

اثر جانمایی کبالت بر ویژگی‌های ساختاری و کشسانی نانوذرات  $MnFe_2O_4$ 

فاطمه اقدامی، احمد قلی زاده\*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱/۲۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۳/۲۶)

**چکیده:** در این مقاله، نتایج بررسی جامع ویژگی‌های ساختاری و کشسانی نانوذرات  $MnFe_{2-x}Co_xO_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ) تهیه شده به روش سیترا-نیترا گزارش شده است. مشخصه‌های ساختاری با استفاده از پراش پرتو  $X$  و پالایش ریتولد بررسی شدند. نتایج نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی  $Fd\bar{3}m$  هستند که این با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ تأیید گردید. ثابت‌های کشسانی نمونه‌ها بر اساس پارامترهای ساختاری و همچنین بسامدهای به‌دست آمده از طیف فروسرخ آنها محاسبه شدند. مقادیر سرعت‌های امواج طولی و عرضی به‌دست آمده از ثابت‌های نیرو برای تعیین مقادیر مدول یانگ، مدول سفتی، مدول حجمی و دمای دبای استفاده شدند. تغییر مقادیر کشسانی نمونه‌های مورد بررسی را می‌توان برحسب حضور یون کبالت و طول پیوند به‌دست آمده از روش ریتولد توضیح داد.

واژه‌های کلیدی: فریت اسپینلی روش سیترا-نیترا؛ پراش پرتو ایکس؛ روش ریتولد؛ ویژگی‌های کشسانی.

## مقدمه

مواد اسپینل مکعبی با فرمول شیمیایی  $AB_2O_4$  در ساختار مکعبی رخ‌مرکزدار ( $fcc$ ) با گروه فضایی  $Fd\bar{3}m$  تبلور می‌یابند و دارای ویژگی فری مغناطیس هستند. جانمایی کاتیون‌های مختلف در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی منجر به تشکیل ساختارهای اسپینل عادی یا وارون می‌شود [۱-۵]. در ساختار عادی، کاتیون‌های دوظرفیتی  $A$  و کاتیون‌های سه-ظرفیتی  $B$  به ترتیب جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند، در حالی‌که در ساختار وارون، یون‌های دوظرفیتی و نیمی از یون‌های سه‌ظرفیتی در جایگاه‌های هشت‌وجهی و نیمی دیگر از یون‌های سه‌ظرفیتی در جایگاه‌های چاروجهی قرار می‌گیرند [۶-۸].

روش زمان عبور تپ فراصوتی ( $UPTT$ ) معمولترین راه برای تعیین دمای دبای و ثابت‌های کشسانی است [۹]. برای بررسی ویژگی‌های کشسانی فریت‌ها و گارنت‌ها، روشی بر پایه طیف‌سنجی فروسرخ توسط مودی و همکاران گسترش داده شد [۱۰]. دو روش برای بیان ویژگی‌های کشسانی بلورها وجود

دارد: یکی بر حسب ثابت‌های سختی کشسانی ( $C_{ij}$ ) که در آن  $i$  و  $j$  مقادیر ۱ تا ۶ را دارند و دیگری بر حسب ثابت‌های نرمی کشسانی ( $S_{ij}$ ). در حالت کلی ۳۶ ثابت کشسانی وجود دارند که برای مواد همگن مانند فریت و گارنت، این تعداد به سه ثابت کاهش‌ناپذیر  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  کاهش می‌یابند. همچنین، وارون تانسور ثابت‌های سختی کشسانی، تانسور ثابت‌های نرمی کشسانی است. بر اساس گزارش‌های پیشین [۵، ۹، ۱۰]، روش ساخت و جانمایی‌ها در فریت اسپینل بر مقادیر ثابت‌های سختی و نرمی کشسانی و دیگر پارامترهای کشسانی اثر دارند. ترکیب اسپینل مادر  $Fe_3O_4$  به دو روش هم‌رسوبی و سیترا-نیترا سنتز گردید [۵] و دیده شد که نمونه‌های تهیه‌شده به روش سیترا-نیترا کمیت‌های کشسانی بزرگتر و ویژگی‌های مکانیکی بهتری دارند. همچنین به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی فریت‌های اسپینل برای افزایش کارایی آنها، جانمایی‌های مختلف انجام شده است [۶، ۹، ۱۰].

امروزه در میان فریت‌های اسپینل شناخته شده، نانوذرات

[۱۸]. مقدار مناسب از نیترات منگنز چهارآبه، نیترات کبالت شش‌آبه، نیترات آهن نه‌آبه و اسید سیتریک (جدول ۱) در کمترین مقدار آب یون‌زدایی شده حل گردیدند. پس از مخلوط کردن محلول همه نیترات‌ها با محلول اسید سیتریک با نسبت مولی ۱:۱، آن‌ها را روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا محلول همگن به دست آید. سپس، محلول به مدت دو ساعت در حمام آب  $70^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد تا ژلی صورتی و یا قهوه‌ای رنگ تشکیل شود. پس از آن، ژل برای ۱۵ ساعت در کوره با دمای  $90^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. سپس ماده‌ی صورتی و یا قهوه‌ای رنگ ترد و شکننده را به طور کامل آسیاب کرده و پودر به دست آمده برای سه ساعت در کوره  $500^{\circ}\text{C}$  تکلیس شد. نام اختصاری نمونه‌های با جانشانی‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است.

الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌ها با پراش سنج Bruker AXS مدل D8 Advanced مجهز به لامپ  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $30\text{ kV}$  و  $35\text{ mA}$ ) و صافی نیکل با تابش با طول‌موج  $1.5404\text{ \AA}$  در گستره‌ی زاویه‌ای  $2\theta = 20-80^{\circ}$  و در دمای اتاق ثبت شد. تحلیل ساختاری نمونه‌ها شامل تعیین دقیق ساختار بلوری، محاسبه زاویه‌های پیوندی، ثابت‌های شبکه و طول و جایگاه‌های اتمی با بسته نرم‌افزاری Fullprof انجام شد. اندازه متوسط بلورک‌های نمونه‌ها ( $D$ ) بر اساس رابطه شرر به دست آمد [۵]. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) نمونه‌ها با دستگاه پراکین-المر مدل RXI، در گستره عدد موجی  $400$  تا  $2000\text{ cm}^{-1}$  ثبت گردید.

