

توزیع کاتیونی و شاخص وارونگی در نانوفریت‌های اسپینلی چندجزئی $(A,B=Ni, Mn, Co) A_xB_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ بر پایه‌ی تحلیل داده‌های پراش پرتو X

مریم ابارشی^{۱*}، حسن خندان فدافن^۲

۱- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۲/۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۴/۲۸)

چکیده: در این پژوهش، نانوفریت‌های اسپینلی چندجزئی با ترکیب کلی $(A,B=Ni, Mn, Co) A_xB_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ در سه مقدار جانشانی $x=0.0, 0.25, 0.5$ به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز و اثر جایگزینی متقابل یون‌های دوظرفیتی بر ساختار بلوری و توزیع کاتیونی بررسی شد. الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نشان دادند که همه نمونه‌ها دارای فاز خالص اسپینلی مکعبی هستند. با افزایش x ، ثابت شبکه و اندازه نانوبلورک‌ها تغییرهای منظمی دارند که به اختلاف شعاع یونی و تغییر در چگونگی اشغال جایگاه‌های A و B نسبت داده می‌شود. بر اساس تحلیل شدت نسبی قله‌های پراش و محاسبه‌های نظری، درجه‌ی وارونگی (δ) در گستره‌ی ۰٫۳۵ تا ۰٫۴۵ تعیین شد که نشان‌دهنده‌ی ساختار نیمه‌وارون است. رفتار غیرخطی δ با افزایش x به رقابت میان تمایل یون‌های دوظرفیتی برای حضور در جایگاه B و جابه‌جایی یون‌های Fe^{3+} نسبت داده می‌شود. نتایج بیانگر ارتباط یکپارچه میان ترکیب شیمیایی، ثابت شبکه و توزیع کاتیونی است.

واژه‌های کلیدی: نانوفریت اسپینلی؛ توزیع کاتیونی؛ درجه وارونگی؛ پراش پرتو X؛ ساختار بلوری.

مقدمه

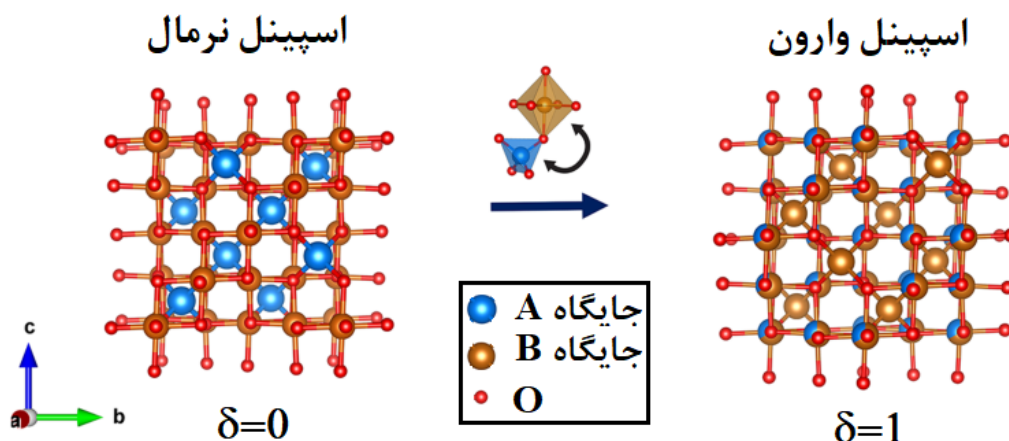
در مقیاس اتمی، ترکیب‌های MFe_2O_4 دارای ساختار

اسپینلی با گروه فضایی $Fd-3m$ هستند (شکل ۱). این ساختار شامل آرایش مکعبی فشرده‌ی یون‌های اکسیژن است که در آن یون‌های فلزی بخش کوچکی از حفره‌های میان اتمی را اشغال می‌کنند: یک هشتم حفره‌های چاروجهی (جایگاه A) و نیمی از حفره‌های هشت وجهی (جایگاه B). توزیع کاتیونی میان این دو جایگاه اغلب با فرمول $(M_{1-\delta}Fe_{\delta})_A[M_{\delta}Fe_{2-\delta}]_BO_4$ بیان می‌شود، که δ درجه‌ی وارونگی و معیاری برای توصیف میزان قرارگیری یون‌های Fe^{3+} در جایگاه A (یا میزان حضور یون‌های دوظرفیتی M^{2+} در جایگاه B) است. در ساختار اسپینل عادی $\delta=0$ است و یون‌های M^{2+} به طور کامل در جایگاه A و

نانوفریت‌های اسپینلی با فرمول عمومی MFe_2O_4 که در آن M می‌تواند یون‌هایی چون Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Mn^{2+} ، Zn^{2+} باشد، یکی از گروه‌های برجسته مواد مغناطیسی هستند که به دلیل ساختار بلوری منظم، ویژگی‌های مغناطیسی قابل تنظیم و امکان جایگزینی فلزهای دو ظرفیتی، در پژوهش‌های علمی و کاربردی مورد توجه گسترده قرار گرفته‌اند. این ترکیب‌ها در حوزه‌هایی چون ذخیره‌سازی انرژی، حسگرهای مغناطیسی، مبدل‌های ریزموج و کاتالیزورهای نوری کاربرد دارند، زیرا ویژگی‌های مغناطیسی، الکتریکی و ساختاری آن‌ها با کنترل ترکیب و ریزساختار قابل تنظیم است [۱-۷].

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۱۱۶۹۰۲۱۵، پست الکترونیکی: abareschi@pnu.ac.ir





شکل ۱. نمایشی از ساختارهای اسپینلی عادی و وارون فریت MFe_2O_4 و موقعیت حفره‌های چاروجهی (A) و هشت‌وجهی (B) در آن. در ساختار اسپینلی عادی، یون‌های فلزی دوظرفیتی M^{2+} و سه‌ظرفیتی Fe^{3+} به‌ترتیب جایگاه‌های A و B شبکه را اشغال می‌کنند (بر گرفته از مرجع [۹]).

شوند یا ترجیح جایگاهی آن‌ها را تغییر دهند، که این امر امکان «مهندسی دقیق» توزیع کاتیونی را فراهم می‌آورد [۱۲، ۱۳].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی پیرامون جایگزینی یون‌های فلزی دو ظرفیتی در ساختار اسپینلی انجام شده است [۱۰، ۱۲]. برای نمونه نشان داده شده است که جایگزینی Ni^{2+} یا Zn^{2+} به جای Co^{2+} اثر چشمگیری بر درجه وارونگی و ویژگی‌های مغناطیسی دارد [۱۲]. همچنین، در پژوهشی با بهره‌گیری از طیف‌سنجی ساختار ریز جذب پرتو X گسترده (EXAFS)، اشغال جایگاه‌های A و B با دقت بیشتری بررسی شده است [۱۴]. افزون بر این، مشخص شده است که افزایش غلظت Mn موجب افزایش ثابت شبکه و انتقال یون‌های Fe^{3+} از جایگاه A به B می‌شود [۱۵]. این نتایج همه اهمیت درک دقیق توزیع کاتیونی در فریت‌های چندجزئی را برجسته می‌سازند.

