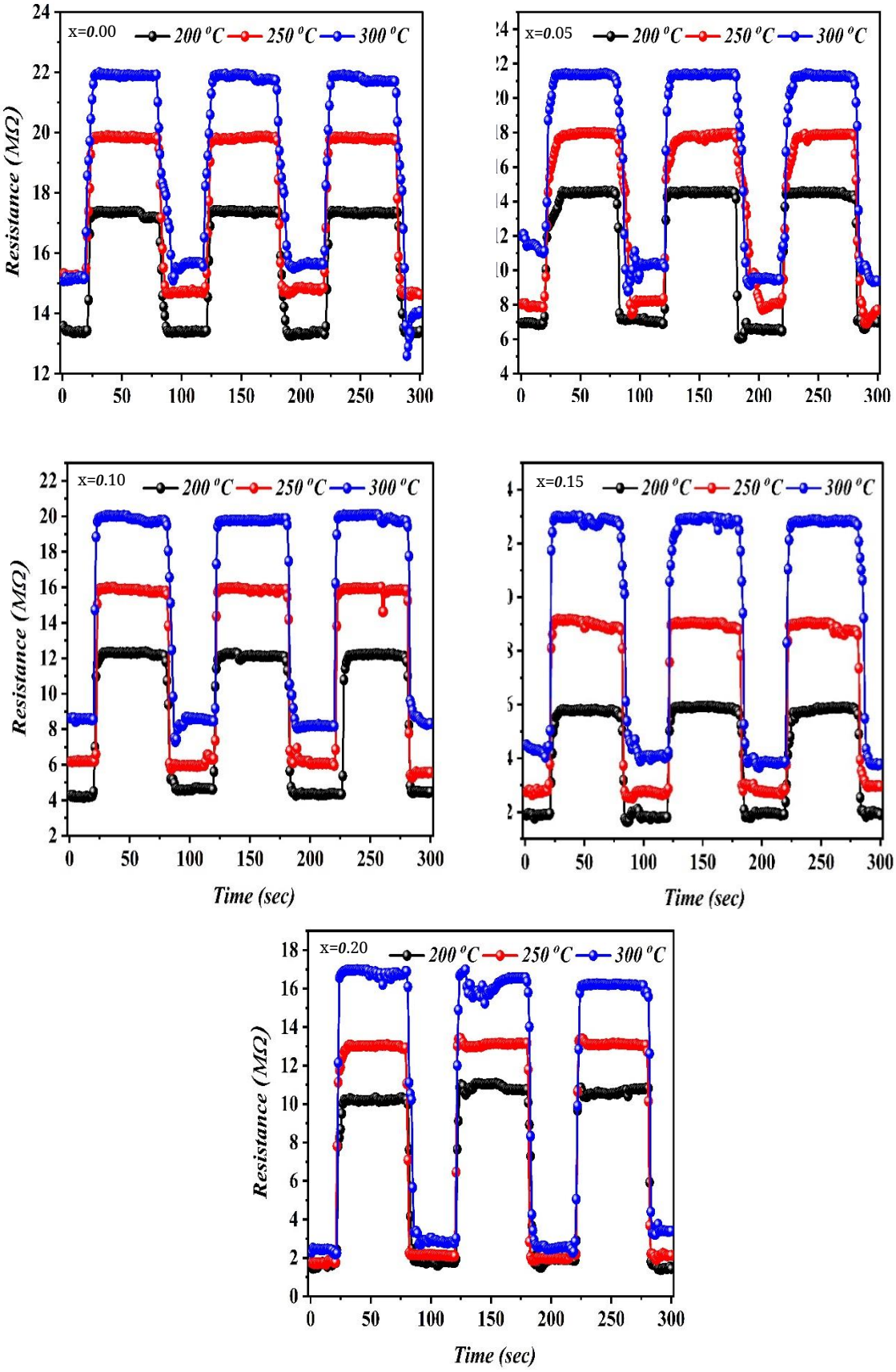


图5. 不同工作温度下，$Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体的电阻随时间的变化。

表5. 不同工作温度下 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体的 NO_2 气体敏感性、响应时间和恢复时间。

x	响应时间		恢复时间				灵敏度		
	200 ℃	250 ℃	300 氧C	200 氧C	250 氧C	300 氧C	200 ◦C	250 氧C	300 氧C
0.00	2.4	4.0	5.9	5.2	4.4	11.0	30.82	36.30	74.60
0.05	11.4	11.4	5.5	1.9	1.9	6.3	141.72	160.11	134.45
0.10	2.0	1.5	1.9	3.6	1.5	4.7	198.07	202.45	175.34
0.15	11.4	3.2	9.0	9.7	3.0	9.6	262.80	264.28	255.22
0.20	1.2	3.7	1.63	1.8	2.3	5.24	707.34	707.22	676.25