#### بحث و بررسی

##### ویژگی‌های ساختاری

شکل ۱ الگوهای XRD نانوپودرهای  $\text{MnFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $x=0.00, 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00$ ) را نشان می‌دهد. بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها با بسته نرم‌افزاری X'pert تشکیل ساختار اسپینل مکعبی با گروه فضایی  $Fd\bar{3}m$  است که با داده‌های کارت استاندارد JCPDF با شماره ۷۵-۰۳۳ هم‌خوانی دارد [۶]. همچنین، هیچ اثری از فاز ناخالصی در الگو-های XRD نمونه‌ها دیده نشد. قله‌های ظاهر شده در  $30.3^{\circ}$ ،  $35.8^{\circ}$ ،  $43.5^{\circ}$ ،  $53.6^{\circ}$ ،  $58.6^{\circ}$  و  $63.3^{\circ}$  را می‌توان به پراش از صفحه‌های به ترتیب  $(220)$ ،  $(311)$ ،  $(400)$ ،  $(422)$ ،  $(511)$  و  $(400)$

فریت منگنز ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) با وادارندگی کوچک (از مرتبه چند اورستد) و مغناطش اشباع به نسبت بالا، سختی مکانیکی خوب، نفوذپذیری بالا و پایداری شیمیایی عالی گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان ماده مغناطیسی نرم در فن‌آوری و برنامه‌های کاربردی در مبدل‌ها، دستگاه‌های اطلاعات و ارتباطات و حسگرها هستند [۲ و ۱۱-۱۵]. در سال‌های اخیر پژوهش‌های بسیاری پیرامون نانوکامپوزیت و نانوساختارهای هسته-پوسته بر پایه نانوذرات  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  به منظور بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها انجام شده است [۱۴، ۱۵]. این در حالی است که نانوذرات  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  به عنوان یک ماده فری-مغناطیس کمی سخت به دلیل ویژگی‌هایی چون میدان‌های ناهمسانگردی، مغناطوبلوری و پسماندزدایی مغناطیسی بالا در دمای اتاق، مغناطش اشباع معمولی، سختی مکانیکی و پایداری شیمیایی خوب و مقاومت الکتریکی بالا، انتخاب مناسبی برای کاربردهای فتوکاتالیزوری، الکتروشیمی و ابرخازن‌ها هستند [۱۶، ۱۷]. در این راستا، در سال‌های اخیر برای بهبود کارایی این ترکیب در کاربردهای نام‌برده از کامپوزیت بر پایه آن با مواد دوبعدی و نانوساختارهای هسته-پوسته این ترکیب استفاده شده است.

در این پژوهش، اثر جانشانی کبالت بر ویژگی‌های ساختاری و کشسانی نانوذرات فریت منگنز بررسی شد. هرچند گزارش‌های متعددی پیرامون ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات ترکیب‌های دوتایی  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  و همچنین اثر جانشانی کبالت به‌جای منگنز بر ویژگی‌های کشسانی ترکیب  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  وجود دارد [۱۱-۱۷]، اما تا بحال اثر جانشانی کبالت به‌جای آهن بر ویژگی‌های فیزیکی ترکیب  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  بررسی نشده است. در ادامه، ثابت‌های کشسانی نمونه‌های تهیه شده به روش سیترات-نیترات بر اساس توزیع کاتیونی در جایگاه‌های هشت‌وجهی و چاروجهی و بسامدهای به‌دست آمده از طیف فروسرخ نمونه‌ها محاسبه شدند. همچنین مقادیر مدول یانگ و نسبت پواسون برای راستاهای بلوری مختلف به‌دست آمد که می‌تواند به‌درک ویژگی‌های مکانیکی ترکیب‌های نانوذرات اسپینلی کمک کند.

#### روش بررسی

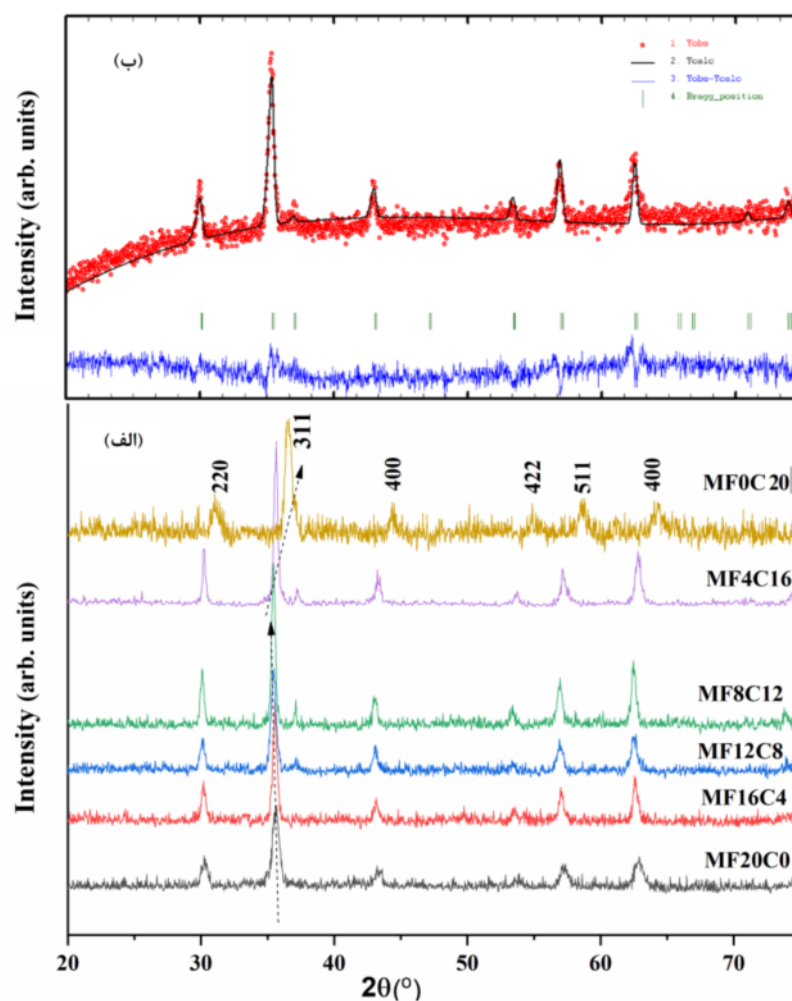
برای ساخت نمونه‌های  $\text{MnFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  با  $x=0.00, 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00$  از روش سیترات-نیترات استفاده شد

در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده‌اند. مقادیر طول پیوندهای به دست آمده در تعیین توزیع کاتیون‌های جایگاه‌های چاروچی و هشت‌وچی برای محاسبه ثابت‌های کشسانی استفاده شدند.

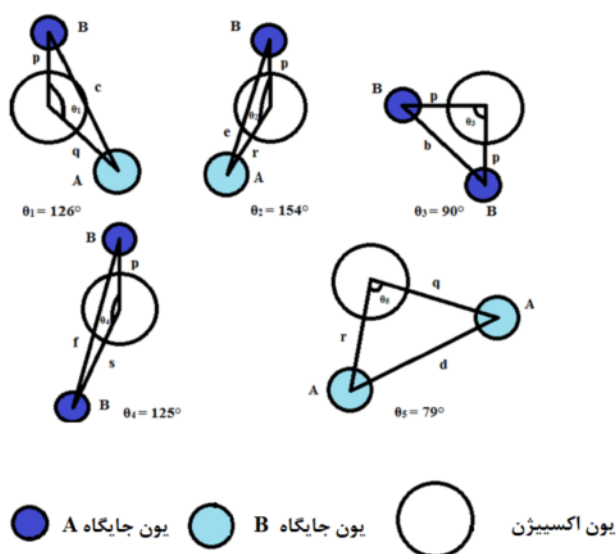
نسبت داد. شدیدترین قله در  $35.8^\circ$  مربوط به صفحه (۳۱۱) است. به منظور بررسی دقیق‌تر تغییرات ساختاری، ثابت شبکه، زاویه و طول پیوندها (شکل ۲)، داده‌های پراشی نمونه‌ها با برنامه *Fullprof* بر اساس روش ریتولد برازش شدند که نتایج