با وجود پیشرفت‌های قابل‌توجه، هنوز چالش‌های پژوهشی متعددی در این زمینه وجود دارد. نخست اینکه، بیشتر پژوهش‌های پیشین بر سامانه‌های تک‌مولفه‌ای یا دومولفه‌ای تمرکز داشته‌اند و بررسی جامع فریت‌های چندجزئی (دربدارنده چند یون دوظرفیتی چون Ni، Mn و Co به‌طور هم‌زمان) کمتر انجام شده است. دوم، اینکه اگرچه روش‌هایی چون موسباور^۲، EXAFS یا پراش پودری نوترون (NPD) در

یون‌های Fe^{3+} در جایگاه B قرار دارند. در مقابل، در ساختار اسپینل وارون $\delta=1$ است و یون‌های M^{2+} در جایگاه B هستند و نیمی از یون‌های Fe^{3+} به جایگاه A منتقل می‌شوند. بیشتر فریت‌ها در گستره میانی یعنی $0 < \delta < 1$ به نام وارون جزئی یا نیمه وارون قرار می‌گیرند [۸]. همچنین برای $\delta=2/3$ ، کاتیون سه‌ظرفیتی Fe^{3+} به‌طور تصادفی میان جایگاه‌های A و B توزیع می‌شود که بیانگر اسپینل کاملاً تصادفی است [۹]. باید توجه داشت که تمایل یون‌های مختلف عناصر واسط (3d) به اشغال جایگاه‌های A و B یکسان نیست: برای نمونه، $ZnFe_2O_4$ یک اسپینل عادی، $CoFe_2O_4$ و $NiFe_2O_4$ اسپینل‌های وارون و $MnFe_2O_4$ اسپینل نیمه‌وارون با $\delta \approx 0.8$ هستند [۱۰]. با این حال، در مقیاس نانو، به‌دلیل انرژی سطحی بالا و نقص‌های ساختاری، مقادیر متفاوتی از درجه وارونگی گزارش شده است [۹-۱۱]. توزیع کاتیونی نه تنها بر ساختار بلوری اثر دارد، بلکه به‌عنوان عاملی کلیدی در تعیین ویژگی‌های مغناطیسی و الکترونیکی شناخته می‌شود [۹]؛ برای مثال، مکان‌گزینی یون فلزی دو ظرفیتی در جایگاه‌های A یا B بر شدت برهم‌کنش ابرتبادلی (A-B)، میدان بلوری، ثابت شبکه، مغناطش اشباعی (M_s)، مغناطش مانده (M_r)، و میدان واگردانی (H_c) اثر می‌گذارد [۱۲]. به‌ویژه در مقیاس نانو، عواملی چون اندازه نانوبلورک، تنش داخلی، نقص سطحی و انرژی سطحی می‌توانند سبب جابه‌جایی یون‌ها میان جایگاه‌ها

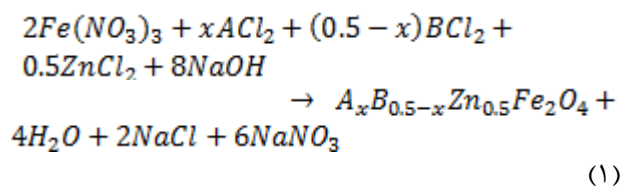
1- Extended X-ray Absorption Fine Structure

2- Mössbauer

هیدروکسید سدیم (NaOH) با خلوص بالای ۹۸/۵٪ به عنوان عامل رسوب‌دهنده و تنظیم‌کننده pH به کار گرفته شد.

روش سنتز

برای سنتز هر ترکیب، نخست محلول‌های آبی جداگانه‌ای از نمک‌های فلزی، در آب مقطر سه‌بار تقطیر حل شدند تا محلول‌های شفاف به دست آمد. محلول‌های آماده‌شده به نسبت‌های عنصری مناسب با هم مخلوط شده و برای یکنواختی کامل با هم‌زن مغناطیسی پیوسته هم‌زده شدند. سپس محلول هیدروکسید سدیم ۱/۵ مولار به صورت تدریجی به محلول مخلوط افزوده شد تا فرآیند هم‌رسوبی آغاز گردید. طی این مرحله، دمای محلول حدود ۷۰ تا ۸۰°C نگه داشته شد و مقدار pH در گستره‌ی ۱۲ تا ۱۳ تنظیم شد تا رسوب هیدروکسیدی یکنواختی تشکیل شد. رسوب به‌دست‌آمده به مدت دو ساعت در همان دما هم زده شد. واکنش هم‌رسوبی کلی به صورت زیر نمایش داده می‌شود که در آن A و B نمایانگر Mn، Ni یا Co و مقادیر x برابر ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ است:



پس از پایان واکنش، رسوب‌های تشکیل‌شده چندبار با آب مقطر شسته شدند تا یون‌های نمک (Na^+ ، Cl^- و NO_3^-) به‌طور کامل حذف شوند. سپس رسوب پایانی به‌وسیله‌ی دستگاه فرار مرکز گریزی (سانتریفیوژ) جدا و در کوره الکتریکی با دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. پودر خشک‌شده در هاون چینی آسیاب شد تا ذره‌های یکنواخت به دست آمد. سرانجام، به‌منظور دستیابی به فاز اسپینلی مطلوب، عملیات بازپخت در دمای ۶۰۰°C به مدت دو ساعت در کوره انجام شد. سرعت افزایش دما در فرایند بازپخت برابر با ۱۰°C/min در نظر گرفته شد و پس از پایان بازپخت، نمونه‌ها با آهنگ ۱/۲°C/min تا دمای محیط سرد شدند.

تعیین توزیع کاتیونی به‌کار رفته‌اند، اما تحلیل بر پایه داده‌های پراش پرتو X (XRD) در ترکیب‌های چندجزئی هنوز به‌طور اصولی گسترش نیافته است. سوم اینکه اغلب بررسی‌ها تنها برای یکی یا دو مقدار از جانشانی کاتیون‌ها (x) انجام شده‌اند، در حالی که تحلیل پیوسته‌ی تغییرها برای چند مقدار از x می‌تواند در درک روندهای ساختاری و مغناطیسی بسیار مؤثر باشد. از این رو، این پژوهش توزیع کاتیونی نانوفریت‌های اسپینلی $A_xB_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (که در آن A و B نمایانگر Mn، Ni یا Co و مقادیر x برابر با ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ هستند) به کمک داده‌های XRD و محاسبه پارامترهای ساختاری شامل ثابت شبکه و شاخص وارونگی (در گستره‌ای قابل مقایسه) انجام شده است. در پایان، ارتباط بین ترکیب شیمیایی چندجزئی، توزیع کاتیونی و ساختار بلوری به‌منظور ارائه‌ی دیدگاه جامع‌تری از اثر جایگزینی چند یون دوظرفیتی تحلیل شده است. همچنین نتایج به دست آمده در بهینه‌سازی ویژگی‌های مغناطیسی این نوع نانوفریت‌ها برای کاربردهای گسترده‌تر استفاده می‌شود.

مواد و روش‌های تجربی

در این پژوهش، نانوفریت‌های اسپینلی چندجزئی شامل سامانه‌های $Ni_xCo_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ، $Ni_xMn_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ و $Co_xMn_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ با مقادیر مختلف جانشانی ($x=0.0, 0.25, 0.5$) به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شدند. این روش به‌دلیل سادگی، یکنواختی ترکیب، کنترل دقیق بر اندازه‌ی نانوذرات و دمای پایین سنتز، از متداول‌ترین روش‌ها برای تهیه‌ی فریت‌های نانو ساختار است.

