

بررسی خواص مغناطیسی و توانایی تولید گرما توسط نانوذرات

$Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ تهیه شده به روش هم‌رسوبی

لیلا رخشا، سید مرتضی مسعودپناه*، مرتضی تمیزی فر

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* masoodpanah@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، نانوذرات فریت منگنز-کبالت $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) با روش هم‌رسوبی تهیه شدند. تاثیر افزودنی Co^{2+} بر توزیع کاتیونی در مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی در ساختار اسپینل، خواص مغناطیسی و مشخصات تولید گرما در میدان مغناطیسی متناوب مورد ارزیابی قرار گرفتند. ساختار و توزیع کاتیونی بدست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس و طیف‌های رامان نشان دادند که کاتیون Co^{2+} عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دادند که اندازه ذرات با افزودن کاتیون‌های کبالت Co^{2+} کاهش می‌یابد. خواص مغناطیسی نانوذرات $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ بدست آمده از روش مغناطیس سنج نمونه مرتعش نشان دادند که بیشترین میدان پسماندزداي مغناطیسی (790 Oe) و مغناطش اشباع $(32/1 \text{ emu/g})$ برای نانوذرات $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$ حاصل شده است. نانو ذرات $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$ منجر به افزایش دما تا 8°C با نرخ اتلاف گرمای $1/4 \text{ W/g}$ می‌شوند، درحالی‌که این مقادیر برای پودرهای هم‌رسوبی شده $MnFe_2O_4$ به ترتیب برابر با 4°C و $0/35 \text{ W/g}$ هستند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳ دی ۱۳۹۶
پذیرش: ۲۳ بهمن ۱۳۹۶

کلید واژه:

فریت منگنز-کبالت، هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی، توان اتلاف ویژه

۱- مقدمه

انرژی گرمایی وسیله‌ای مهم برای کاربردهای متفاوت در سیستم‌های پزشکی مانند دارو رسانی، گرما درمانی، شناسایی سلولی و غیره است. در میان روش‌های گرما درمانی، روش گرما درمانی مغناطیسی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی توجه قابل ملاحظه‌ای برای گرمایش انتخابی سلول‌های سرطانی یافته است [۱]. با اعمال یک میدان

مغناطیسی متناوب خارجی فرآیند معکوس شدن مغناطش در ذرات مغناطیسی رخ می‌دهد که با برگشت به حالت اولیه، گرما بطور پیوسته تولید می‌شود. به دلیل استفاده از امواج الکترومغناطیسی رادیو فرکانسی، نفوذ میدان مغناطیسی متناوب به داخل بافت به راحتی صورت می‌گیرد. بازده تبدیل انرژی مغناطیسی به گرما توسط نانوذرات نسبتاً کم است که یا استفاده از این روش درمانی را محدود می‌کند و



ممکن است مغناطش اشباع برحسب مقدار کبالت و توزیع کاتیونی، افزایش یا کاهش یابد [۷]. چندین روش شیمیایی مانند هم‌رسوبی، سنتز احتراق محلولی، هیدروترمال و تجزیه حرارتی برای تهیه نانوذرات فریت‌های اسپینلی توسعه یافته‌اند [۸-۱۰]. در میان آنها، روش هم‌رسوبی روشی ساده، ارزان، تکرار پذیر و دسترس برای تولید انبوه نانوذرات مغناطیسی است. در این روش، هیدروکسیدهای فلزی بطور همزمان توسط عواملی چون NaOH ، NH_4OH و غیره رسوب داده می‌شوند. به دلیل اختلاط همگن اجزاء، محصولات نهایی بلافاصله پس از هم‌رسوبی و یا با کلسیناسیون بعدی در دماهای پایین بدست می‌آیند [۱۱].

در این پژوهش، ساختار، خواص مغناطیسی و توانایی تولید گرما توسط نانو ذرات $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ تهیه شده توسط هم‌رسوبی به عنوان تابعی از افزودنی کبالت بررسی شده‌اند. کبالت افزوده شده عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی شده و منجر به عدم توازن کاتیون‌های مغناطیسی در مکان‌های هشت وجهی و چهار وجهی و در نتیجه منجر به افزایش مغناطش اشباع می‌شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و NaOH به عنوان پیش سازه برای سنتز هم‌رسوبی $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ بکار برده شدند. در این روش محلول آبی از مواد $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی Fe^{3+} به Co^{2+} و Mn^{2+} به ترتیب برابر با ۲ به ۱-x و x در ۱۰۰ سی سی آب مقطر حل شدند. ۵۰ سی سی

یا نیازمند استفاده از مقادیر زیادتر نانو ذرات بوده که منجر به اثرات مضر جانبی می‌شود. بنابراین، تلاش‌های زیادی برای توسعه نانو ذرات مغناطیسی جدید یا بهبود عملکرد نانوذرات مغناطیسی موجود انجام گرفته است [۲]. معیار ارزیابی نانوذرات مغناطیسی توان اتلاف ویژه است که به اندازه و شکل ذرات، مغناطش اشباع و ناهمسانگردی مغناطیسی ذرات بستگی دارد. این ویژگی‌ها توسط کنترل ترکیب و روش سنتز قابل تنظیم هستند. لی و همکارانش [۳] با استفاده از تزویج تبدیلی بین هسته سخت مغناطیسی و پوسته نرم مغناطیسی توانستند خواص مغناطیسی را کنترل و در نتیجه توان اتلاف ویژه را بهبود دهند.

