

## بررسی اثر دمای کلسینه بر خواص ساختاری و وابستگی دمایی مغناطش در نانوفریت کبالت -

### منگنز سنتز شده به روش سبز

بهنام عقل لی<sup>۱\*</sup>، حسن خندان فدافان<sup>۱</sup>، محمد باقر باقریه نجار<sup>۲</sup>

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

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

\*Email: Behnam.a9674@gmail.com

### چکیده

دمای کلسینه نقش مهمی در کنترل ساختار بلوری و وابستگی دمایی مغناطش نانوفریت‌های اسپینلی دارد. در این پژوهش، نانوفریت اسپینلی کبالت-منگنز با فرمول  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  به روش سنتز سبز و با استفاده از عصاره برگ اکالیپتوس تهیه و در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل فاز اسپینلی مکعبی را در تمامی نمونه‌ها تأیید کرده و نشان دادند که با افزایش دمای کلسینه، بلورینگی بهبود یافته و اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. ریخت‌شناسی نمونه کلسینه‌شده در دمای بهینه با استفاده از FESEM بررسی شد. همچنین وابستگی دمایی مغناطش نمونه بهینه از طریق اندازه‌گیری مغناطش برحسب دما (M-T) مطالعه و دمای گذار مغناطیسی تحلیل شد. نتایج نشان می‌دهد که دمای کلسینه نقش تعیین‌کننده‌ای در تکامل ساختار بلوری و وابستگی دمایی مغناطش نانوفریت کبالت-منگنز دارد.

**کلیدواژه‌ها:** نانوفریت اسپینلی، کبالت-منگنز، دمای کلسینه، پراش پرتو ایکس، وابستگی دمایی مغناطش، سنتز سبز

## Effect of calcination temperature on the structure and temperature dependence of magnetization in green-synthesized Co-Mn nanoferrite

Behnam, Aghali<sup>۱\*</sup>; Hassan, Khandan Fadafan<sup>۱</sup>; Mohammad Bagher Bagherieh-Najjar<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

<sup>۲</sup> Department of Biology, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

\*Email: Behnam.a9674@gmail.com

### Abstract

Calcination temperature plays a key role in controlling the crystalline structure and temperature dependence of magnetization in spinel ferrite nanoparticles. In this study,  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles were synthesized via a green route using eucalyptus leaf extract and calcined at 700, 800, 900, and 1000 °C. X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of a single-phase cubic spinel structure and revealed improved crystallinity with increasing calcination temperature. The morphology of the sample calcined at the optimum temperature was examined by FESEM. The temperature dependence of magnetization of the optimized sample was investigated through magnetization versus temperature (M-T) measurements, and the magnetic transition temperature was analyzed. The results highlight the decisive role of calcination temperature in the structural evolution and temperature-dependent magnetization of Co-Mn spinel ferrite nanoparticles.

**Keywords:** Spinel ferrite nanoparticles; Co-Mn ferrite; Calcination temperature; X-ray diffraction; Green synthesis; Temperature dependence of magnetization

## ۱- مقدمه

نانوذرات مغناطیسی در دهه‌های اخیر به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود، به یکی از حوزه‌های فعال و میان‌رشته‌ای در علم و فناوری تبدیل شده‌اند. این مواد کاربردهای گسترده‌ای در فیزیک حالت جامد، شیمی مواد، مهندسی، زیست‌پزشکی و فناوری‌های نوین دارند. در این میان، نانوفریت‌های اسپینلی به دلیل پایداری شیمیایی بالا، مقاومت الکتریکی مناسب و قابلیت تنظیم خواص مغناطیسی، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱]. هرچند ممکن است برخی از پارامترهای مغناطیسی فریت‌ها بهینه نباشد، ولی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله پایداری و دمای کوری بالا، فراوانی و قیمت مقرون به صرفه آنها، کاربرد گسترده‌ای در صنعت، تکنولوژی و پزشکی دارند [۲-۴].