مواد اولیه

همه مواد اولیه با درجه خلوص بالا تهیه شدند. نمک‌های فلزی شامل کلرید نیکل II ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)، کلرید منگنز II ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)، کلرید کبالت II ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)، کلرید روی II ($ZnCl_2$) و نیترات آهن III ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) از شرکت‌های مرک^۳ و زیگما آلدریج^۴ خریداری شدند. همچنین

بررسی ساختاری

به منظور بررسی ساختار بلوری و تعیین ثابت‌های شبکه‌ای، از پراش‌سنج پرتوایکس (XRD) مدل Bruker D8 Advance با تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول‌موج $1.5406 \text{ \AA}$ استفاده شد. الگوهای پراش در گستره زاویه‌ای $2\theta = 10-80^\circ$ با گام 0.06° ثبت گردیدند. داده‌های XRD برای تعیین نوع فاز، برآورد میانگین اندازه نانوبلورک‌ها (با استفاده از رابطه‌ی شرر)، و محاسبه‌ی ثابت شبکه به‌کار گرفته شدند.

نتایج و بحث

تحلیل نتایج الگوی پراش پرتو X

الگوهای XRD مربوط به نانوفریت‌های اسپینلی مورد بررسی شامل $\text{Ni}_x\text{Co}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، $\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و $\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با مقادیر مختلف جانشانی $x=0.0, 0.25, 0.5$ در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. در همهی الگوهای XRD، قله‌هایی را در نزدیکی زوایای 2θ برابر با 18.3° ، 30.2° ، 35.6° ، 37.3° ، 43.1° ، 53.5° ، 57.2° ، 62.7° ، 66.3°

70.8° ، 74.0° و 75.4° درجه نشان می‌دهند که به ترتیب متناظر با صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۵۳۱)، (۶۲۰)، (۶۲۲)، (۵۳۳) و (۴۴۴) هستند. این قله‌ها مشخصه‌ی ساختار اسپینلی مکعبی با گروه فضایی $\text{Fd}3m$ بوده و نشانگر تشکیل فاز خالص اسپینلی بدون حضور فازهای ثانویه چون Fe_2O_3 یا NiO هستند. چنان که در شکل ۲ دیده می‌شود، در هر دسته از ترکیب‌ها، با تغییر مقدار x ، شدت و موقعیت قله‌ها کمی تغییر می‌کند. همچنین، خطوط کارت استاندارد مربوط به ساختار اسپینلی ZnFe_2O_4 با شماره ۰۰-۰۰۲-۱۰۴۳ برای مقایسه در نمودارها رسم شده است تا خلوص فازی نمونه‌ها تأیید گردد.

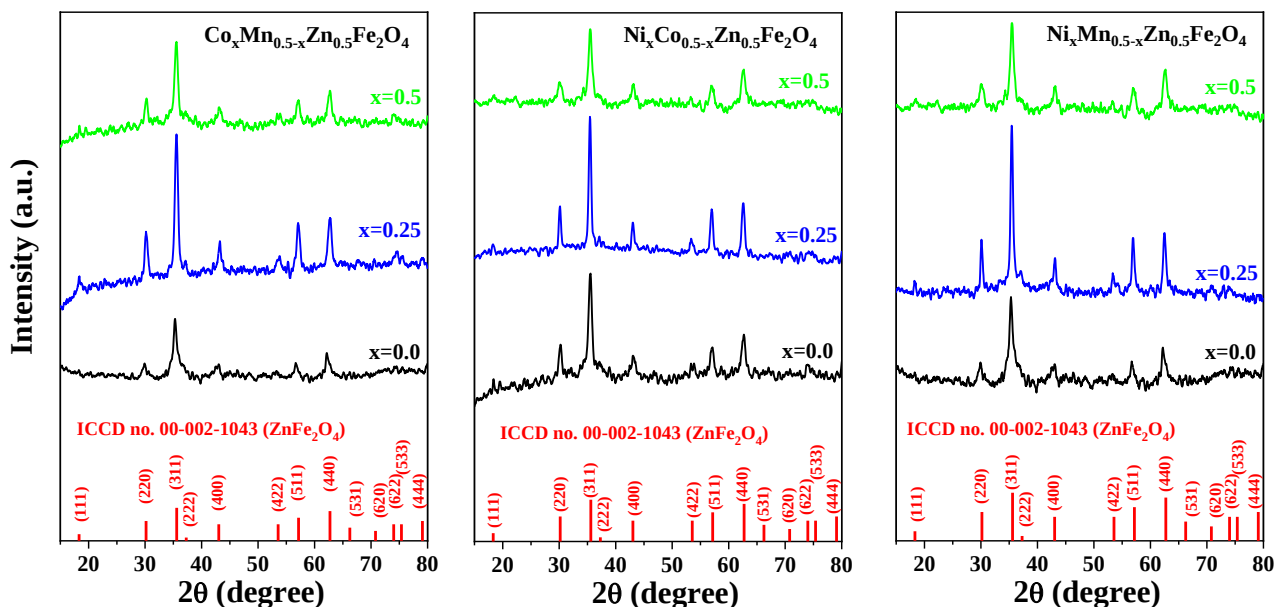
به منظور تعیین ثابت شبکه (a) با استفاده از داده‌های XRD، فاصله‌ی بین‌صفحه‌ای (d_{hkl}) برای هر دسته صفحه (hkl) از رابطه‌ی براگ محاسبه و سپس بر پایه‌ی رابطه‌ی بین این دو کمیت در شبکه مکعبی، یعنی:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

(پ)

(ب)

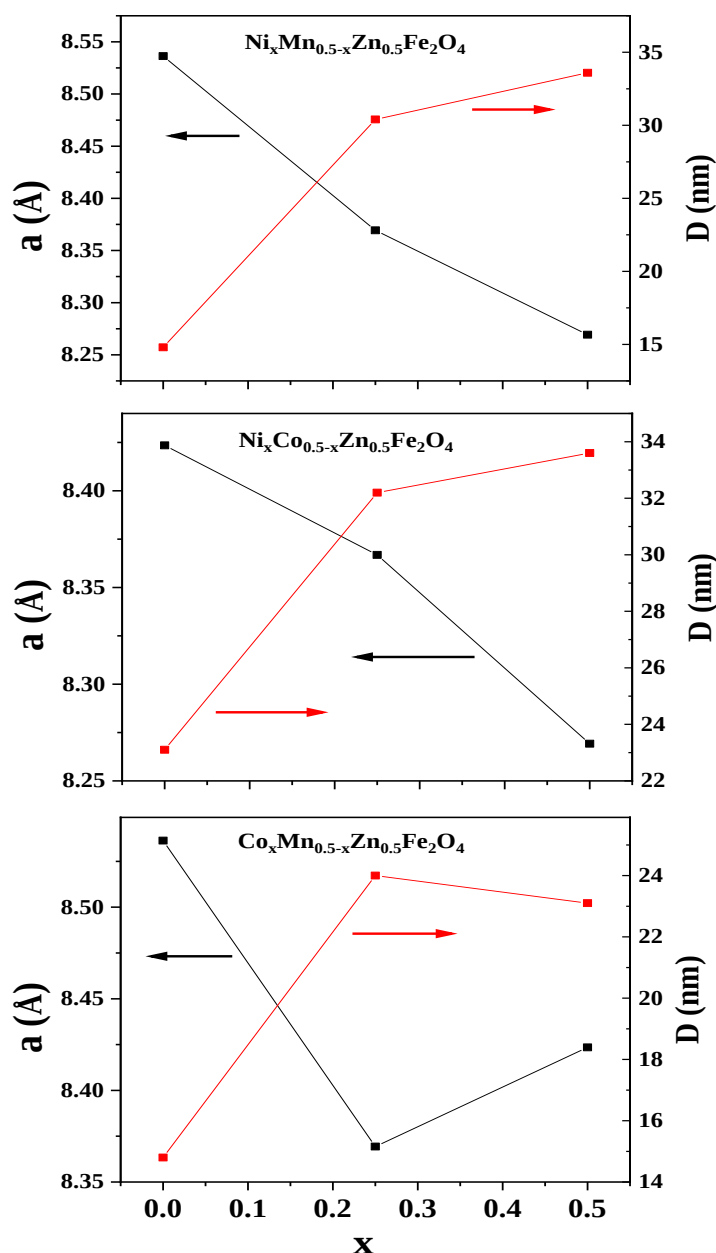
(الف)



شکل ۲ طرح پراش پرتو X نانوفریت‌های (الف) $\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، (ب) $\text{Ni}_x\text{Co}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و (پ) $\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ برای $x=0.0, 0.25, 0.5$. در هر شکل، خطوط کارت استاندارد شماره ۰۰-۰۰۲-۱۰۴۳ مربوط به ZnFe_2O_4 نیز به منظور مقایسه آورده شده است.