4. 结论

采用简单的溶胶-凝胶自燃烧法，以金属硝酸盐作为阳离子来源，以柠檬酸（C6H8O7）作为自燃烧过程的络合剂/燃料剂，合成了 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体。所研究体系的 $Ni_xMn_{0.25-x}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 纳米铁氧体在 X射线衍射图谱中呈现尖晶石结构的衍射峰，且未观察到无法识别的衍射峰。场发射扫描电子显微镜图像显示，微观结构具有开放孔隙和纳米级晶粒，并存在团聚现象；这与通过 XRD 测定的晶粒尺寸基本相当。研究结果表明，由于颗粒尺寸较小，所制备样品在室温下的磁滞回线呈现超顺磁行为。此外，NO_2 气体传感结果表明，该气体传感器对气体具有良好的响应性能。随着组成中 Ni 含量增加，灵敏度也随之提高，同时响应时间和恢复时间更短。对于气体传感应用，研究得出，在 $Mn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ 中，以镍离子取代锰离子是可取的。

参考文献

[1] E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiro, A. Cornet, J. R. Morante, B. Tian, T. Bo, D. Zhao,（2005）“采用硬模板法合成用于气体传感应用的纳米结构金属氧化物”，传感器与执行器B，109（1）57–63。

[2] K. Mukherjee, S. B. Majumder,（2010）“纳米晶镁锌铁氧体粉末的还原性气体传感行为”，Talanta，81，1826–1832。

[3] L. Satyanarayana, K. M. Reddy, S. V. Manorama,（2003）“纳米晶镍$_{1-x}$钴锰$_x$铁$_{2-x}$氧$_4$的合成：一种用于液化石油气传感的材料”，传感器与执行器B 89（1-2），62–67。

[4] A. B. Gadkari, T. J. Shinde, P. N. Vasambekar, (2013)，“Sm^{3+} 离子添加对 $Mg_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ 体系气体传感性能的影响”，传感器与执行器B 178，34–39。

[5] M. Sugimoto，（1999），《铁氧体的过去、现在与未来》，美国学会期刊，82(2)，269–280。

[6] D. S. Mathew，R. S. Juang，（2007），《尖晶石铁氧体纳米颗粒的结构与磁性概述及其在微乳液中的合成》，化学工程杂志，129(1-3)，51–65。[7] N. Iftimie，E. Rezlesucu，P. D. Popa，N. Rezlescucu，（2006），《纳米晶镍铁氧体的气体敏感性》，《光电子学与先进材料杂志》8(3)，1016–1018。[8] L. L. Yan，Z. M. Liu，Yang. Y，G. L. Shen，Q. Y. Ru，（2005），《$MgFe_2O_4$ 纳米颗粒作为气体传感材料的简易合成》，《传感器与执行器B》107(2)，600-604。[9] M. Tada，T. Kanemaru，T. Hara，T. Nakagawa，H. Handa，M. Abe，（2009），《用于生物医学应用的中空铁氧体纳米球的合成》，《磁学与磁性材料杂志》321(10)，1414–1416。[10] S. Andris，G. A. Karlis，（2016），《尖晶石铁氧体氧化物半导体气体传感》，《传感器与执行器B》222，95-105。[11] X. M. Liu，S. Y. Fu，C. J. Huang，（2004），《通过溶胶-凝胶技术将镍铁氧体纳米晶分散于二氧化硅基体中的磁性》，《磁学与磁性材料杂志》281(1-2)，234–239。[12] B. H. Ryu，H. J. Chang，Y. M. Choi，K. J. Kong，J. O. Lee，C. G. Kim，H. K. Jung，J. H. Byun，（2004），《通过共沉淀法制备$Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ 纳米颗粒》，固体物理学进展201(8)，1855–1858。[13] F. M. C. Ana Cristina，M. R. Morelli，R. H. G. A. Kiminami，（2007），《燃烧反应合成的$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 的微观结构与磁性》，材料科学杂志42(3)，779-783。[14] X. Peng，J. Xu，H. Zang，B. Wang，Z. Wang，（2008），《铜掺杂ZnO薄膜的结构与光致发光性质》，发光杂志128(3)，297–300。[15] N. L. Tarwal，R. S. Devan，Y. R. Ma，R. S. Patil，M. M. Karanjkar，P. S. Patil，（2012），《用于太阳能电池应用的喷雾沉积局域表面等离激元金-氧化锌纳米复合材料》，电化学学报72，32–39。[16] A. B. Bodade，A. B. Bodade，H. G. Wankhade，G. N. Chaudhari，D. C. Kothari，（2012），《$CoFe_2O_4$ 纳米复合厚膜对H_2S气体的导电机制与气体传感性能》，Talanta 89，183–188。[17] K. Vijaya kumar，M. Lakshmi，M. Buchi Suresh，（2013），《溶胶-凝胶法制备$Co_{0.5}Ti_{0.5}ZnFeO_4$ 的结构-性能相关性》，工程研究与应用杂志3(6)，1489–1497。[18] E. Asmat，A. Mukhtar，A. Ihsan，M. U. Rana，（2013），《溶胶-凝胶法合成的镁取代Ni_2Y六角铁氧体的制备与性质》，国际陶瓷39(2)，983–990。[19] M. Lakshmi，K. Vijaya kumar，K. Thyagarajan，（2015），《对溶胶-凝胶法制备的铬-锌铁氧体纳米颗粒结构与磁性的研究》，化学纳米结构杂志