فریت‌های اسپینلی به طور کلی با فرمول شیمیایی  $MFe_2O_4$  شناخته می‌شوند که در آن  $M$  یک کاتیون دوظرفیتی نظیر منگنز یا کبالت است. ساختار بلوری این مواد شامل جایگاه‌های چهاروجهی (A) و هشت‌وجهی (B) بوده و خواص مغناطیسی آن‌ها عمدتاً توسط برهم‌کنش‌های فوق‌تبادلی بین یون‌های فلزی در این جایگاه‌ها کنترل می‌شود. در مقیاس نانو، کاهش اندازه بلورک‌ها، افزایش نسبت سطح به حجم و تغییر احتمالی در توزیع کاتیونی می‌تواند منجر به بروز رفتارهای مغناطیسی متفاوت نسبت به نمونه‌های توده‌ای شود.

در میان پارامترهای موثر بر سنتز نانوفریت‌ها، دمای کلسینه نقش اساسی در تکامل ساختار بلوری ایفا می‌کند. افزایش دمای کلسینه معمولاً موجب بهبود بلورینگی، کاهش نقص‌های شبکه‌ای و رشد بلورک‌ها می‌شود که این عوامل مستقیماً بر خواص فیزیکی و به‌ویژه خواص مغناطیسی تأثیر می‌گذارند. از این‌رو، بررسی سیستماتیک اثر دمای کلسینه بر ساختار بلوری و خواص وابسته به دما در نانوفریت‌های اسپینلی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۵].

از سوی دیگر، روش‌های سنتز سبز به‌عنوان رویکردی سازگار با محیط زیست، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶]. استفاده از عصاره‌های گیاهی در فرآیند سنتز نانومواد می‌تواند ضمن کاهش مصرف مواد شیمیایی مضر، به کنترل بهتر اندازه ذرات و پایداری آن‌ها کمک کند.

در این پژوهش، نانوفریت اسپینلی کبالت-منگنز با فرمول شیمیایی  $Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$  به روش سنتز سبز و با استفاده از عصاره برگ اکالیپتوس تهیه شده است. اثر دمای کلسینه در بازه ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ °C بر ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی شده و ریخت‌شناسی و وابستگی دمایی مغناطش نمونه کلسینه‌شده در دمای بهینه به‌عنوان نماینده مورد مطالعه قرار گرفته است. هدف این تحقیق، تبیین نقش دمای کلسینه در تکامل ساختار بلوری و نظم مغناطیسی وابسته به دما در این نانوفریت‌ها است.