جدول ۱ نسبت‌های مولی مواد اولیه برای تهیه یک گرم  $MnFe_{2-x}Co_xO_4$

ترکیب	نام اختصاری	$x$	$Mn(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_6H_8O_7$
$MnFe_2O_4$	MF20C0	۰.۰۰	۱.۰۸۸	۳.۵۰۴	-	۶.۶۶۴
$MnFe_{1.60}Co_{0.40}O_4$	MF16C4	۰.۴۰	۱.۰۸۳	۲.۷۸۸	۰.۳۱۶	۶.۲۹۸
$MnFe_{1.20}Co_{0.80}O_4$	MF12C8	۰.۸۰	۱.۰۷۷	۲.۰۸۰	۰.۶۲۸	۵.۹۵۰
$MnFe_{0.80}Co_{1.20}O_4$	MF8C12	۱.۲۰	۱.۰۷۲	۱.۳۸۰	۰.۹۳۷	۵.۵۷۵
$MnFe_{0.40}Co_{1.60}O_4$	MF4C16	۱.۶۰	۱.۰۶۶	۰.۶۸۶	۱.۲۴۲	۵.۲۲۰
$MnCo_2O_4$	MF0C20	۲.۰۰	۱.۰۶۰	-	۱.۵۴۵	۴.۸۶۸



شکل ۱ (الف) الگوهای XRD نانوذرات  $MnFe_{2-x}Co_xO_4$  (ب) برازش الگوی XRD نمونه  $MF12C8$  به روش ریتولد.



شکل ۲ فاصله و طول پیوند جایگاه‌های A و B.

جدول ۲ پارامتر شبکه، اندازه بلورک، چگالی XRD و کیفیت برازش الگوهای XRD به روش ریتولد ( $\chi^2$ ) برای نمونه‌های  $MnFe_{2-x}Co_xO_4$

نمونه	$a$ (Å)	$D_{311}$ (nm)	$\rho_{XRD}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\chi^2$
MF20C0	۸,۳۸۵	۱۶,۱۴	۵,۲۴۵	۲,۰۸
MF16C4	۸,۳۹۲	۲۴,۹۰	۵,۲۳۷	۱,۹۱
MF12C8	۸,۳۹۸	۲۶,۸۹	۵,۲۲۷	۱,۹۰
MF8C12	۸,۴۰۱	۲۹,۰۵	۵,۲۶۰	۱,۲۸
MF4C16	۸,۳۵۷	۲۶,۴۲	۵,۳۸۰۰	۲,۹۸
MF0C20	۸,۱۵۵	۱۶,۳۳	۵,۶۷۱	۱,۷۳

جدول ۳ طول و زاویه‌های پیوند بین یون‌ها در نمونه‌های  $MnFe_{2-x}Co_xO_4$

پیوندها	پارامتر	نمونه					
		MF0C20	MF4C16	MF8C12	MF12C8	MF16C4	MF20C0
طول پیوند ( $M_e-M_e$ )	$B-B$	$b(\text{Å})$	۲,۹۵۳	۲,۹۶۲	۲,۹۶۹	۲,۹۷۰	۲,۹۵۴
	$A-B$	$c(\text{Å})$	۳,۳۶۳	۳,۴۷۴	۳,۴۸۱	۳,۴۸۲	۳,۴۶۴
	$A-B$	$e(\text{Å})$	۳,۴۶۳	۳,۴۷۴	۳,۴۸۱	۳,۴۸۲	۳,۴۶۴
	$B-B$	$f(\text{Å})$	۲,۹۵۳	۲,۹۶۲	۲,۹۶۹	۲,۹۷۲	۲,۹۵۴
طول پیوند ( $M_e-O$ )	$B-O$	$p(\text{Å})$	۲,۰۲۸	۲,۰۳۴	۲,۰۳۵	۲,۰۳۶	۲,۰۲۴
	$B-O$	$s(\text{Å})$	۲,۰۲۸	۲,۰۳۴	۲,۰۳۵	۲,۰۳۶	۲,۰۲۴
	$A-O$	$r(\text{Å})$	۱,۹۱۵	۱,۹۳۰	۱,۹۴۹	۱,۹۶۳	۱,۹۲۵
	$A-O$	$q(\text{Å})$	۳,۴۸۳	۳,۵۰۴	۳,۵۵۴	۳,۶۳۴	۳,۴۸۶
زاویه پیوند	$A-O-B$	$\theta(1)$	۱۵۲,۱۹	۱۵۲,۲۰	۱۵۱,۷۰	۱۵۱,۸۹	۱۵۹,۲۰
	$A-O-B$	$\theta(2)$	۱۲۲,۷۹	۱۲۲,۶۰	۱۲۲,۷	۱۲۱,۳۹	۱۲۷,۹۹
	$B-O-B$	$\theta(3)$	۹۳,۴۷	۹۲,۷۰	۹۴,۲۷	۹۲,۸۷	۹۲,۶۱
	$B-O-B$	$\theta(4)$	۱۳۶,۷۲	۱۳۷,۲۰	۱۳۷,۱۹	۱۳۶,۹۹	۱۳۶,۸۱
	$A-O-A$	$\theta(5)$	۷۸,۲۴	۷۸,۱۱	۷۸,۲۱	۷۸,۲۰	۷۸,۰۱

پیوند چاروجهی ( $d_{AL}$ )، طول پیوند هشت‌وجهی ( $d_{SL}$ ) و موقعیت مکانی اکسیژن ( $u^{Fe}$  و  $u^{Mn}$ ) که در جدول ۴ معرفی شده در جدول ۵ آورده شده‌اند [۲۲، ۲۱]. دو روش برای نمایش پارامتر اکسیژن در ساختار اسپینل وجود دارد:  $u^{Fe}$  و  $u^{Mn}$  برای حالتی که مبدأ یاخته یک به ترتیب بر کاتیون جایگاه  $A$  با گروه نقطه‌ای  $43m$  و در یک تهیج‌هشت‌وجهی با گروه نقطه‌ای  $3m$  در نظر گرفته می‌شود. مقادیر  $u^{Fe}$  و  $u^{Mn}$  برای یک ساختار  $fcc$  آرمانی به ترتیب  $0.375$  و  $0.250$  هستند. بر اساس رابطه بین ثابت مادولونگ و پارامتر مکانی اکسیژن، یک مقدار مرزی برای  $u = 0.2555$  بین اسپینل عادی و وارون وجود دارد، به طوری که برای ساختار عادی، مقدار  $u$  بیش از  $0.2555$  و برای ساختار وارون کوچکتر از این مقدار است [۲۲، ۲۱]. چنان که در جدول ۵ دیده می‌شود، برای نمونه‌هایی با اندازه بلورک  $16\text{ nm}$  و وارونی بیشتر، یون‌های  $Mn^{2+}$  بیشتری جایگاه  $B$  را اشغال می‌کنند، در حالی که برای نمونه‌هایی با حد میانی جانمایی کبالت، اندازه بلورک  $29\text{ nm}$  و وارونی کمتر، یون‌های  $Mn^{2+}$  کمتری در جایگاه  $B$  می‌نشینند. به بیان دیگر، با جانمایی تا حد میانی، مقداری از یون‌های بزرگتر  $Mn^{2+}$  از جایگاه  $B$  به جایگاه  $A$  حرکت می‌کنند که این افزایش ثابت شبکه تا حد میانی جانمایی را توجیه می‌کند. به هر حال، افزایش  $d_{AE}$  و  $d_{BE}$  و کاهش  $d_{SE}$  با افزایش جانمایی یون‌های کبالت تا حد میانی منجر به انتقال یون‌های بزرگتر  $Mn^{2+}$  از جایگاه  $B$  به جایگاه  $A$ ، یون‌های کوچکتر  $Fe^{3+}$  از جایگاه  $A$  به جایگاه  $B$  و افزایش اندازه بلورک می‌شوند [۵، ۱۲]. بر این اساس، توزیع کاتیونی پیشنهاد شده برای یون‌ها در دو جایگاه هر نمونه در جدول ۶ ارائه شده است.

اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ها (جدول ۲) یک بیشینه را در حد میانی جانمایی کبالت نشان می‌دهد. در نانوذرات فریت، تغییر در اندازه بلورک به تغییرات ثابت شبکه و ریزکرنش شبکه بلوری مربوط است [۲۳-۲۵]. نقش کبالت در تغییرات ثابت شبکه برای اندازه بلورک‌های نمونه‌های مورد بررسی مشهود است. به‌طور کلی در فریت اسپینل، کاهش پهنای قله‌های پراشی ناشی از افزایش اندازه بلورک و در نتیجه کاهش ریزکرنش شبکه‌ای است و سبب جابه‌جایی مکان قله‌ها به سمت زاویه‌های بیشتر (افزایش ثابت شبکه و حجم یاخته یک به یک) می‌شود. در اینجا بهبود بلورینگی (افزایش اندازه بلورک) تا حد میانی جانمایی کبالت می‌تواند ناشی از کاهش سهم ریزکرنش

مکان شدیدترین قله با جانمایی کبالت به جای آهن تا  $1/2$   $x =$  به سمت زاویه‌های کمتر و در ادامه جانمایی، به سمت زاویه‌های بزرگتر جابه‌جا می‌شود که نشانگر تغییرات ثابت شبکه است. شعاع یونی نه تنها به عدد هم‌آرایی عنصر بلکه به حالت یونی نیز بستگی دارد. مقادیر شعاع یونی  $Co^{3+}$ ،  $Mn^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  با عدد هم‌آرایی چهار در جایگاه چاروجهی  $A$  به ترتیب  $0.62$ ،  $0.58$ ، و  $0.49\text{ \AA}$  و با عدد هم‌آرایی شش در مکان هشت‌وجهی  $B$  به ترتیب  $0.83$ ،  $0.54$ ، و  $0.645\text{ \AA}$  هستند [۱۹]. با توجه به جدول‌های ۲ و ۳، دیده می‌شود که با تعویض  $Fe^{3+}$  با  $Co^{3+}$ ، مقادیر ثابت شبکه، همچنین جایگاه یون اکسیژن و دیگر اتم‌ها تغییر می‌کند. تغییر در پارامترهای ساختاری با افزایش مقدار  $Co^{3+}$  (جدول ۳) نشان‌دهنده توزیع متفاوت کاتیون‌ها در این نمونه‌هاست.

چگالی  $XRD$  به صورت  $\rho_{XRD} = \frac{8M}{N_A V_c}$  محاسبه می‌شود که  $M$  وزن مولکولی فریت‌ها و  $N$  عدد آوگادرو است [۷]. تغییرات یکنواخت مشاهده شده در چگالی با جانمایی کبالت (در جدول ۲) را می‌توان به برابری تغییرات در وزن مولکولی ( $M$ ) در اثر جانمایی کبالت ( $58/93\text{ g}$ ) به جای آهن ( $55/84\text{ g}$ ) و تغییرات در ثابت شبکه ( $a$ ) نسبت داد.

در یک اسپینل عادی  $MnFe_2O_4$  در حالت کپه‌ای، حدود  $80\%$  یون‌های  $Mn^{2+}$  جایگاه  $A$  و حدود  $20\%$  آنها جایگاه  $B$  را اشغال می‌کنند [۲۰]. پارامتر وارونی از برابر قرار دادن ثابت شبکه به دست آمده به روش برازش ریتولد (جدول ۲) با مقدار نظری  $a_{th} = \frac{8\sqrt{3}}{3} [(r_A + R_O) + \sqrt{3}(r_B + R_O)]$  برآورد شد؛ در این رابطه  $r_A$  و  $r_B$  شعاع‌های یونی اتم‌های شرکت کننده به ترتیب در جایگاه  $A$  و  $B$  هستند و  $R_O$  شعاع یونی اکسیژن است. با کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش ریزکرنش در نمونه‌ها، مقدار پارامتر وارونی افزایش می‌یابد [۵، ۱۲]. بنابراین با توجه به اندازه بلورک‌ها (جدول ۲) می‌توان گفت که در جانمایی‌های ابتدایی و پایانی، درصد یون‌های منگنز در جایگاه  $B$  بیشتر بوده و در جانمایی میانی کمترین مقدار منگنز در جایگاه  $B$  نشسته است. جدول ۳ نشان می‌دهد که طول پیوند فلز-اکسیژن در جایگاه  $A$  بسیار بیشتر از جایگاه  $B$  تغییر می‌کند و با افزایش جانمایی  $Co^{3+}$  تا  $1/2$   $x =$  مقدار آن افزایش و در ادامه جانمایی کاهش می‌یابد.

مقادیر لبه چاروجهی مشترک ( $d_{AE}$ )، لبه هشت‌وجهی مشترک ( $d_{SE}$ )، لبه هشت‌وجهی غیرمشترک ( $d_{BE}$ )، طول

[۲۵،۲۴]. افزایش وارونگی در اثر بازتوزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های A و B در کاهش ثابت شبکه و پارامتر مکانی اکسیژن ساختار اسپینل نقش دارد. انتقال کسری از یون‌های دوظرفیتی به جایگاه‌های هشت‌وجهی B و در نتیجه فشار به یون‌های  $Fe^{3+}$  در جایگاه‌های هشت‌وجهی B و انتقال آنها به جایگاه‌های چاروجهی A منجر به افزایش وارونگی برخلاف اولویت‌های شیمیایی می‌شود [۲۳].

شبکه‌ای باشد. در مورد ذرات کوچکتر، نسبت سطح به حجم بزرگ موجب کرنش‌ها و واپیچش‌هایی در ساختار نزدیک به سطح می‌شود. از اینرو برای نانوذرات، انتظار می‌رود که اختلاف انرژی یون‌های  $Fe^{3+}$  در دو جایگاه چاروجهی A و هشت‌وجهی B در مقایسه با اختلاف انرژی بین این دو وضعیت در مواد کپه‌ای کمتر بوده و سبب افزایش وارونگی شود [۲۳]. بنابراین، با کاهش بیشتر اندازه ذرات و افزایش نقش سطح، این تمایل به وارونگی بیشتر می‌شود. همچنین بر اساس گزارش‌های پیشین

جدول ۴ پارامترهای مشخصه ساختار اسپینلی برای جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی [۲۲،۲۱].