فریت‌های اسپینل مغناطیسی (MFe_2O_4) همچون Fe_3O_4 ، MgFe_2O_4 ، MnFe_2O_4 و غیره به دلیل زیست سازگاری، پایداری شیمیایی و خواص مغناطیسی مناسب بطور وسیعی به عنوان تولید کننده گرما در گرما درمانی مغناطیسی استفاده شده‌اند [۴]. در میان فریت‌های اسپینل مغناطیسی، توجه خاصی به نانوذرات MnFe_2O_4 و CoFe_2O_4 به عنوان جایگزینی برای Fe_3O_4 در کاربردهای پزشکی صورت گرفته است که ناشی از پایداری شیمیایی و خواص مغناطیسی بیشتر آنها است [۵]. نانو ذرات MnFe_2O_4 با مغناطش اشباع زیاد و ناهمسانگردی مغناطیسی متوسط گزینه مناسبی برای استفاده در کاربردهای پزشکی هستند [۵]. توزیع کاتیونی روش مناسبی برای تنظیم خواص مغناطیسی است که در فریت‌های مغناطیسی چون $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ و غیره اثبات شده است [۶]. افزودن Co^{2+} ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری و لذا میدان پسماندزدای مغناطیسی را افزایش می‌دهد، اگرچه



به قطر ۵ سانتی متر بود انجام شد. میدان مغناطیسی متناوب خارجی با فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز و دامنه میدان ۱۰۰ اورستد اعمال شد. افزایش دما با استفاده از ترمومتر الکلی با دقت $\pm 1^\circ\text{C}$ اندازه گیری شد. نرخ اتلاف گرما تحت میدان مغناطیسی متناوب بر اساس رابطه ذیل محاسبه می شود [۱۲]:

$$\text{SLP} = C \left(\frac{dT}{dt} \right) \left(\frac{m_s}{m_m} \right) \quad (1)$$

که در آن C ظرفیت گرمایی ویژه سوسپانسیون $(4/18 \text{ J/(g } ^\circ\text{C)})$ ، (dT/dt) شیب اولیه منحنی دما برحسب زمان و m_s جرم سوسپانسیون و m_m جرم ماده مغناطیسی موجود در سوسپانسیون است.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الف الگوهای پراش پرتو ایکس نانو ذرات $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ را برحسب مقدار کاتیون کبالت افزوده شده نشان می دهد. همه پیک های اندیس گذاری شده (220) ، (311) ، (400) ، (422) ، (511) و (440) مربوط به ساختار اسپینل مکعبی با گروه فضایی $\text{Fd}3m$ است. به علاوه، الگوهای XRD نشان می دهند که پودرهای همربوبی شده تک فاز و بدون فاز ناخالصی هستند. با افزایش مقدار کبالت، پیک های پراشی بهتر می شوند که مربوط به کاهش اندازه بلورک و کرنش های شبکه ای ناشی از جایگزینی کبالت است. نتایج اصلاح رایتولد الگوی XRD پودرهای $\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در شکل ۲ نشان داده شده اند که پارامترهای تطابقی مناسبی چون Rwp برابر با ۱۲ درصد و χ^2 برابر با ۱/۲ دارند. توزیع کاتیونی، پارامتر

محلول ۸ مولار سود به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد. محلول سود بصورت قطره قطره به ۱۰۰ سی سی محلول حاوی کلریدهای فلزی که تا دمای 80°C گرم شده است افزوده شد. رسوبات سیاه رنگ حاصل جمع آوری و با آب مقطر چندین مرتبه شستشو شدند و در نهایت در دمای 70°C به مدت یکساعت در اتمسفر هوا خشک شدند.

نانوذرات حاصل در محلولی حاوی ۴ سی سی اولئیک اسید با استفاده از امواج فراصوت با توان ۳۰۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه پراکنده شدند. ۱۰۰ سی سی محلول اسید استیک ۲ درصد وزنی که حاوی ۰/۱ گرم چیتوسان بود در دمای 60°C به محلول فوق افزوده شد. سوسپانسیون حاصل مجدداً به مدت یکساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفته و سپس ۳ سی سی محلول گلو تار آلدهید ۲۵ درصد وزنی جهت برقراری پیوند جانبی چیتوسان ها افزوده شد.

آنالیز فازی توسط پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PANalytical X'pert با استفاده از تابش تکفام $\text{CuK}\alpha$ مورد بررسی قرار گرفت. به علاوه، الگوهای پراش پرتو ایکس تحت آنالیز رایتولد با استفاده از برنامه MAUD برای تعیین پارامتر شبکه ای و توزیع کاتیونی قرار گرفته اند.

مرفولوژی و ریزساختار نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی TESCAN Vega II مشاهده شدند. خواص مغناطیسی نمونه ها در دمای محیط توسط مغناطومتر نمونه مرتعش ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر مورد ارزیابی قرار گرفتند.