کمی افزایش یافته است. کاهش ثابت شبکه در دو ترکیب نخست را می‌توان بر اساس تفاوت شعاع یون‌های جایگزین تفسیر کرد. شعاع یون‌های Mn^{2+} ، Ni^{2+} و Co^{2+} به ترتیب برابر با ۰٫۷۸، ۰٫۷۹ و ۰٫۸۲ Å است [۱۶، ۱]. از این رو، با جانشانی یون‌های Ni^{2+} که دارای شعاع یونی کوچک‌تر نسبت به Mn^{2+} یا Co^{2+} هستند، ثابت شبکه کاهش یافته و ساختار بلوری کمی منقبض می‌شود. این روند با قانون وگارد نیز همخوانی دارد که بیان می‌کند ثابت شبکه به‌طور خطی با شعاع یونی مؤثر کاتیون‌ها تغییر می‌کند [۱۷، ۱۸].

مقادیر d_{hkl} برحسب $1/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ برای چند صفحه بلوری رسم شد. از شیب خط همبستگی به دست آمده، مقدار ثابت شبکه برای هر نمونه تعیین و نتایج برای هر سه دسته نانوفریت در شکل ۳ نشان داده شده است. دیده می‌شود که با جانشانی یون‌های Ni^{2+} در نانوفریت‌های $Ni_xMn_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ و $Ni_xCo_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ مقدار ثابت شبکه بطور پیوسته کاهش می‌یابد. این در حالی است که با جایگزینی تدریجی Co^{2+} به جای Mn^{2+} در ترکیب $Co_xMn_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ، ثابت شبکه نخست کاهش و سپس



شکل ۳ تغییرهای ثابت شبکه (a) و میانگین اندازه نانوذرات (D) نسبت به مقدار جانشانی (x) در نانوفریت‌های $Ni_xMn_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ، $Ni_xCo_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ و $Co_xMn_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$.

تغییر در چگونگی توزیع کاتیون‌ها میان جایگاه‌های چاروجهی (A) و هشتوجهی (B) نسبت داد که موجب سهولت یا محدود شدن رشد نانوبلورک‌ها طی تبلور می‌شود [۹، ۱۹].

به‌طور کلی، روند تغییرهای دیده شده در ثابت شبکه و اندازه‌ی نانوبلورک‌ها نشان می‌دهد که جایگزینی تدریجی یون‌های دوظرفیتی با شعاع یونی متفاوت، سبب تغییر در فاصله‌ی میان‌اتمی و نظم موضعی شبکه می‌شود. در سامانه‌های Ni-Mn-Zn و Ni-Co-Zn، کاهش یکنواخت ثابت شبکه همراه با کاهش اندازه‌ی نانوبلورک بیانگر انقباض تدریجی شبکه و محدود شدن رشد دانه‌ها در اثر افزایش سهم یون‌های کوچک‌تر (به‌ویژه Ni^{2+}) است. در مقابل، در سامانه‌ی Co-Mn-Zn، رفتار غیرخطی ثابت شبکه و اندازه‌ی بلورک به احتمال بسیار به بازتوزیع یون‌های Co^{2+} و Mn^{2+} میان زیرشبکه‌های چاروجهی و هشتوجهی مربوط است. از آنجا که موقعیت نسبی این یون‌ها تعیین‌کننده‌ی انرژی پیوندی M-O و تنش موضعی شبکه است، تغییرهای کوچک در نسبت جایگاه‌های A/B می‌تواند موجب جابه‌جایی‌های کم در فاصله‌های شبکه‌ای گردد. از این رو، همخوانی نتایج XRD و محاسبه‌های شعاع یونی نشان می‌دهد که تغییرهای ساختاری دیده شده به طور مستقیم با چگونگی توزیع کاتیونی در شبکه اسپینلی در ارتباط است و می‌تواند بر ویژگی‌های مغناطیسی این نانوفریت‌ها اثر تعیین‌کننده‌ای داشته باشد.

بررسی توزیع کاتیونی و محاسبه شاخص وارونگی

برای تعیین چگونگی توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چاروجهی (A) و هشتوجهی (B) در ساختار اسپینلی نانوفریت‌های مورد بررسی، از روش تحلیل شدت نسبی قله‌های پراش پرتو X استفاده شد [۲۰]. شدت پراش از هر صفحه بلوری (hkl) به موقعیت و ضریب ساختاری یون‌های موجود در جایگاه‌های A و B بستگی دارد و از رابطه‌ی کلی زیر پیروی می‌کند [۲۰-۲۳]:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot p \cdot L_p \quad (۴)$$

که در آن F_{hkl} عامل ساختار، $P(\theta)$ عامل چندگانگی صفحه (hkl) و $L(\theta)$ ضریب قطبش لورنتز است که بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (۵)$$

از سویی، رفتار غیرخطی ثابت شبکه در ترکیب $\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ را می‌توان به تغییرهای احتمالی در چگونگی آرایش یون‌های Co^{2+} و Mn^{2+} در دو زیرشبکه‌ی چاروجهی (A) و هشتوجهی (B) نسبت داد. به‌طور معمول، در جانشانی‌های کم‌تر ($x < 0.25$) جانشانی یون‌های کوچک‌تر Co^{2+} به جای Mn^{2+} موجب کاهش ثابت شبکه می‌شود، در حالی که در مقادیر بالاتر x ، تغییر در موقعیت نسبی یون‌ها و تغییر انرژی پیوندی ممکن است باعث افزایش دوباره‌ی ثابت شبکه گردد. می‌توان پنداشت که در مقادیر جانشانی بیشتر، یون‌های Co^{2+} تمایل دارند که جایگاه‌های B را اشغال کنند و یون‌های Fe^{3+} را از B به A جابجا کنند [۱۶]. از آنجا که شعاع یونی Fe^{3+} برابر با $0.67 \text{ \AA}$ است [۱۶]، این جابه‌جایی سبب افزایش میانگین شعاع یونی مؤثر در شبکه و در نتیجه افزایش دوباره ثابت شبکه در ترکیب‌های با غلظت بالاتر Co^{2+} می‌شود. بطور کلی، تغییر در نیرو و طول پیوندهای M-O در پایان مسئول تغییرهای جزئی اما محسوس در ثابت شبکه و ساختار بلوری هستند.