$d_{AE} = a\sqrt{2}(2u^{43m} - \frac{1}{2})$	لبه چاروجهی مشترک
$d_{BE} = a\sqrt{2}(1 - 2u^{43m})$	لبه هشت‌وجهی مشترک
$d_{BEU} = a[4(u^{43m})^2 - 3u^{43m} + \frac{11}{16}]^{\frac{1}{2}}$	لبه هشت‌وجهی غیر مشترک
$d_{AL} = a\sqrt{3}(u^{43m} - \frac{1}{4})$	طول پیوند چاروجهی
$d_{BL} = a[3(u^{43m})^2 - \frac{11}{4}u^{43m} + \frac{43}{64}]^{\frac{1}{2}}$	طول پیوند هشت‌وجهی
$u^{43m} = u^{3m} + \frac{1}{6}$	موقعیت اکسیژن در جایگاه A

جدول ۵ موقعیت مکانی اکسیژن در جایگاه B ( $u^{3m}$ ) و در جایگاه A ( $u^{43m}$ )، طول پیوند چهارگانه ( $d_{AL}$ )، طول پیوند هشت گانه ( $d_{BL}$ )، لبه چار-وجهی مشترک ( $d_{AE}$ )، لبه هشت‌وجهی مشترک ( $d_{BE}$ ) و لبه هشت‌وجهی غیر مشترک ( $d_{BEU}$ ) معرفی شده در جدول ۴ برای ساختار اسپینلی نمونه‌ها.

نمونه	$u^{43m}$ (Å)	$u^{3m}$ (Å)	$d_{AE}$ (Å)	$d_{BE}$ (Å)	$d_{BEU}$ (Å)	$d_{AL}$ (Å)	$d_{BL}$ (Å)
MF0C0	۰.۳۸۲۴	۰.۲۵۷۴	۳.۱۲۸۶	۲.۷۷۸۸	۲.۹۵۶۳	۱.۹۱۵۸	۲.۰۲۸۷
MF16C4	۰.۳۸۳۳	۰.۲۵۸۳	۳.۱۵۸۴	۲.۷۶۶۹	۲.۹۶۵۹	۱.۹۳۴۱	۲.۰۲۲۸
MF12C8	۰.۳۸۳۷	۰.۲۵۸۷	۳.۱۷۵۳	۲.۷۶۲۹	۲.۹۷۸۲	۱.۹۴۴۴	۲.۰۲۹۲
MF8C12	۰.۳۸۳۶	۰.۲۵۸۶	۳.۱۵۳۵	۲.۷۶۶۳	۲.۹۷۳۴	۱.۹۴۴۳	۲.۰۳۰۶
MF4C16	۰.۳۸۳۰	۰.۲۵۸۰	۳.۱۴۳۶	۲.۷۶۵۴	۲.۹۵۷۶	۱.۹۲۵۰	۲.۰۲۴۵
MF0C20	۰.۳۸۲۸	۰.۲۵۷۸	۳.۰۶۲۳	۲.۷۰۳۴	۲.۹۰۳۷	۱.۸۷۵۸	۲.۹۷۷۲

جدول ۶ توزیع کاتیونی و مقادیر بسامدهای ارتعاشی و ثابت‌های نیرو در جایگاه‌های A و B برای نمونه‌های  $MnFe_{2-x}Co_xO_4$

نمونه	توزیع کاتیونی در جایگاه‌های		$\nu_1$	$\nu_2$	$K_1$	$K_0$
	چاروجهی	هشت‌وجهی	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(N/m)	(N/m)
MF20C0	Mn <sub>0.83</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0.17</sub> <sup>3+</sup>	Mn <sub>0.37</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>1.63</sub> <sup>3+</sup>	۶۲۶	۴۷۰	۱۶۵,۱	۱۳۰,۶
MF16C4	Mn <sub>0.70</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>0.30</sub> <sup>3+</sup>	Mn <sub>0.30</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>0.70</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>1.6</sub> <sup>3+</sup>	۵۸۵	۴۷۰	۱۴۶/۴	۱۳۱,۱
MF12C8	Mn <sub>0.75</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>0.25</sub> <sup>3+</sup>	Mn <sub>0.25</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>0.75</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>1.2</sub> <sup>3+</sup>	۵۸۱	۴۷۰	۱۴۳,۹	۱۳۲,۷
MF8C12	Mn <sub>0.80</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>0.20</sub> <sup>3+</sup>	Mn <sub>0.20</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>1.0</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0.8</sub> <sup>3+</sup>	۵۹۳	۴۹۴	۱۴۹,۴	۱۴۸,۹
MF4C16	Mn <sub>0.75</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>0.25</sub> <sup>3+</sup>	Mn <sub>0.25</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>1.75</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0.4</sub> <sup>3+</sup>	۵۹۷	۴۹۷	۱۵۱,۷	۱۵۱,۷
MF0C20	Mn <sub>0.42</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>0.58</sub> <sup>3+</sup>	Mn <sub>0.58</sub> <sup>2+</sup> Co <sub>1.42</sub> <sup>3+</sup>	۶۲۰	۵۲۶	۱۶۹,۸	۱۶۹,۸

## بررسی طیف FTIR نمونه‌ها

طیف‌های فروسرخ نمونه‌ها در گستره‌ی  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. در ساختار اسپینل، قله جذبی حدود  $620\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی ( $\nu_1$ ) پیوند یون فلزی جایگاه چاروجهی  $A$  و یون اکسیژن ( $M_{tetra}-O$ ) نسبت داده می‌شود و قله جذبی  $470\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی ( $\nu_2$ ) بین یون‌های فلزی هشت‌وجهی جایگاه  $B$  و یون اکسیژن ( $M_{octa}-O$ ) است [۲۷، ۲۶]. بسامد دو جذب قوی  $\nu_1$  و  $\nu_2$  مربوط به ساختار اسپینل مکعبی در جدول ۶ آورده شده‌اند. حضور فقط این دو قله جذبی در گستره‌ی بسامدی زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$  و تغییرات آن‌ها با جانمایی کبالت به ترتیب بیانگر تشکیل ساختار اسپینل مکعبی و تغییر طول پیوند در جایگاه‌های  $A$  و  $B$  فریت اسپینل مکعبی است. مقادیر  $\nu_1$  و  $\nu_2$  داده شده در جدول ۶ نشان می‌دهد که بسامدهای جذبی به شدت به مقدار کبالت در ساختار اسپینل وابسته هستند.