گرمایش القایی سوسپانسیون حاوی نانوذرات پوشش داده شده با چیتوسان با استفاده از مبدل القایی که حاوی کوپلی



می‌تواند با استفاده از رابطه ذیل براساس توزیع کاتیونی محاسبه شود [۱۷]:

$$\alpha_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \left[(r_A + R_O) + \sqrt{3(r_B + R_O)} \right] \quad (2)$$

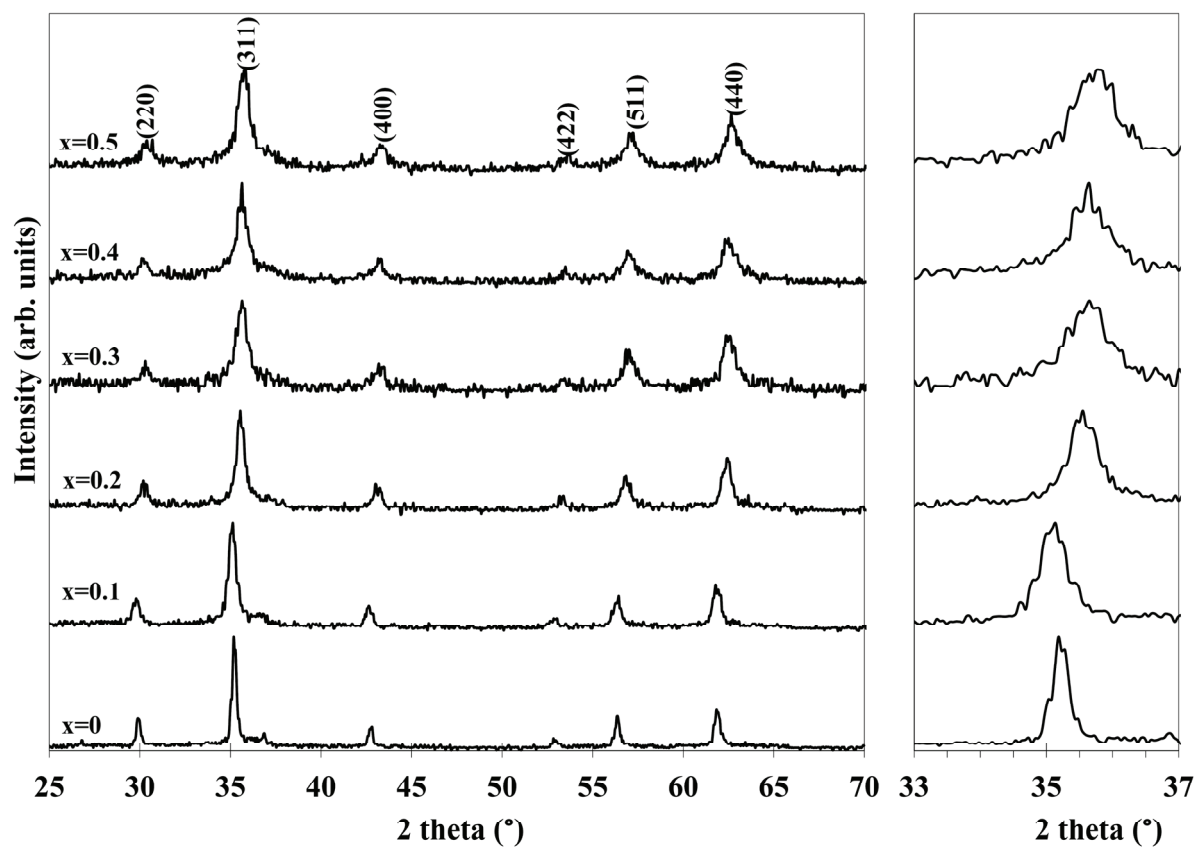
که در آن r_A و r_B اندازه متوسط مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی هستند که براساس توزیع کاتیونی بدست می‌آیند و R_O شعاع آنیون اکسیژن است. توافق بین پارامتر شبکه‌ای تئوری و تجربی ارائه شده در جدول ۱ بطور غیر مستقیم توزیع کاتیونی را اثبات می‌کند [۱۷].

طیف‌های رامان نانو ذرات $MnFe_2O_4$ ، $Mn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ و $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$ در محدوده $900-200 \text{ cm}^{-1}$ در شکل ۳ ارائه شده‌اند. فرکانس مدهای فونونی فعال رامان شامل A_{1g} ، $T_{2g}(1)$ ، $T_{2g}(2)$ و E_g با استفاده از برازش خط لورنتز تعیین شده و در شکل ۳ ارائه شده‌اند. پیک‌های رامان بیش از 600 cm^{-1} عمدتاً مربوط به حرکت اکسیژن در گروه چهار وجهی AO_4 (مکان‌های A) هستند، در حالی که پیک‌های رامان کمتر از 600 cm^{-1} مربوط به گروه هشت وجهی BO_4 (مکان‌های B) هستند [۱۸]. در اثر افزودن کبالت، مد A_{1g} به دلیل غلبه ارتعاش پیوند Co-O به سمت عدد موجی بالاتر جا به جا می‌شود. مساحت کمتر مدهای A_{1g} نسبت به مدهای T_{2g} نشان دهنده سهم بیشتر ارتعاشات هشت وجهی است که این امر توسط زینین و همکارانش [۱۹] در مطالعه سیستماتیک طیف‌های رامان $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ به ازای مقادیر متفاوت تیتانیم دوپه شده نشان داده شده است.