افزون بر تغییر ثابت شبکه، پهنای قله‌های پراش پرتو X اطلاعات ارزشمندی پیرامون اندازه‌ی نانوبلورک‌ها فراهم می‌کند. اندازه‌ی میانگین نانوبلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر برآورد شد:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۳)$$

که در آن K بعنوان ضریب شکل (حدود ۰/۹)، λ طول موج پرتو X برابر با $1.5406 \text{ \AA}$ ، β پهنای قله در نیمه‌ی ارتفاع (بر حسب رادیان) و θ زاویه‌ی براگ است. برای افزایش دقت، میانگین اندازه بر پایه‌ی چند قله‌ی اصلی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) محاسبه شد. نتایج به دست آمده برای هر سه دسته نانوفریت در شکل ۳ ارائه شده‌اند. چنان که دیده می‌شود، اندازه‌ی نانوبلورک‌ها برای همه‌ی نمونه‌ها در گستره‌ی ۱۴ تا ۳۴ nm قرار دارد و در دو ترکیب نیکل-منگنز-روی و نیکل-کبالت-روی با افزایش مقدار x ، روندی افزایشی نشان می‌دهد، در حالی که در ترکیب کبالت-منگنز-روی نخست افزایش و سپس کمی کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به تغییر در کرنش شبکه، تغییر در انرژی‌های پیوندی M-O و

ترتیب رابطه (۹) به شکل روابط زیر در نظر گرفته می‌شود که در آن درجه وارونگی δ برابر با $1-(\alpha+\beta+\gamma)$ است:

$$(Ni_{\alpha}Mn_{\beta}Zn_{\gamma}Fe_{1-\alpha-\beta-\gamma})_A[Ni_{1-\alpha}Mn_{0.5-x-\beta}Zn_{0.5-\gamma}Fe_{1+\alpha+\beta+\gamma}]_B \quad (11)$$

$$(Ni_{\alpha}Co_{\beta}Zn_{\gamma}Fe_{1-\alpha-\beta-\gamma})_A[Ni_{1-\alpha}Co_{0.5-x-\beta}Zn_{0.5-\gamma}Fe_{1+\alpha+\beta+\gamma}]_B \quad (12)$$

$$(Co_{\alpha}Mn_{\beta}Zn_{\gamma}Fe_{1-\alpha-\beta-\gamma})_A[Co_{1-\alpha}Mn_{0.5-x-\beta}Zn_{0.5-\gamma}Fe_{1+\alpha+\beta+\gamma}]_B \quad (13)$$

بر اساس این روابط، توزیع بهینه‌ی کاتیون‌ها در جایگاه‌های A و B برای هر یک از نانوفریت‌های مورد بررسی، از مقایسه‌ی شدت‌های نسبی قله‌های تجربی و محاسباتی تعیین شد. نتایج پایانی این محاسبه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. برای برآورد عدم قطعیت δ ، از مقادیر R استفاده شد. با توجه به Rهای هر نمونه (بین ۵ تا ۸ درصد)، عدم قطعیت δ ($\Delta\delta$) متناسب با R محاسبه گردیده و در جدول ۱ ارائه شده است. این عدم قطعیت حساسیت روش بر پایه‌ی شدت XRD و آثار پهنای قله و هم‌پوشانی را نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، مقادیر درجه‌ی وارونگی δ برای سه نانوفریت Ni-Mn-Zn، Ni-Co-Zn و Co-Mn-Zn در گستره‌ی ۰/۳۵ تا ۰/۴۵ قرار دارند که نشان‌دهنده‌ی ماهیت به نسبت نیمه‌وارون ساختار است. همچنین روند تغییرهای δ برای هر سه دسته نانوفریت رفتاری غیرخطی دارد، به‌طوری که با افزایش x از ۰ تا ۰/۲۵، مقدار δ کمی کاهش یافته و در ادامه با افزایش بیشتر x تا ۰/۵، افزایش جزئی دیده می‌شود. این رفتار دومرحله‌ای را می‌توان به رقابت میان دو عامل نسبت داد: در مرحله‌ی نخست ($x \leq 0.25$)، ورود یون‌های Ni^{2+} یا Co^{2+} با شعاع یونی کوچک‌تر به جای یون‌های Mn^{2+} یا Co^{2+} موجب افزایش تمایل آن‌ها به اشغال جایگاه B و در نتیجه کاهش وارونگی ساختار می‌شود. در مرحله‌ی دوم ($x > 0.25$)، بخشی از یون‌های Fe^{3+} از زیرشبکه‌ی B به A جابه‌جا می‌شوند و در نتیجه δ دوباره افزایش می‌یابد.

در شکل ۴، تغییرهای پارامترهای توزیع کاتیونی بر حسب مقدار جانشانی (x) برای هر دسته از نانوفریت‌ها نشان داده شده است. در این شکل، α مربوط به میزان اشغال جایگاه A با یون‌های Ni^{2+} یا Co^{2+} ، β مربوط به میزان اشغال جایگاه A با یون‌های Mn^{2+} یا Co^{2+} و γ مربوط به میزان اشغال جایگاه A با یون‌های Zn^{2+} است. چنان که از شکل پیداست، روند کلی

عامل ساختار برای ساختار اسپینلی با گروه فضایی $Fd3m$ به ۲۴ کاتیون دو یا سه ظرفیتی و ۳۲ آنیون اکسیژن بستگی دارد و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$|F|_{hkl}^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (6)$$

در این رابطه، A_{hkl} و B_{hkl} ضرایب مربوط به دسته صفحه‌های (hkl) هستند و با روابط زیر تعیین می‌شوند:

$$A_{hkl} = \sum f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (7)$$

$$B_{hkl} = \sum f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (8)$$

در این روابط f_i عامل توزیع یون i ام و (x_i, y_i, z_i) مختصات یون i ام در ساختار اسپینلی هستند و جمع‌بندی روی ۵۶ اتم صورت می‌گیرد. برای تعیین مناسب‌ترین حالت توزیع کاتیونی، شدت‌های نسبی قله‌های پراش تجربی با شدت‌های نظری محاسبه‌شده بر اساس حالت‌های مختلف توزیع کاتیونی مقایسه می‌شوند. اختلاف بین شدت‌های تجربی و نظری برای هر حالت با استفاده از ضریب R محاسبه می‌شود:

$$R = \frac{\sum |I_{exp} - I_{cal}|}{\sum I_{exp}} \times 100 \quad (9)$$

حالتی که کمترین مقدار R را نشان دهد، به‌عنوان توزیع کاتیونی بهینه سامانه انتخاب می‌شود. در این تحلیل، قله‌های اصلی مربوط به صفحه‌های (۲۲۰)، (۴۰۰)، (۴۲۲) و (۴۴۰) استفاده شدند، زیرا این بازتاب‌ها نسبت به تغییر در توزیع کاتیونی حساسیت بالایی دارند [۲۲]. همچنین، با توجه به تفاوت در شدت مطلق الگوهای پراش برای مقادیر مختلف x، به‌جای استفاده از شدت مطلق قله‌ها، از نسبت شدت قله‌های صفحه‌های مختلف به صورت I_{220}/I_{400} ، I_{220}/I_{440} و I_{422}/I_{400} استفاده شد. بررسی‌های پیشین نشان داده‌اند که نسبت‌های I_{220}/I_{400} و I_{422}/I_{400} نسبت به تغییر در توزیع کاتیونی حساسیت بیشتری دارند [۲۴].