افزون بر این، نوارهای جذب در  $1628$  و  $3457\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی هیدروکسیل ( $OH$ ) ناشی از آب باقی مانده در نمونه هستند. قله‌های مشخصه در حدود  $2352$  و  $1070\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به مولکول  $CO_2$  هستند که هنگام مخلوط کردن نمونه با  $KBr$  ظاهر شده‌اند. همچنین قله‌های در  $2850$  و  $2930\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های مولکول‌های  $CH_3$  و  $CH_2$  هستند که از مخلوط کردن نمونه با اسید سیتریک ناشی شده‌اند. موقعیت قله‌ها می‌تواند در اثر عواملی چون روش تهیه، اندازه دانه و شرایط پخت تغییر کند. مقدار  $\nu_1$  تا نمونه  $MF12C8$  کاهش می‌یابد؛ این نشان می‌دهد که اتم با شعاع یا جرم بیشتر جایگزین آهن در مکان  $A$  شده است. البته، تا این مقدار جانمایی، مقدار  $\nu_2$  ثابت است که اشاره به ثابت بودن شعاع در جایگاه هشت‌وجهی دارد. از نمونه  $MF8C12$  به بعد،  $\nu_1$  و  $\nu_2$  هر دو افزایش می‌یابند که نشان‌دهنده تغییرات طول پیوند در دو جایگاه  $A$  و  $B$  است که با تغییرات ثابت شبکه و طول پیوندهای به دست آمده (جدول-های ۲ تا ۴) همخوانی دارد.

## ویژگی‌های کشسانی نمونه‌ها

ثابت‌های نیروی جایگاه‌های چاروجهی ( $K_t$ ) و هشت‌وجهی ( $K_o$ ) بر اساس روابط پیشنهاد شده توسط والدرون<sup>۱</sup> به دست آمدند [۲۷-۲۸]:

$$K_t = 7.62 \times 10^{-7} \nu_1^2 M_A \quad (1)$$

$$K_o = 10.62 \times 10^{-7} \nu_2^2 (M_B/2) \quad (2)$$

که  $M_A$  و  $M_B$  به ترتیب وزن‌های مولکولی کاتیون‌های جایگاه‌های  $A$  و  $B$  بر پایه فرمول توزیع کاتیونی داده شده در جدول ۶ هستند. مقادیر  $K_t$  بزرگتر از  $K_o$  هستند که به رابطه تناسب معکوس بین ثابت‌های نیرو و طول پیوندها اشاره دارد. افزایش مقادیر  $K_t$  و  $K_o$  با جانمایی کبالت نشان‌دهنده قدرت بیشتر پیوند یونی در این نمونه‌هاست. برای سیستم فریت اسپینل، ثابت‌های کشسانی و دمای دبای را می‌توان بر پایه ثابت‌های نیرو که در گزارش‌های مختلف یافت می‌شود محاسبه کرد [۵]. ثابت نیروی متوسط،  $K = (K_t + K_o)/2$ ، بر اساس  $C_{11}$  وابسته  $a$  [۵-۶ و ۲۷] به ثابت سختی  $C_{11}$  و ثابت شبکه  $a$  وابسته است. سایر ثابت‌های سختی کشسانی نمونه‌ها بر اساس روش زیر محاسبه شدند.

در بلورهای مکعبی، سرعت امواج طولی ( $V_L$ ) و عرضی ( $V_S$ ) از روابط زیر به دست می‌آیند [۲۷]:

$$V_L = (C_{11}/\rho)^{1/2} \quad (3)$$

$$V_S = (C_{44}/\rho)^{1/2} = V_L/\sqrt{3} \quad (4)$$

هم‌چنین، مقادیر  $V_L$  و  $V_S$  در محاسبه ثابت سختی کشسانی  $C_{44}$  بر اساس رابطه (۴) استفاده می‌شوند. ثابت‌های سختی کشسانی در حد مقادیر به دست آمده برای دیگر فریت‌هاست [۲۷، ۶، ۵]. چنان که در جدول ۷ دیده می‌شود، ثابت‌های نیروی نمونه‌ها با افزایش کبالت تا  $x = 1$  کاهش و برای  $x > 1$  افزایش می‌یابند که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتم‌ها در ارتباط دانست [۶، ۵]. هم‌چنین، تغییرات ثابت‌های نیرو را می‌توان به تغییر در طول پیوند کاتیون-اکسیژن (جدول ۳) نسبت داد، زیرا با کاهش طول پیوند نمونه‌ها، انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوندها و در نتیجه ثابت‌های نیرو افزایش می‌یابند.

با توجه به داده‌های جدول ۷، می‌توان گفت که سرعت امواج طولی بیش از امواج عرضی است. این امر را می‌توان چنین توضیح داد که یک موج با عبور از یک ماده، ذرات آن را برای انتقال انرژی به ارتعاش وامی‌دارد. ذرات ارتعاشی به ذرات دیگر برخورد کرده و موجب ارتعاش آنها می‌شوند. در مورد امواج عرضی، ذره‌ای که در محیط، عمود بر راستای انتشار موج حرکت می‌کند نیاز به انرژی بیشتری برای ارتعاش ذرات همسایه دارد [۲۸، ۲۷، ۶، ۵] که منجر به کاهش انرژی امواج



مدول طولی ( $L$ ) و مدول سفتی ( $G$ ) استفاده کرد. نسبت پواسون ( $\sigma$ ) که در محاسبه ثابت سختی کشسان ( $C_{12}$ ) به کار می‌رود از روابط زیر به دست می‌آیند [۲۷، ۶، ۵]:

$$L = \rho(V_L)^2 \quad (۷)$$

$$G = \rho(V_T)^2 \quad (۸)$$

$$\sigma = (L - 2G)/(2(L + G)) \quad (۹)$$

$$C_{12} = \sigma C_{11}/(1 - \sigma) \quad (۱۰)$$

مقادیر محاسبه شده در جدول ۸ آورده شده‌اند. نسبت (در گستره  $\sigma$  پواسون به دست آمده برای نمونه‌ها ۰/۲۳۵۴۵ تا ۰/۹)

۰/۹ تا ۰/۵ است که با نظریه کشسان همسانگرد همخوانی (نیز بر پایه ثابت  $B$ ) و مدول حجمی  $E$  دارد [۵]. مدول یانگ ( $E$ ) از روابط زیر به دست آمدند [۲۷، ۶، ۵]:

$$E = (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})/(C_{11} + C_{12}) \quad (۱۱)$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (۱۲)$$

مقادیر مدول یانگ و مدول حجمی همه نمونه‌ها که در جدول ۸ ارائه شده‌اند، با افزایش کبالت تا  $x = 1$  کاهش و برای  $x > 1$  افزایش می‌یابند که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتم‌ها مربوط دانست. البته، باید توجه داشت که مدول یانگ  $E(hkl)$  و نسبت پواسون  $\sigma(hkl, \theta)$  دو پارامتر ناهمسانگرد و وابسته به یک راستای بلوری ویژه هستند که با استفاده از ثابت‌های نرمی کشسان مستقل  $s_{11}$ ،  $s_{12}$  و  $s_{44}$  برای یک بلور مکعبی بر پایه ثابت‌های سختی کشسانی ( $C_{ij}$ ) بدست می‌آیند [۵].

می‌شود. همچنین مقادیر سرعت امواج طولی و عرضی در نمونه‌ها با افزایش کبالت تا  $x = 1$  کاهش و برای  $x > 1$  افزایش می‌یابند که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتم‌ها مربوط دانست.