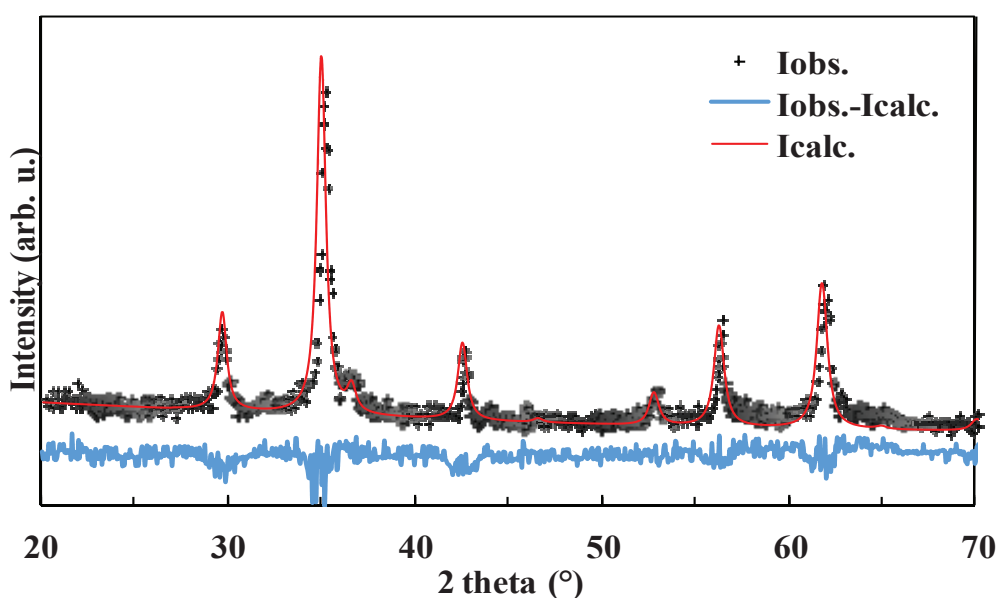
شبکه‌ای تجربی و پارامتر شبکه‌ای تئوری در جدول ۱ ارائه شده‌اند. پارامتر شبکه‌ای نیز از $8/3645$ به $8/2454$ آنگستروم کاهش می‌یابد که مربوط به شعاع‌های متفاوت کاتیون‌های کبالت و منگنز و بر اساس قانون وگارد^۱ است. شعاع یونی ($0.78 \text{ \AA}$) Co^{2+} کوچکتر از کاتیون Mn^{2+} ($0.83 \text{ \AA}$) است [۱۳]. تغییرات پارامتر شبکه‌ای باعث جابه جایی پیک‌های الگوی پراش به زاویایی پراشی بزرگتر براساس قانون براگ می‌شود، که در شکل ۱ب به‌وضوح قابل مشاهده است.

فریت‌های اسپینل $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ دارای سیستم بلوری مکعبی هستند که از ۳۲ اتم اکسیژن با چیدمان فشرده تشکیل شده‌اند. در این ساختار ۶۴ مکان بین نشین چهار وجهی و ۳۲ مکان بین نشین هشت وجهی وجود دارد که از آنها ۸ مکان چهار وجهی (A) و ۱۶ مکان هشت وجهی بصورت تصادفی توسط کاتیون‌های Co^{2+} ، Mn^{2+} و Fe^{3+} اشغال شده‌اند [۱۴]. اشغال مکان‌های بین نشین توسط کاتیون‌ها از طریق عواملی چون شعاع یونی، میدان بلوری، آرایش الکترونی و قطبش یونی به نوع کاتیون وابسته است [۱۵]. براین اساس، کاتیون‌های Mn^{2+} و Fe^{3+} ترجیح خاصی برای مکان‌های هشت وجهی و چهار وجهی ندارند. اما کاتیون‌های Co^{2+} مکان‌های هشت وجهی را ترجیح می‌دهند [۱۶]. توزیع‌های کاتیونی که با استفاده از روش رایتولد بدست آمده‌اند، در جدول ۱ ارائه شده‌اند. این جدول نشان می‌دهد که کاتیون‌های کبالت عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی شده و کاتیون‌های منگنز را به مکان‌های چهار وجهی جا به جا کرده‌اند. پارامتر شبکه‌ای تئوری

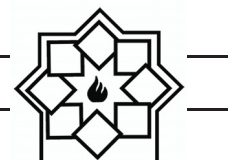
^۱ Vegard's law



شکل ۱- (الف) الگوهای XRD فریت‌های نانوذرات $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ و (ب) جابه جایی پیک پراشی (۳۱۱) بر حسب مقدار x

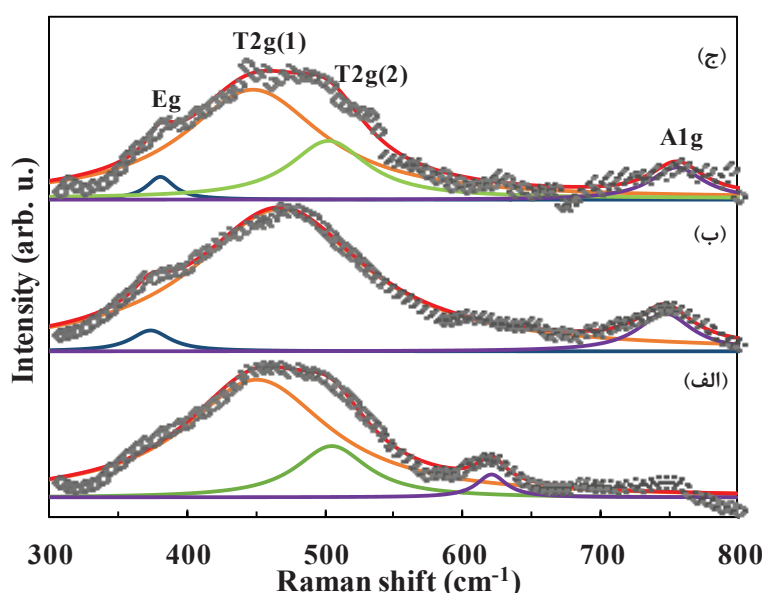


شکل ۲- الگوی XRD و نتایج رایتولد پودرهای هم‌رسوبی شده $\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$