درجه‌ی وارونگی δ برای یک ترکیب اسپینلی با فرمول MFe_2O_4 از رابطه‌ی تجربی زیر تعیین می‌شود [۹]:

$$(M_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+})_A[M_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}]_B \quad (10)$$

که در آن $\delta=0$ نشان‌دهنده‌ی اسپینل عادی، $\delta=1$ اسپینل وارون، و بین صفر تا یک بیانگر اسپینل‌های مخلوط هستند. برای تعیین δ در ترکیب‌های مورد بررسی، به‌جای M ترکیبی از یون‌های روی، نیکل، منگنز یا کبالت قرار می‌گیرد. به این

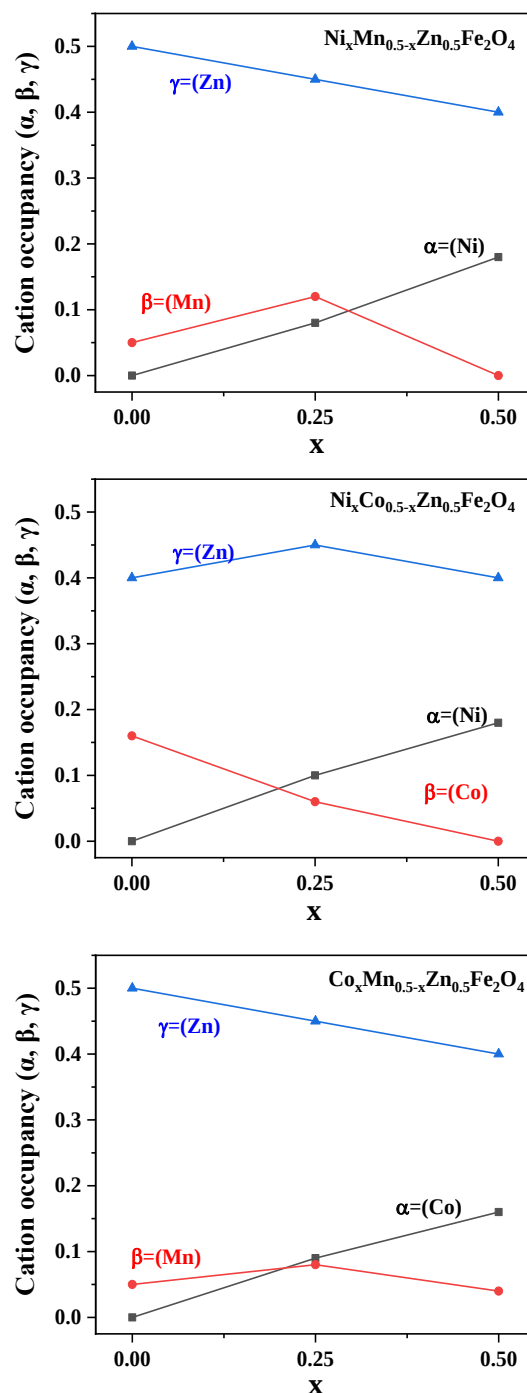
غلظت‌های بالاتر، بازتابی از بازتوزیع جزئی Fe^{3+} از زیرشبکه B به A در پاسخ به کرنش شبکه‌ای و تغییر انرژی پیوندی است. برای ارزیابی درستی توزیع‌های به‌دست‌آمده، ثابت شبکه نظری (a_{th}) بر اساس شعاع‌های یونی مؤثر در جایگاه‌های A و B محاسبه شد. در این محاسبه‌ها، نخست شعاع متوسط برای هر زیرشبکه از روابط زیر به‌دست آمد [۲۵، ۱۱]:

$$r_A = \sum_i f_{A,i} r_i, r_B = \sum_i f_{B,i} r_i \quad (۱۴)$$

بیانگر افزایش α و کاهش β با افزایش x است. این در حالی است که γ تقریباً ثابت باقی می‌ماند که با تمایل شدید Zn^{2+} برای جایگاه A همخوانی دارد. این رفتار نشان می‌دهد که در ترکیب‌های مورد بررسی، تغییر درجه‌ی وارونگی بیشتر ناشی از جابه‌جایی یون‌های Fe^{3+} و یون‌های دوظرفیتی Ni^{2+} ، Co^{2+} یا Mn^{2+} میان جایگاه‌های A و B است. کاهش اولیه δ را می‌توان به تمایل بیشتر یون‌های کوچک‌تر (Co^{2+} ، Ni^{2+}) برای حضور در جایگاه B نسبت داد، در حالی که افزایش دوباره δ در

جدول ۱ نتایج شبیه‌سازی توزیع کاتیونی برای فریت‌های نیکل-منگنز-روی، نیکل-کبالت-روی و کبالت-منگنز-روی، شامل مقادیر درجه‌ی وارونگی (δ)، نسبت‌های شدت I_{220}/I_{400} و I_{422}/I_{400} تجربی و محاسبه‌شده، به‌همراه درصد خطای R و فرمول‌های به دست آمده از توزیع کاتیونی در جایگاه‌های A و B.

فرمول توزیع کاتیونی (A)[B]	I_{422}/I_{400}			I_{220}/I_{400}			$\delta \pm \Delta\delta$	x	ترکیب
	R (%)	Cal.	Exp.	R (%)	Cal.	Exp.			
$(Mn_{0.05}Zn_{0.50}Fe_{0.45})_A$ $[Mn_{0.45}Fe_{1.55}]_B$	۷٫۵	۰٫۴۸	۰٫۵۱۸	۵٫۶	۱٫۰۲	۱٫۰۸	$۰٫۰۳ \pm ۰٫۴۵$	۰٫۰۰	Ni-Mn-Zn
$(Ni_{0.08}Mn_{0.12}Zn_{0.45}Fe_{0.35})_A$ $[Ni_{0.17}Mn_{0.13}Zn_{0.05}Fe_{1.65}]_B$	۷٫۵	۰٫۶۹	۰٫۷۴۵	۷٫۴	۱٫۴۲	۱٫۵۳۵	$۰٫۰۴ \pm ۰٫۳۵$	۰٫۲۵	
$(Ni_{0.18}Zn_{0.40}Fe_{0.42})_A$ $[Ni_{0.32}Zn_{0.10}Fe_{1.58}]_B$	۶٫۳	۰٫۴	۰٫۴۲۷	۵٫۸	۰٫۷۷	۰٫۸۱۷	$۰٫۰۳ \pm ۰٫۴۲$	۰٫۵۰	
$(Co_{0.16}Zn_{0.40}Fe_{0.44})_A$ $[Co_{0.34}Zn_{0.10}Fe_{1.56}]_B$	۸٫۲	۰٫۶۱	۰٫۶۶۴	۶٫۶	۱٫۲۹	۱٫۳۸۳	$۰٫۰۴ \pm ۰٫۴۴$	۰٫۰۰	Ni-Co-Zn
$(Ni_{0.10}Co_{0.06}Zn_{0.45}Fe_{0.39})_A$ $[Ni_{0.15}Co_{0.19}Zn_{0.05}Fe_{1.61}]_B$	۸٫۱	۰٫۴۲	۰٫۴۵۷	۵٫۸	۱٫۳۳	۱٫۴۱۲	$۰٫۰۴ \pm ۰٫۳۹$	۰٫۲۵	
$(Ni_{0.18}Zn_{0.40}Fe_{0.42})_A$ $[Ni_{0.32}Zn_{0.10}Fe_{1.58}]_B$	۶٫۳	۰٫۴	۰٫۴۲۷	۵٫۸	۰٫۷۷	۰٫۸۱۷	$۰٫۰۳ \pm ۰٫۴۲$	۰٫۵۰	
$(Mn_{0.05}Zn_{0.5}Fe_{0.45})_A$ $[Mn_{0.45}Fe_{1.55}]_B$	۷٫۵	۰٫۴۸	۰٫۵۱۸	۵٫۶	۱٫۰۲	۱٫۰۸	$۰٫۰۳ \pm ۰٫۴۵$	۰٫۰۰	Co-Mn-Zn
$(Co_{0.09}Mn_{0.08}Zn_{0.45}Fe_{0.38})_A$ $[Co_{0.16}Mn_{0.17}Zn_{0.05}Fe_{1.62}]_B$	۷	۰٫۵۴	۰٫۵۸	۶٫۹	۱٫۴۹	۱٫۶۰۲	$۰٫۰۳ \pm ۰٫۳۸$	۰٫۲۵	
$(Mn_{0.05}Zn_{0.4}Fe_{0.44})_A$ $[Mn_{0.4}Zn_{0.1}Fe_{1.56}]_B$	۸٫۲	۰٫۶۱	۰٫۶۶۴	۶٫۶	۱٫۲۹	۱٫۳۸۳	$۰٫۰۴ \pm ۰٫۴۴$	۰٫۵۰	