با استفاده از مقادیر  $V_L$  و  $V_S$  محاسبه شده، سرعت میانگین موج ( $V_m$ ) را می‌توان بر پایه رابطه زیر به دست آورد [۲۷، ۶، ۵]:

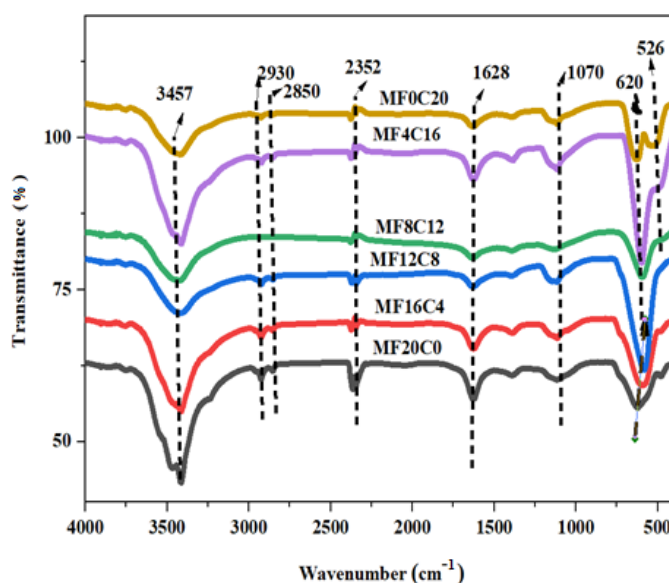
$$\frac{3}{V_m^3} = \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_S^3} \quad (۵)$$

و سپس دمای دبای ( $\theta_D$ ) را بر اساس مقدار  $V_m$  محاسبه کرد [۲۷، ۶، ۵]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3\rho N_A}{4\pi M} \right]^{1/3} V_m \quad (۶)$$

که در آن  $h$  ثابت پلانک،  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $M$  وزن مولکولی،  $q$  تعداد اتم‌ها در یک واحد فرمولی و  $\rho$  چگالی نمونه‌ها هستند. مقادیر  $V_m$  و  $\theta_D$  به دست آمده در جدول ۳ داده شده‌اند. کاهش دمای دبای موجب کاهش مدول سفتی ( $G$ ) می‌شود. با توجه به جدول ۷، دمای دبای همه نمونه‌ها با افزایش کبالت تا  $x = 1$  کاهش و برای  $x > 1$  افزایش می‌یابد که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتم‌ها مربوط دانست. این تغییرات می‌تواند ناشی از تغییرات در اعداد موج جذب‌های IR باشد و این نتایج با مقادیر مدول‌های کشسانی که در ادامه به دست می‌آیند قابل توجه هستند. مقادیر به دست آمده (جدول ۷) در حد مقادیر گزارش شده برای سایر نمونه‌های فریت [۲۷، ۶، ۵] هستند.

سرعت‌های  $V_L$  و  $V_S$  را همچنین می‌توان برای محاسبه



شکل ۳ طیف FTIR نمونه‌های  $MnFe_{2-x}Co_xO_4$



جدول ۷ مقادیر ثابت نیروی میانگین و سختی کشسانی، سرعت امواج برشی، طولی و میانگین موج و دمای دمای نمونه‌ها.

نمونه	$K(N/m)$	$C_{11}(GPa)$	$V_L(m/s)$	$V_S(m/s)$	$C_{44}(GPa)$	$V_m(m/s)$	$\Theta_D(K)$
MF20C0	۱۴۷٫۸	۱۷۶٫۳۱	۵۷۹۷٫۸	۳۴۱۰٫۵	۵۸٫۷۷	۳۷۷۹٫۹	۵۳۹٫۱۶
MF16C4	۱۳۸٫۷	۱۶۵٫۳۰	۵۶۱۸٫۲	۳۳۰۴٫۸	۵۵٫۱۰	۳۶۶۲٫۸	۵۲۱٫۲۶
MF12C8	۱۳۸٫۳	۱۶۴٫۳۹	۵۶۱۳٫۲	۳۳۰۱٫۸	۵۴٫۸۹	۳۶۵۹٫۵	۵۱۹٫۵۴
MF8C12	۱۴۸٫۹	۱۷۷٫۲۷	۵۸۰۵٫۳	۳۴۱۴٫۸	۵۹٫۰۹	۳۷۸۴٫۸	۵۳۷٫۵۱
MF4C16	۱۵۱٫۸	۱۸۱٫۶۳	۵۸۱۰٫۴	۳۴۱۷٫۸	۶۰٫۵۴	۳۷۸۸٫۱	۵۴۱٫۰۸
MF0C20	۱۶۸٫۷	۲۰۶٫۹۱	۶۰۴۰٫۳	۳۵۵۳٫۱	۶۸٫۹۷	۳۹۳۸٫۰	۵۷۱٫۴۷

جدول ۸ مقادیر مدول طولی، مدول سفتی، ثابت سختی کشسانی، مدول یانگ و مدول حجمی نمونه‌ها.

نمونه	$L(GPa)$	$G(GPa)$	$\sigma$	$C_{12}(GPa)$	$E(GPa)$	$B(GPa)$
MF20C0	۱۷۶٫۳	۶۱٫۰۰	۰٫۲۳۵۴۵	۵۴٫۲۹	۱۵۰٫۷	۹۴٫۹۶
MF16C4	۱۶۵٫۳	۵۷٫۱۹	۰٫۲۳۵۴۵	۵۰٫۹۰	۱۴۱٫۳	۸۹٫۰۴
MF12C8	۱۶۴٫۷	۵۶٫۹۸	۰٫۲۳۵۴۵	۵۰٫۷۲	۱۴۰٫۸	۸۸٫۷۱
MF8C12	۱۷۷٫۳	۶۱٫۳۴	۰٫۲۳۵۴۵	۵۴٫۵۹	۱۵۱٫۶	۹۵٫۴۸
MF4C16	۱۸۱٫۶	۶۲٫۸۴	۰٫۲۳۵۴۵	۵۵٫۹۳	۱۵۵٫۳	۹۷٫۸۳
MF0C20	۲۰۶٫۹	۷۱٫۵۹	۰٫۲۳۵۴۵	۶۳٫۷۲	۱۷۶٫۹	۱۱۱٫۴۵

## برداشت

بررسی‌های ساختاری فریت منگنز جانمایی شده با کبالت با بسته نرم‌افزاری X'Pert تشکیل یک ساختار اسپینل مکعبی خالص با گروه فضایی  $Fd\bar{3}m$  را نشان داد که این با طیف FT-IR نمونه‌ها نیز تأیید شد. ثابت شبکه ( $a$ ) نمونه‌ها با جانمایی تا  $x = ۱/۲$  افزایش و سپس کاهش می‌یابد که این براساس تغییرات شعاع یونی در جایگاه‌های چاروچپی و هشت-وجهی توضیح داده شد. تغییر اندازه بلورک نمونه‌ها با جانمایی رفتاری مشابه با ثابت شبکه ( $a$ ) نشان داد. مقادیر ثابت‌های  $x$  همه نمونه‌ها با افزایش کبالت تا  $x = ۱$  کاهش و برای  $x > ۱$  افزایش می‌یابند که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتم‌ها مربوط دانست. همچنین ثابت‌های کشسانی نمونه اسپینل کبالت-منگنز بیش از نمونه اسپینل فریت منگنز است. برتری کمیت‌های مکانیکی اسپینل کبالت-منگنز از جمله ثابت‌های کشسانی، مدول یانگ و مدول حجمی ناشی از نیروهای پیوندی ساختار اسپینل کبالت-منگنز به دلیل ارتباط مستقیم با استحکام مواد در شرایط مختلف در صنعت اهمیت بسیاری دارد. بالاتر بودن دمای دمای که از ویژگی‌های ترمودینامیکی این مواد است، در کاربردهای وابسته به پایداری گرمایی مهم است. همچنین، بالاتر بودن سرعت‌های امواج طولی و عرضی منجر به کاربرد این مواد به‌عنوان قطعاتی که در آن‌ها سرعت انتشار امواج صوتی اهمیت دارد می‌شود.