جدول ۱- توزیع کاتیونی، پارامتر شبکه‌ای تجربی a_{exp} ، پارامتر شبکه‌ای تئوری a_{th} و برحسب مقدار کبالت افزوده شده

ترکیب	توزیع کاتیونی	a_{th} (Å)	a_{exp} (Å)
۰	$(\text{Mn}_{0.66}\text{Fe}_{0.44})_{\text{A}}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{1.66}]_{\text{B}}\text{O}_4$	۸/۴۹۴۶	۸/۳۶۴۵
۰/۱	$(\text{Mn}_{0.60}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{0.38})_{\text{A}}[\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_{1.62}]_{\text{B}}\text{O}_4$	۸/۲۷۶۲	۸/۳۳۳۵
۰/۲	$(\text{Mn}_{0.62}\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_{0.31})_{\text{A}}[\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{1.69}]_{\text{B}}\text{O}_4$	۸/۲۷۱۷	۸/۲۷۶۵
۰/۳	$(\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.09}\text{Fe}_{0.26})_{\text{A}}[\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.21}\text{Fe}_{1.74}]_{\text{B}}\text{O}_4$	۸/۲۶۶۸	۸/۲۶۹۸
۰/۴	$(\text{Mn}_{0.60}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.27})_{\text{A}}[\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{1.73}]_{\text{B}}\text{O}_4$	۸/۲۵۹۳	۸/۲۶۰۵
۰/۵	$(\text{Mn}_{0.50}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.35})_{\text{A}}[\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}]_{\text{B}}\text{O}_4$	۸/۲۳۱۴	۸/۲۴۵۴



شکل ۳- طیف‌های رامان نانوذرات (الف) MnFe_2O_4 ، (ب) $\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و (ج) $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$

مگنیز-اکسیژن نسبت داد که انرژی اکتیواسیون ورود کبالت به شبکه اسپینل فریت مگنیز را دشوار و در نتیجه تشکیل و رشد فریت را به تاخیر می‌اندازد.

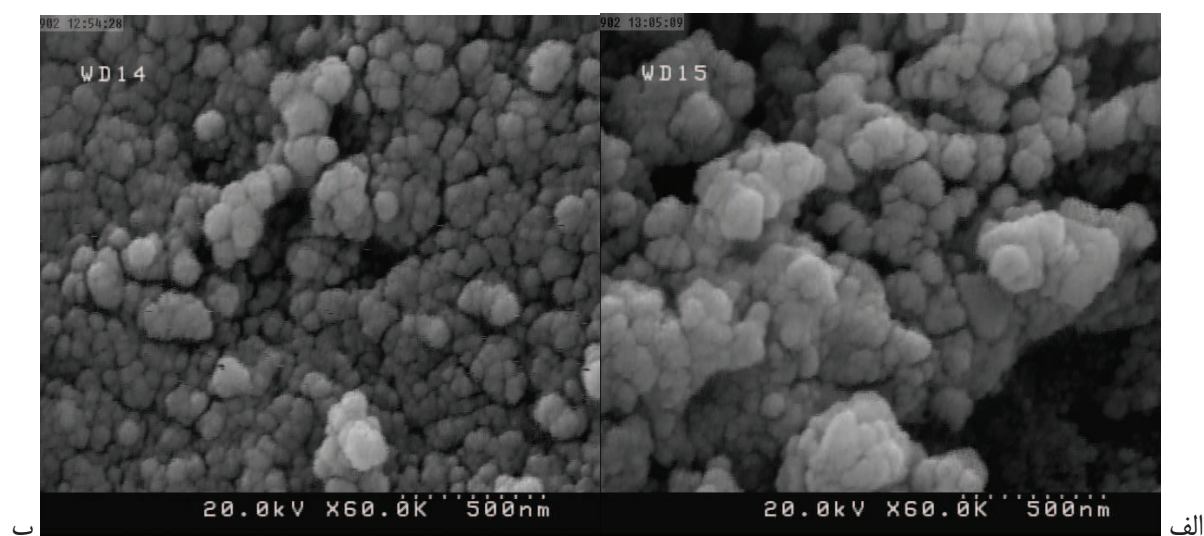
منحنی‌های هیستریزیس نانوذرات $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ در شکل ۵ ارائه شده‌اند. مقادیر مغناطش اشباع و میدان پسماندزاد مغناطیسی به عنوان تابعی از افزودنی کبالت در شکل ۶ ارائه شده‌اند. نانوذرات تولید شده رفتار فری