شکل ۴ تغییر ثابت‌های توزیع کاتیونی در جایگاه A شامل α ، β ، و γ برحسب مقدار جانشانی (x) برای نانوفریت‌های $\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، $\text{Ni}_x\text{Co}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و $\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. در هر ترکیب، مقادیر α ، β و γ بیانگر کاتیون‌های نیکل، کبالت، منگنز یا روی اشغال‌کننده جایگاه A هستند.

گرفتن شعاع یون اکسیژن $r_0 = 1.32 \text{ \AA}$ ، ثابت شبکه‌ی نظری از رابطه‌ی هندسی زیر محاسبه شد:

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(r_A + r_O) + \sqrt{3}(r_B + r_O)] \quad (15)$$

که در آن $f_{A,i}$ و $f_{B,i}$ به ترتیب سهم کاتیون i در جایگاه‌های A و B (بر اساس توزیع کاتیونی محاسبه‌شده) و r_i شعاع یونی آن‌ها (از داده‌های شانون^۵[۲۶]) هستند. سپس با در نظر

است. در مقایسه با داده‌های آن‌ها، مقادیر δ به‌دست‌آمده در این پژوهش (حدود ۰/۳۵ تا ۰/۴۵) کمتر از مقدار δ گزارش‌شده برای CoFe_2O_4 توده‌ای ($\delta \approx 0.8$) است. این تفاوت می‌تواند ناشی از اندازه‌ی کوچک‌تر ذرات، نقص‌های شبکه‌ای و شرایط سنتز باشد. چنین رفتاری با یافته‌های بررسی‌های اخیر نیز هم‌خوانی دارد که نشان می‌دهند که نانوساختارها اغلب دارای وارونگی کمتر و پایداری ساختاری بالاتر در دماهای پایین هستند.

تحلیل توزیع کاتیونی و برآورد درجه وارونگی (δ) در این پژوهش بر پایه شدت نسبی قله‌های XRD انجام شده است. گفتنی است که روش بر پایه‌ی شدت XRD محدودیت‌هایی دارد [۲۷-۳۰] که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از حساسیت به کیفیت و پهنای قله‌ها (تداخل و هم‌پوشانی قله‌ها می‌تواند باعث خطا در شدت‌های اندازه‌گیری شده شود)، اثر اندازه بلور و کرنش شبکه بر پهنای قله‌ها که بر محاسبه‌های نسبی اثر می‌گذارد، و در دسترس نبودن داده‌های مکمل چون موسباور، EXAFS یا NPD که می‌توانند توزیع کاتیونی را با دقت بالاتری تعیین کنند. از این رو مقادیر δ گزارش‌شده در این پژوهش به‌عنوان برآوردهایی با عدم قطعیت مشخص باید در نظر گرفته شوند و پیشنهاد می‌شود که در بررسی‌های آتی از داده‌های طیفی/نوترونی برای تهیه‌ی تصویر کامل‌تر استفاده شود.

نتایج به همراه ثابت شبکه تجربی و اختلاف آن‌ها ($\Delta = |a_{\text{exp}} - a_{\text{th}}|$) در جدول ۲ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، اختلاف بین مقادیر تجربی و نظری برای همه نمونه‌ها کمتر از $0.02 \text{ \AA}$ است. کمترین اختلاف مربوط به ترکیب Ni-Mn-Zn با مقدار جانشانی $x = 0.25$ و مقدار $\Delta \approx 0.001 \text{ \AA}$ است. این تطابق نزدیک نشان می‌دهد که توزیع‌های کاتیونی به‌دست‌آمده از تحلیل شدت‌های پراش، بازتاب دقیقی از آرایش واقعی یون‌ها در شبکه‌ی اسپینلی هستند و از نظر ساختاری با داده‌های تجربی هم‌خوانی دارند.

یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهد که در گستره‌ی مورد بررسی، نانوفریت‌ها ساختاری نیمه‌وارون با درجه‌ی وارونگی متوسط ($\delta \approx 0.4$) دارند. توزیع کاتیونی می‌تواند بر ویژگی‌های مغناطیسی اثرگذار باشد، از این رو بررسی کمی این آثار نیازمند انجام اندازه‌گیری‌های مغناطیسی (مانند مغناطیس سنجی به روش نمونه ارتعاشی VSM، یا با دستگاه تداخل کوانتومی ابررسانا، SQUID) و یا روش‌های طیفی (موسباور و NPD) در پژوهش‌های آینده است. تحلیل‌های تکمیلی یادشده در بررسی‌های آینده می‌تواند جزئیات بیشتری از این جابه‌جایی‌های کاتیونی را آشکار سازد. آندرسون و همکاران [۱۰] با ترکیب داده‌های XRD، NPD و موسباور نشان دادند که در نانوفریت‌های CoFe_2O_4 و ZnFe_2O_4 ، درجه‌ی وارونگی به‌شدت به اندازه‌ی ذرات و شرایط بازپخت نمونه‌ها وابسته

جدول ۲ مقایسه ثابت‌های شبکه تجربی (a_{exp}) و نظری (a_{th}) برای نانوفریت‌های نیکل-مگنز-روی، نیکل-کبالت-روی و کبالت-مگنز-روی. اختلاف دو ثابت شبکه نیز به صورت $\Delta = |a_{\text{exp}} - a_{\text{th}}|$ ارائه شده است.

ترکیب	x	a_{exp} (Å)	a_{th} (Å)	Δ (Å)
Ni-Mn-Zn	۰/۰۰	۸٫۵۳۶۳	۸٫۵۲۴	۰/۰۱۲
	۰/۲۵	۸٫۳۶۹۳	۸٫۳۷۰	۰/۰۰۱
	۰/۵۰	۸٫۲۶۹۲	۸٫۲۷۶	۰/۰۰۳
Ni-Co-Zn	۰/۰۰	۸٫۴۲۴۳	۸٫۴۱۰	۰/۰۰۵
	۰/۲۵	۸٫۳۶۶۸	۸٫۳۶۱	۰/۰۰۶
	۰/۵۰	۸٫۲۶۹۲	۸٫۲۷۲	۰/۰۰۳
Co-Mn-Zn	۰/۰۰	۸٫۵۳۶۳	۸٫۵۲۰	۰/۰۱۲
	۰/۲۵	۸٫۳۶۹۳	۸٫۳۶۵	۰/۰۰۴
	۰/۵۰	۸٫۴۲۳۴	۸٫۴۱۸	۰/۰۰۵

برداشت

در این پژوهش، نانوفریت‌های $\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، $\text{Ni}_x\text{Co}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و $\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با سه مقدار جانمایی ($x=0.0, 0.25, 0.5$) به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شدند. سپس به منظور بررسی ساختاری و توزیع کاتیونی آنها و تعیین درجه‌ی بلورینگی، الگوهای پراش پرتو X همه‌ی ترکیب‌ها تهیه شد. نتایج نشان داد:

(۱) همه‌ی نمونه‌های سنتز شده دارای ساختار اسپینلی خالص با گروه فضایی $\text{Fd-}3\text{m}$ و بدون فاز ثانویه بودند.