[20] Saheb, L., & Al-Saadi, T. M. (2021年12月). ($Zn_{0.7}Mn_{0.3-x}Ce_xFe_2O_4$)纳米铁氧体的[illegible]会议系列》，第2114卷，第1期，第012040页）。IOP出版社。[21] N. Farhana, K. D. Hemant, K. Chanda, L. Preeti, (2020), “通过共沉淀法合成的$MgFe_2O_4$ 纳米粉末的结构和磁性”, 《SN应用科学》2(808)。[22] M. A. Haija, M. Chamakh, I. Othman, F. Banat, A. I. Ayest, (2020), “利用$Zn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ 纳米颗粒制备H_2S气体传感器”, 《应用物理A》, 126(7)。[23] L. Yu, A. Sun, L. Shao, (2020), “退火温度对采用溶胶-凝胶自蔓延法制备的镁钴铁氧体微观结构和磁性的影响”, 《材料科学杂志：电子材料》31, 22662–22675。[24] T. M. Al-Saadi, M. A. Jihad, (2016), “石墨烯薄片的制备及其结构性能研究“, 《伊拉克科学杂志》57(1), 145-153。[25] H. S. Mahmood, T. H. Mubarak, S. M. Ali Ridha, J. Al-Zanganawee, (2022), “磁结构中的锌取代对热疗热效率的影响：超顺磁性能研究”，《AIP会议论文集》2386, 070006(1-18)。[26] M. Hamedoun, A. Benyoussef, M. Bousmina, (2010), “$Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$的磁性和相图：高温级数展开”, 《磁学与磁性材料杂志》322(11), 3227–3235。[27] A. Sutka, G. Mezinskis, A. Lusis, M. Stingaciu, (2012), “锌掺杂p型镍铁氧体的气体传感性能”, 《传感器与执行器B》 (171-172), 354-360。[28] I. H. Gul, W. Ahmed, A. Maqsood, (2008), “共沉淀法合成纳米晶镍锌铁氧体的电学和磁性表征”, 《磁学与磁性材料杂志》320(3-4), 270–275。[29] S. Raghuvanshi, F. Mazaleyrat, S. N. Kane, (2018), “$Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 纳米颗粒：阳离子分布与磁性之间的相互作用”, 《AIP进展》8(4), 047804。[30] M. A. Haija, A. F. S. Abu-Hani, N. Hamdan, S. Stephen, A. I. Ayesh, (2017), “基于$CuFe_2O_4$ 纳米颗粒的H_2S气体传感器的表征”, 《合金与化合物杂志》, 690,461-468。[31] J. Y. Patil, D. Y. Nadargi, S. S. Suryavanshi, (2019), “铈掺杂$MgFe_2O_4$ 纳米复合材料：高灵敏度、快速响应且可恢复的丙酮气体传感器”, 《Heliyon》5(6), e01489。[32] A. Jain, R. K. Baranwal, A. Bharti, Z. Vakil, C. S. Prajapati, (2013), “用于液化石油气传感的锌铜铁氧体纳米颗粒研究”, 《科学世界杂志》2013, 1-7。[33] K. Nejati, R. Zabihi, (2012), “利用水热法制备纳米级镍铁氧体颗粒及其磁性”, 《化学中心杂志》. 6(1)。[34] S. M. Hussein, T. H. Mubarak, S. M. Ali, J. Al-Zanganawee, (2021), “$Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x = 0 - 0.5)磁性纳米颗粒的合成及其感应加热研究，用于热疗”, 《关键工程材料》882, 200-218。

[35] T. Tatarchuk, M. Bououdina, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, (2017), “尖晶石铁氧体纳米颗粒：合成、晶体结构、性能及应用展望”, 《纳米物理学、纳米材料、界面研究与应用》, Springer物理学会议论文集195, 305- 325。[36] F. Tudorache, E. Rezlescu, P. D. Popa, N. Rezlescu, (2008), “若干简单铁氧体作为还原性气体传感器的研究”, 《光电子学与先进材料杂志》10(7), 1889-1893。[37] L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, V. V. Deo, D. P. Amalnerkar, (2011), “超声雾化技术制备ZnO纳米晶粉末、表征及其在气体传感中的应用”, 《IEEE传感器杂志》11(3), 939–946。[38] M. S. Choi, H. G. Ma, J. H. Bang, A. Mirzaei, S. Han, H. Y. Lee, C. Jin, (2021), “绝缘非晶碳层修饰的SnO_2 纳米线可提升室温NO_2 传感性能”, 《传感器与执行器B：化学》, 326, 128801。[39] M. Donarelli, S. Prezioso, F. Perrozzi, F. Bisti, M. Nardone, L. Giancaterini, C. Cantalini, L. Ottaviano, (2015), “电阻式化学剥离MoS_2基气体传感器对NO_2 及其他气体的响应”, 传感器与执行器B 207, 602-613。[40] N. D. Hoa, N. V. Quy, D. Kim, (2009), “纳米线结构SnO_x-SWNT复合材料：用于NO_x 检测的高性能传感器”, 传感器与执行器B 142(1), 253-259。