شکل ۴ تصاویر ریزساختاری نانوذرات MnFe_2O_4 و $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ را نشان می‌دهد. نانوذرات MnFe_2O_4 کروی شکل با اندازه متوسط ۱۱۰ نانومتر و توزیع اندازه نسبتاً پهن هستند. اما با افزودن کبالت، اندازه ذرات به ۶۵ نانومتر کاهش یافته و توزیع اندازه ذره‌ای پهن تر می‌شود. دلیل کوچکتر شدن اندازه ذرات با افزودن کبالت را می‌توان به بیشتر بودن انرژی پیوندی کبالت-اکسیژن نسبت به

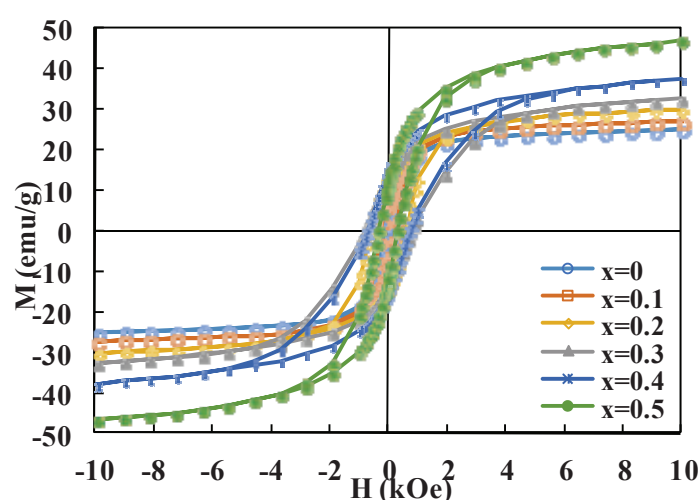


اشباع برابر با جمع برداری ممان‌های مغناطیسی در زیر شبکه‌های (A) و [B] است [۲۰]. وجود مقادیر بیشتر کاتیون‌های Co^{2+} و Fe^{3+} با ممان‌های مغناطیسی به ترتیب ۳ و ۵ مگنتون بوهر در مکان‌های هشت وجهی در مقادیر زیادتر افزودنی کبالت ممان مغناطیسی مکان‌های [B] را افزایش و در نهایت ممان مغناطیسی کل افزایش می‌یابد.

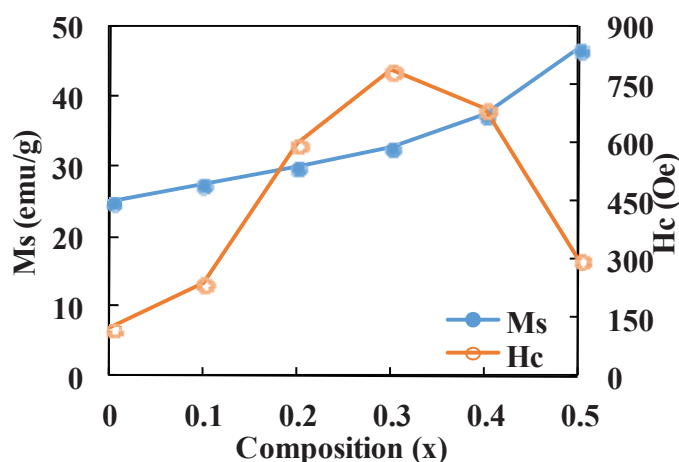
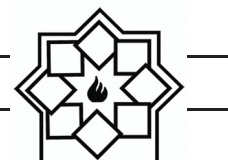
مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. با افزودن کبالت، مغناطش اشباع بطور پیوسته از ۲۵ به ۴۷ emu/g افزایش می‌یابد. فریت‌های اسپینل دارای دو زیر شبکه چون (A) و [B] برای کاتیون‌های مغناطیسی هستند که اندرکنش ابرتبادلی کاتیون‌ها در این زیر شبکه‌ها از طریق آنیون‌های اکسیژن نظم مغناطیسی در فریت‌های اسپینل مغناطیسی را کنترل می‌کند. براساس مدل نیل، مغناطش



شکل ۴- تصاویر ریز ساختاری نانوذرات (الف) MnFe_2O_4 و (ب) $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$



شکل ۵- حلقه هیستریزاس پودرهای هم‌رسوبی شده $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$



شکل ۶- تغییرات مغناطش اشباع و میدان پسماندزدای مغناطیسی برحسب مقدار افزودنی کبالت

افزایش دما تا 4°C با نرخ اتلاف گرمای 0.35 W/g در مقایسه با 8°C و $1/4\text{ W/g}$ برای پودرهای $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ هم‌رسوبی شده می‌شود. مکانیسم‌های اصلی تولید گرما توسط نانوذرات مغناطیسی تحت میدان مغناطیسی متناوب شامل جریان‌های گردابی، افت‌های هیستریزس و افت‌های آسایشی (براونی و نیل) است. تغییر سریع شار مغناطیسی در ذرات بزرگ (در حدود سانتی‌متر) منجر به گرمایش مقاومتی توسط جریان‌های گردابی می‌شود [۲]. افت هیستریزس بدلیل فرآیندهای مغناطش برگشت ناپذیر تحت میدان مغناطیسی متناوب در نانوذرات فرومغناطیسی است. اما نانوذرات سوپر پارامغناطیس گرما را توسط آسایش براونی (یعنی چرخش ذرات برای قرار گرفتن در راستای میدان مغناطیسی) و آسایش نیل (یعنی چرخش ممان مغناطیسی اتم‌های داخل ساختار بلوری در راستای میدان مغناطیسی) تولید می‌کنند. اندازه ذره بحرانی برای گذر از رفتار فری مغناطیس به رفتار سوپر پارامغناطیس برای MnFe_2O_4 برابر 42 nm است [۲۲]. بر این اساس، افت هیستریزس مکانیسم اصلی تولید گرما برای پودرهای