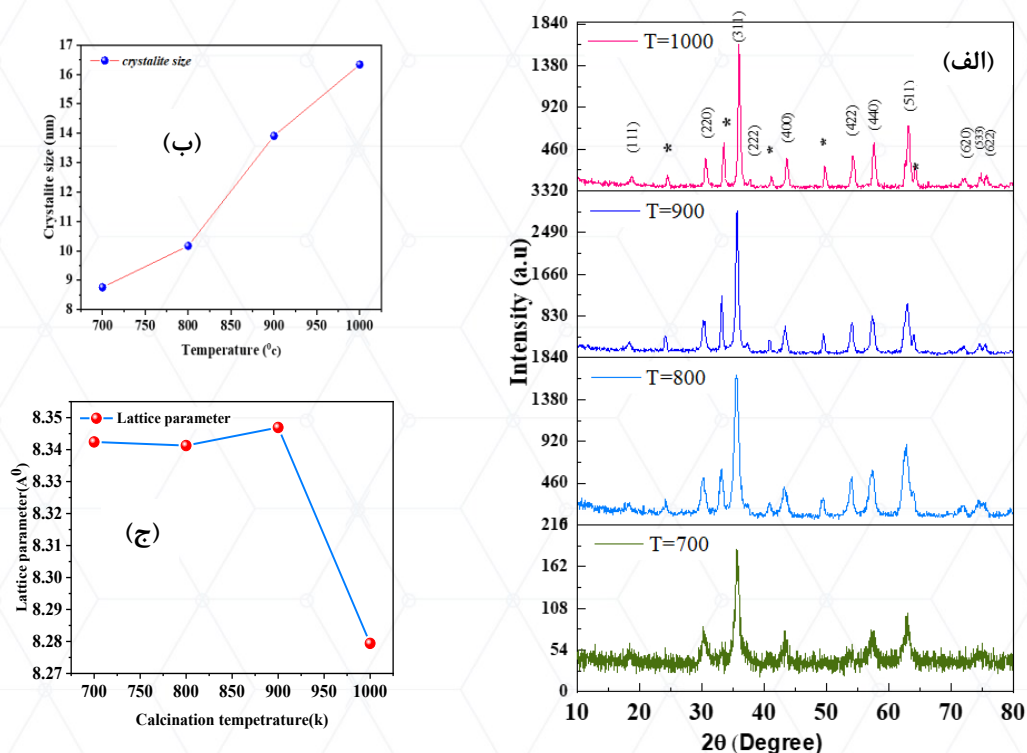
## ۲- مواد و روش‌ها

نانوفریت اسپینلی کبالت-منگنز به روش سنتز سبز و با استفاده از عصاره برگ اکالیپتوس تهیه شد. جزئیات فرآیند سنتز مطابق روش‌های گزارش‌شده در مطالعات پیشین است [۶، ۷]، با این تفاوت که در پژوهش حاضر، رسوب حاصل پس از شست‌وشو و خشک‌کردن، به‌منظور بررسی اثر دمای کلسینه بر خواص ساختاری، در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C و به مدت زمان مشخص کلسینه شد.

بررسی ساختار بلوری نمونه‌های پودری با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. الگوهای XRD توسط دستگاه پراش سنج EQUINOX 3000 (INEL, France) با آند مس و طول موج  $1/5406 \text{ nm}$  در زوایای بین ۱۰ تا ۹۰ درجه با گام معمول ۰/۰۵ درجه (۲θ) در دمای اتاق استفاده شد. مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه بهینه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین وابستگی دمایی مغناطش نمونه بهینه از طریق اندازه‌گیری مغناطش برحسب دما (M-T) با استفاده از ترازیو فارادی در حضور میدان مغناطیسی خارجی ۰/۱۲ تسلا اندازه‌گیری شد و دمای گذار مغناطیسی به‌عنوان شاخصی از نظم مغناطیسی سیستم تعیین گردید.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱- الف الگوهای XRD نانوفریت‌های اسپینلی کبالت-منگنز کلسینه شده در دماهای مختلف (۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C) را نشان می‌دهد. این الگوها تشکیل فاز اسپینلی مکعبی را در تمامی نمونه‌ها تأیید می‌کنند که با قله‌های مشخص متناظر با صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مطابقت دارند. این قله‌ها نشان‌دهنده تطابق کامل الگوهای تجربی با ساختار استاندارد اسپینلی است. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که یک فاز ثانویه  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (هماتیت) با شدت کمتر در برخی الگوها ظاهر می‌شود که در گزارش‌های قبلی نیز مشاهده شده است [۸]. همچنین از این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کلسینه، شدت قله‌های پراش افزایش می‌یابد و پهنای نیمه‌حداکثر آن‌ها کاهش پیدا می‌کند. این رفتار نشان‌دهنده بهبود بلورینگی و کاهش کرنش شبکه‌ای در دماهای بالاتر است. این تغییرات می‌تواند ناشی از افزایش تحرک اتم‌ها و امکان قرارگیری بهتر آن‌ها در موقعیت‌های تعادلی شبکه بلوری در دماهای بالاتر باشد.



شکل ۱: الف) الگوهای XRD نانوفریت کبالت-منگنز در دماهای ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C کلسینه شده است. وابستگی اندازه بلورک (ب) و پارامتر شبکه (ج) به دمای کلسینه نانوذرات.

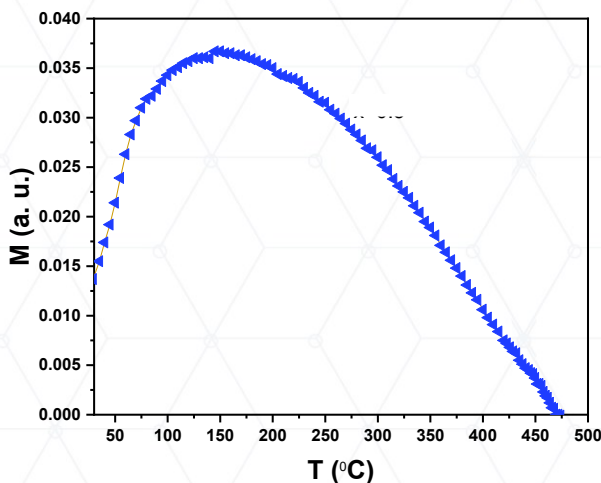
شکل ۱- ب) وابستگی اندازه بلورک به دمای کلسینه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اندازه بلورک‌ها به طور یکنواخت با افزایش دما از ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C افزایش می‌یابد. این روند را می‌توان به فرآیند هم‌جوشی بلورک‌ها و کاهش انرژی مرزخانه‌ها در دماهای بالاتر نسبت داد. در دمای ۷۰۰°C، اندازه بلورک‌ها کوچک‌تر است، که نشان‌دهنده رشد ناقص بلورها و وجود نقص‌های ساختاری بیشتر است. در مقابل، در دمای ۱۰۰۰°C، اندازه بلورک‌ها به اندازه بزرگ‌تر و پایدارتری می‌رسند. شکل ۱- ج) تغییرات پارامتر شبکه برحسب دمای کلسینه را نشان می‌دهد. پارامتر شبکه در دماهای ۷۰۰ تا ۹۰۰°C تغییرات جزئی داشته و در ۹۰۰°C به مقدار بیشینه خود می‌رسد. با افزایش دما تا ۱۰۰۰°C، کاهش در پارامتر شبکه مشاهده می‌شود.