(۲) کاهش یا افزایش جزئی ثابت شبکه با تغییر ترکیب به تفاوت شعاع یون‌های دوظرفیتی و بازتوزیع آن‌ها میان جایگاه‌های A و B بستگی دارد.

(۳) نتایج برآمده از تحلیل شدت نسبی قله‌های XRD نشان داد که درجه‌ی وارونگی در گستره‌ی ۰.۳۵ تا ۰.۴۵ قرار دارد که بیانگر ساختار نیمه‌وارون این نانوفریت‌هاست.

(۴) رفتار غیرخطی δ با افزایش x ناشی از رقابت میان تمایل یون‌های Ni^{2+} ، Co^{2+} و Mn^{2+} برای حضور در جایگاه B و جابه‌جایی بخشی از یون‌های Fe^{3+} به جایگاه A است.

از آنجا که توزیع کاتیونی در این نانوفریت‌ها می‌تواند بر ویژگی‌های مغناطیسی آن‌ها اثرگذار باشد، نتایج این پژوهش در قالب پیشنهادی برای بررسی‌های آینده می‌تواند زمینه‌ساز طراحی نانوفریت‌های چندجزئی با ویژگی‌های مغناطیسی قابل تنظیم برای کاربردهای حسگری و فتوکاتالیزوری باشد.

مراجع

- [1] Boluki F., Khandan Fadafan H., Lotfi Orimi R., "Effect of Mn^{2+} substitution on the structure and magnetic properties of nanosized $\text{Ni}(\text{0.5-x})\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$) ferrites prepared by co-precipitation method (in persian)". Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23(2015) 285-294.
- [2] Esmaili L., Gholizadeh A., "Effect of temperature and concentration of bismuth nitrate mole on structural, magnetic and photocatalytic properties of bismuth ferrite (in persian)". Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26(2019) 1013-1026.
- [3] Khedri H., Gholiadeh A., Malekade A., "Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles (in persian)". Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24(2016) 297-308.
- [4] Niyafar M., Heidari M., "Preparation and investigation of magnetic properties of Manganese Cadmium ferrite nanoparticles by Sol-gel method (in persian)". Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27(2019) 467-474.
- [5] Niyafar M., Nazari S., Hassan pour A., "Effect of Zn substitution on variation microscopic structural and magnetic properties of MgZn ferrite (in persian)". Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23(2015) 507-516.
- [6] Darandale S., et al., "Synthesis of Spinel Ferrites and Their Composites: A Comprehensive Review on Synthesis Methods, Characterization Techniques, and Photocatalytic Applications Journal of Chemical Reviews, 7(2025) 216.
- [7] Gaffar S., Kumar A., Riaz U., "Synthesis techniques and advance applications of spinel ferrites: A short review Journal of Electroceramics, 51(2023) 246-257.
- [8] Massoudi J., et al., "Magnetic and spectroscopic properties of Ni-Zn-Al ferrite spinel: from the nanoscale to microscale RSC Advances, 10(2020) 34556-34580.
- [9] Sanchez-Lievanos K.R., Stair J.L., Knowles K.E., "Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control Inorganic Chemistry, 60(2021) 4291-4305.
- [10] Andersen H.L., et al., "Enhanced intrinsic saturation magnetization of $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystallites with metastable spinel inversion Materials Chemistry Frontiers, 3(2019) 668-679.
- [11] Mane D.R., et al., "Structural and magnetic characterizations of Mn-Ni-Zn ferrite nanoparticles physica status solidi (a), 207(2010) 2355-2363.
- [12] Baričić M., et al., "Chemical engineering of cationic distribution in spinel ferrite nanoparticles: the effect on the magnetic properties Physical Chemistry Chemical Physics, 26(2024) 6325-6334.
- [13] Hall C.A., et al., "Spinel ferrites MFe_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) for photocatalysis: theoretical and experimental insights Journal of Materials Chemistry A, 12(2024) 29645-29656.
- [14] Henderson C.M., Charnock J.M., Plant D.A., "Cation occupancies in $\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Al}$ ferrite spinels: a multi-element EXAFS study (eng)". J Phys Condens Matter, 19(2007) 076214.
- [15] Tran T.A., et al., "Effect of doping Mn ion on the crystal structure and cation distribution in

- Superconductivity and Novel Magnetism, 27(2014) 547-553.
- [23] Cullity B., Stock S.R., "*Elements of X-ray Diffraction*", Third Edition ed. 2014, Harlow, England: Pearson.
- [24] Pandit A.A., et al., "*Structural and magnetic properties of $Co_{1+y}Sn_yFe_{2-2y-x}Cr_xO_4$ ferrite system*" Bulletin of Materials Science, 26(2003) 517-521.
- [25] Parvatheeswara Rao B., et al., "*Cation distribution of Ni-Zn-Mn ferrite nanoparticles*" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 456(2018) 444-450.
- [26] Shannon R.D., "*Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*" Foundations of Crystallography, 32(1976) 751-767.
- [27] Montañez Molina M.F., et al., "*XRD as an Alternative Technique for Cation Distribution Characterization of MFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles*" Journal of Nanotechnology, 2024(2024) 5571685.
- [28] Matsubara N., et al., "*Cation distributions and magnetic properties of ferrispinel $MgFeMnO_4$* " Inorganic chemistry, 59(2020) 17970-17980.
- [29] Islam M.A., et al., "*Structural characteristics, cation distribution, and elastic properties of $Cr(3+)$ substituted stoichiometric and non-stoichiometric cobalt ferrites (eng)*". RSC Adv, 12(2022) 8502-8519.
- [30] Jain R., "*A Review on the Development of XRD in Ferrite Nanoparticles*" Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 35(2022) 1033-1047.
- Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ compounds* Journal of Materials Science: Materials in Engineering, 20(2025) 5.
- [16] Khandan Fadafan H., Lotfi Orimi R., Nezhadeini S., "*Effect of Co doping on the magnetic and DC electrical properties of Mn-Zn nanoferrites*" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 456(2018) 98-103.
- [17] Fakhry F., et al., "*Elastic and magnetic characteristics of nano-spinel ferrite $Co_{0.5}Mg_xCu_{0.5-x}Fe_2O_4$* " Scientific Reports, 14(2024) 29407.
- [18] Vinnik D.A., et al., "*Effect of the chemical substitution on structural parameters and microwave properties of the Co-Ni-Zn spinels*" Journal of Materials Research and Technology, 33(2024) 204-211.
- [19] Badiger H., Matteppanavar S., Hegde B., "*Structural, cation distribution, magnetic and electrical properties of $Co_{0.5}Zn_{0.5-x}Nd_xFe_2O_4$ nano-ferrite*" Indian Journal of Physics, 98(2024) 2363-2374.
- [20] Tanna A.R., Joshi H.H., "*Computer aided X-ray diffraction intensity analysis for spinels: hands-on computing experience. in Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*", 2013. World Academy of Science, Engineering and Technology (WASET).
- [21] Birgani A.N., Niyafar M., Hasanpour A., "*Study of cation distribution of spinel zinc nanoferrite by X-ray*" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 374(2015) 179-181.
- [22] Kurmude D.V., et al., "*X-Ray Diffraction and Cation Distribution Studies in Zinc-Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles*" Journal of