میدان پسماندزدای مغناطیسی نانوذرات $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ با افزایش افزودنی کبالت از $x=0$ تا $x=0.3$ از 125 Oe تا 790 Oe و سپس به مقدار 300 Oe برای $x=0.5$ کاهش می‌یابد. افزایش میدان پسماندزدای مغناطیسی مربوط به ناهمسانگردی قوی کاتیون‌های کبالت در مکان‌های هشت وجهی است. اما کاهش میدان پسماندزدای مغناطیسی برای مقادیر $x \geq 0.3$ احتمالاً مربوط به کاهش اندازه ذرات و کاهش بلورینگی نانوذرات است [۲۱]. با کاهش اندازه ذرات، میدان پسماندزدای مغناطیسی بدلیل تبدیل شدن ذرات چند سامانه به تک سامانه افزایش می‌یابد، اما اگر اندازه ذرات از حد بحرانی مربوط به ذرات تک سامانه کمتر شود، به دلیل کاهش انرژی ناهمسانگردی در مقایسه با انرژی حرارتی، مکعوس شدن ممان‌های مغناطیسی آسان‌تر رخ داده و باعث کاهش میدان پسماندزدای مغناطیسی می‌شود [۲۰].

منحنی‌های دما برحسب زمان برای نانوذرات MnFe_2O_4 و $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ هم‌رسوبی شده در اثر اعمال میدان مغناطیسی متناوب با دامنه 100 Oe و فرکانس 100 kHz در شکل ۷ ارائه شده‌اند. نانو ذرات MnFe_2O_4 منجر به

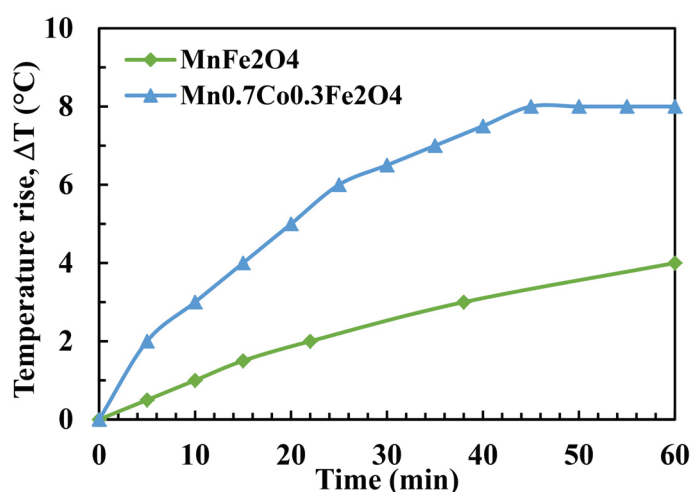


پسماندزدای مغناطیسی مساحت داخل حلقه هیستریزیس و توان اتلاف انرژی را تعیین می‌کند. بدین ترتیب، توان اتلاف انرژی زیاد برای نانوذرات هم‌رسوبی شده $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$ می‌تواند مربوط به ترکیب مناسب مغناطش اشباع و میدان پسماندزدای مغناطیسی باشد.

هم‌رسوبی شده $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ است. مقدار گرمای تولید شده بر واحد حجم عبارتست از حاصلضرب فرکانس و مساحت حلقه هیستریزیس [۲۳]:

$$SLP = \mu_0 f \oint M dH \quad (3)$$

که در آن f فرکانس میدان مغناطیسی متناوب، M مغناطش و H میدان مغناطیسی اعمالی است. مغناطش اشباع و میدان



شکل ۷- منحنی دما بر حسب زمان نانو ذرات $MnFe_2O_4$ و $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$ در دامنه میدان اعمالی ۱۰۰ Oe و فرکانس ۱۰۰ kHz

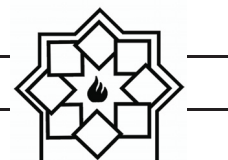
کاتیونی و اندازه ذرات مرتبط شدند. نانوذرات $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$ دارای توان اتلاف ویژه برابر با ۱/۴ W/g است که به مکانیسم هیستریزیس ارتباط داده شد.

مراجع

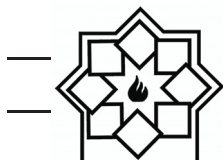
- [1] T.-Y. Liu, S.-H. Hu, D.-M. Liu, S.-Y. Chen, I.W. Chen, Biomedical nanoparticle carriers with combined thermal and magnetic responses, Nano Today, Vol 4, pp. 52-65, 2009.