## مراجع

- method", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2013; 21 (3) :511-518.
- [2] Niaifar M., Morahemi F., Hassanpour A., Omigian J., "Synthesize and Investigation of Magnetic and Structural Properties of  $MnFe_2O_4$  Nanoparticles Substituted by  $Co^{2+}$ ", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2014; 22 (1) :149-154.
- [3] Blooki F., Khandan Fadafan H., Lotfi Orimi R., "Effect of  $Mn^{2+}$  substitution on the structure and magnetic properties of nanosized  $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$  ( $x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$ ) ferrites prepared by co-precipitation method", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2015; 23 (2) :285-294.
- [4] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., "Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2016; 24 (2) :297-308.
- [5] Ahmad Gholizadeh, "A comparative study of physical properties in  $Fe_3O_4$  nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods", Journal of the American Ceramic Society 100(8) (2017) 3577-3588.
- [6] N. Shamgani, A. Gholizadeh, "Structural, magnetic and elastic properties of  $Mn_{0.3-x}Mg_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_3O_4$  nanoparticles", Ceramics International 45 (2019) 239-246.
- [7] Ahmad Gholizadeh, A comparative study of the physical properties of Cu-Zn ferrites annealed under different atmospheres and temperatures: Magnetic enhancement of  $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  nanoparticles by a reducing atmosphere, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 452 (2018) 389-397.

- [1] Niaifar M., Shalilian H., Hassanpour A., Omigian J., "Synthesis and investigation on structural and magnetic properties of Cu doped Ni Zn ferrite nanopowders prepared via sol-gel

- properties of bismuth ferrite*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2019; 26 (4):1013-1026.
- [19] R.D. T. Shannon, C. Tfc Prewitt. *Effective ionic radii in oxides and fluorides*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 25.5 (1969) 925-946.
- [20] Khairul Islam, Manjurul Haque, Arup Kumar, Amitra Hoq, Fahmeed Hyder and Sheikh Manjura Hoque. *Manganese Ferrite Nanoparticles (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):Size Dependence for Hyperthermia and Negative/Positive Contrast Enhancement in MRI*. Nanomaterials 2020, 10, 2297; doi:10.3390/nano10112297.
- [21] B. Rajesh Babu, K. V. Ramesh, M. S. R. Prasad, Y. Purushotham, *Structural, Magnetic, and Dielectric Properties of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Al<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> Nanoferrites*, J. Supercond. Nov. Magn. (2016) 29:939–950.
- [22] K. Rajasekhar Babu, M. Purnachandra Rao, P. S. V. Subba Rao, K. Rama Rao, B. Kishore Babu, B. Rajesh Babu, *Structural and Magnetic Properties of Cu<sup>2+</sup> Substituted Co–Zn Ferrite Nanoparticles, Synthesized by Sol–Gel Combustion Method*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 27(2017), DOI: 10.1007/s10904-017-0499-7.
- [23] M. Atif, S.K. Hasanain, M. Nadeem, "Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size", Solid State Communications 138 (2006) 416–421.
- [24] V. Šepelák, L. Wilde, U. Steinike, K.D. Becker, "Thermal stability of the non-equilibrium cation distribution in nanocrystalline high-energy milled spinel ferrite", Materials Science and Engineering A 375–377 (2004) 865–868
- [25] M. Mozaffari Eghbali, M. Arani, J. Amighian, "The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) 3240-3244.
- [26] A. Gholizadeh, M. Beyranvand, *Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of Mg<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*, Physica B: Physics of Condensed Matter, 584 (2020) 412079.
- [27] M. Beyranvand, A. Gholizadeh, *Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of Mn<sub>0.3-x</sub>Cd<sub>x</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(7),2020,5124-5140.
- [28] R. D. Waldron. *Infrared Spectra of Ferrites*. Physical Review, 1955, vol. 99, pp. 1727-1735.
- [8] A. Gholizadeh, E. Jafari, "Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 422 (2017) 328-336.
- [9] S. M. Patange, Sagar E. Shirsath, K.S. Lohar, S. G. Algude, S. R. Kamble, N. Kulkarni, D. R. Mane, K. M. Jadhav "Infrared spectral and elastic moduli study of NiFe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, vol. 325, pp. 107–111.
- [10] K. B. Modi, "Elastic moduli determination through IR spectroscopy for zinc substituted copper ferri chromates", Journal of Materials Science, 2004, vol. 39, pp. 2887–2890.
- [11] Oleksandr Yelenich, Sergii Solopan, Taras Kolodiazhnyi, Yuliya Tykhonenko, Alexandr Tovstolytkin and Anatolii Belous, "Magnetic Properties and AC Losses in AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Mn, Co, Ni, Zn) Nanoparticles Synthesized from Nonaqueous Solution", Journal of Chemistry, Vol. 2015, Article ID 532198, 9 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/532198>.
- [12] B Aslibeiki, P Kameli, H Salamati, M Eshraghi and T Tahmasebi "Superspin glass state in MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322.19 (2010): 2929-2934.
- [13] Amit S. Bandekar, Pareesh S. Gaikar, Ankita P. Angre, Aishwarya M. Chaughule<sup>4</sup> & Nana S. Pradhan, *Effect of Annealing on Microstructure and Magnetic Properties of Mn Ferrite Powder*, J. Biol. Chem. Chron. 5 [3] (2019) 74-78.
- [14] Md. Amir, U. Kurtan, A. Baykal, H. Sözeri, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PANI@Ag Heterogeneous Nanocatalyst for Degradation of Industrial Aqueous Organic Pollutants, Journal of Materials Science & Technology 32 (2016) 134–141.
- [15] Niéli Daffé Marcin Sikora Mauro Rovezzi Nadejda Bouldi Véronica Gavrilov Sophie Neveu, et al., *Nanoscale Distribution of Magnetic Anisotropies in Bimagnetic Soft Core–Hard Shell MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles*, Advance Materials Interfaces 4 [22] (2017) 1700599.
- [16] B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, Ramesh K. Guduru, R. Yuvakkumar, "MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosphere synthesis for electrochemical applications." Materials Science for Energy Technologies 2.1 (2019) 130-138.
- [17] P. L. Meena, Sunita Pal, K. Sreenivas and Ravi Kumar, *Structural and Magnetic Properties of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Multiferroic*, Advanced Science Letters 21 [9] (2015) 2760-2763.
- [18] Esmaili L., Gholizadeh A., "Effect of temperature and concentration of bismuth nitrate mole on structural, magnetic and photocatalytic