۴- نتیجه‌گیری

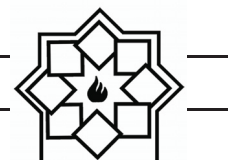
روش هم‌رسوبی برای تهیه نانوذرات تک‌فاز $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ بکاربرده شد. توزیع کاتیون‌ها بین مکان‌های هشت وجهی و چهار وجهی به مقدار کبالت افزوده شده بستگی داشت. کبالت افزوده شده عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی شدند. با افزودن کبالت، مغناطش اشباع بطور پیوسته از ۲۵ به ۴۷ emu/g افزایش یافت در حالی که میدان پسماندزدای مغناطیسی ابتدا از ۱۲۵ به ۷۹۰ Oe برای $x=0$ به $x=0.3$ افزایش یافته و سپس به ۳۰۰ Oe برای $x=0.5$ کاهش یافت که به تغییرات توزیع



- Optimization, ACS Nano, Vol 7, pp.8990-9000, 2013.
- [7] C. Fernandes, C. Pereira, M. P. Fernandez-Garcia, A. M. Pereira, A. Guedes, R. Fernandez-Pacheco, A. Ibarra, M. R. Ibarra, J. P. Araujo, C. Freire, Tailored design of $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoferrites: a new route for dual control of size and magnetic properties, Journal of Materials Chemistry C, Vol 2, pp.5818-5828, 2014.
- [8] فرهود حیدری، مهرداد منطقیان، سید سلمان سید افقهی، سنتز نانوذرات کامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی- پلی آنیلین- فریت نیکل و بررسی خواص ساختاری آن، مجله علم و مهندسی سرامیک، دوره ۵، شماره ۲ - (۱۳۹۵-۶)
- [9] S. A. Seyyed Ebrahimi, S. M. Masoudpanah, H. Amiri, M. Yousefzadeh, Magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles obtained by SHS and sol-gel autocombustion techniques, Ceramics International, Vol 40, pp.6713-6718, 2014.
- [10] J. Kwon, J.-H. Kim, S.-H. Kang, C.-J. Choi, J.A. Rajesh, K.-S. Ahn, Facile hydrothermal synthesis of cubic spinel AB_2O_4 type MnFe_2O_4 nanocrystallites
- [2] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 324, pp. 903-915, 2012.
- [3] J.-H. Lee, J.-t. Jang, J.-s. Choi, S.H. Moon, S.-h. Noh, J.-w. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K.I. Park, J. Cheon, Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction, Nat Nano, Vol 6, pp. 418-422, 2011.
- [4] N. Venkatesha, S. M. Pudakalakatti, Y. Qurishi, H. S. Atreya, C. Srivastava, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ core-shell nanoparticles as a potential contrast agent for magnetic resonance imaging, RSC Advances, Vol 5, pp.97807-97815, 2015.
- [5] M. M. Cruz, L.P. Ferreira, J. Ramos, S. G. Mendo, A. F. Alves, M. Godinho, M. D. Carvalho, Enhanced magnetic hyperthermia of CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, Vol 703, pp.370-380, 2017.
- [6] R. Chen, M. G. Christiansen, P. Anikeeva, Maximizing Hysteretic Losses in Magnetic Ferrite Nanoparticles via Model-Driven Synthesis and Materials



- Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [16] N. A. Spaldin, Magnetic materials: fundamentals and applications, Cambridge University Press 2010.
- [17] H. M. Zaki, S. Al-Heniti, N. Al Shehri, New scheme for cation distribution and electrical characterization of nanocrystalline aluminum doped magnesium ferrite $MgAl_xFe_{2-x}O_4$, Physica B: Condensed Matter, Vol 436, pp.157-163, 2014.
- [18] S. M. Masoudpanah, M. Hasheminisari, A. Ghasemi, Magnetic properties and photocatalytic activity of $ZnFe_{2-x}La_xO_4$ nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion method, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol 80, pp.487-494, 2016.
- [19] P. Zinin, L. Tatsumi-Petrochilos, L. Bonal, T. Acosta, J. Hammer, S. Gilder, M. Fuller, Raman spectroscopy of titanomagnetites: Calibration of the intensity of Raman peaks as a sensitive indicator for their Ti content, American Mineralogist, Vol 96, pp.1537-1546, 2011.
- [20] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction and their electrochemical performance, Applied Surface Science, Vol 413, pp.83-91, 2017.
- [11] N. Aliyan, S. M. Mirkazemi, S. M. Masoudpanah, S. Akbari, The effect of post-calcination on cation distributions and magnetic properties of the coprecipitated $MgFe_2O_4$ nanoparticles, Applied Physics A, Vol 123, pp.446, 2017.
- [12] V. M. Khot, A. B. Salunkhe, N. D. Thorat, M. R. Phadatare, S. H. Pawar, Induction heating studies of combustion synthesized $MgFe_2O_4$ nanoparticles for hyperthermia applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 332, pp.48-51, 2013.
- [13] R. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallographica Section A, Vol 32, pp.751-767, 1976.
- [14] K. E. Sickafus, J.M. Wills, N. W. Grimes, Structure of Spinel, Journal of the American Ceramic Society, Vol 82, pp.3279-3292, 1999.
- [15] R. Valenzuela, Magnetic Ceramics,



to magnetic materials, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011.

- [21] S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, S. G. Stepin, H. Szymczak, C. E. Botez, Effect of the size factor on the magnetic properties of manganite $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$, *Physics of the Solid State*, Vol 50, pp.886-893, 2008.
- [22] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran, Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia, *Applied Physics Reviews*, Vol 2, pp.041302, 2015.
- [23] S.-h. Noh, W. Na, J.-t. Jang, J.-H. Lee, E.J. Lee, S.H. Moon, Y. Lim, J.-S. Shin, J. Cheon, Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis, *Nano Letters*, Vol 12, pp.3716-3721, 2012.