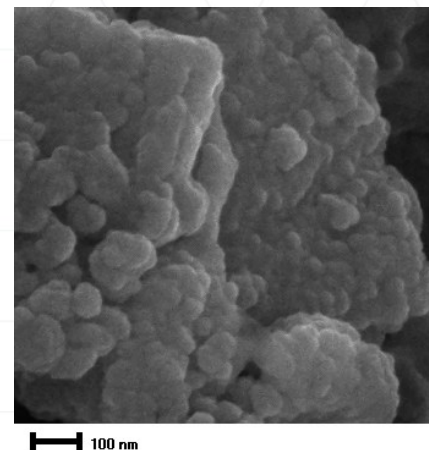
این کاهش می‌تواند به بازآرایی کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی و همچنین کاهش تنش‌های درون‌شبکه‌ای نسبت داده شود [۹].

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه کلسینه شده در دمای بهینه ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) را نشان می‌دهد. در این تصویر، نانوذراتی با شکل‌های کروی و مکعبی مشاهده می‌شوند که به دلیل فرآیند کلسینه شدن به هم چسبیده و خوشه‌های بزرگتری تشکیل داده‌اند. این مشاهده نشان‌دهنده یکنواختی نسبی در رشد بلورها و اثرات دما بر ترکیب و اندازه نانوذرات است.

شکل ۳ مغناطش نمونه سنتز شده در دمای کلسینه بهینه را به صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. منحنی مغناطش نشان‌دهنده یک پیک مشخص با افزایش دما است که پس از آن کاهش شدیدی در مغناطش مشاهده می‌شود. این رفتار می‌تواند ناشی از اثرات گرمایی و پدیده چرخش اسپینی باشد. دمای کوری برای این نمونه تقریباً  $470^{\circ}\text{C}$  استخراج شده است که با نتایج گزارش شده در مطالعات پیشین همخوانی دارد [۶].



شکل ۳: وابستگی دمایی مغناطش نانوذرات فریت منگنز-کبالت کلسینه شده در دمای بهینه.



شکل ۲: تصویر FESEM نانوذرات فریت منگنز-کبالت کلسینه شده در دمای بهینه.

به‌طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که دمای کلسینه نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل ساختار بلوری، ریخت‌شناسی و مغناطش وابسته به دما در نانوفریت اسپینلی  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  سنتز شده به روش سبز دارد. بهبود تدریجی بلورینگی، رشد بلورها و تغییرات پارامتر شبکه با افزایش دما، تکامل ساختاری سیستم به سمت حالت تعادلی‌تر را نشان می‌دهند. این تکامل ساختاری مستقیماً بر نظم مغناطیسی تأثیر گذاشته و در رفتار وابسته به دمای مغناطش ( $M-T$ ) و دمای گذار مشاهده شده، تبلور می‌یابد. بنابراین، انتخاب دمای کلسینه می‌تواند به‌عنوان یک ابزار مؤثر و قابل کنترل برای مهندسی خواص ساختاری و مغناطیسی این دسته از نانومواد در راستای کاربردهای هدفمند، مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر دمای کلسینه ( $700-1000^{\circ}\text{C}$ ) بر ساختار و خواص نانوفریت  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  سنتز شده به روش سبز بررسی شد. آنالیز XRD تشکیل فاز اسپینلی مکعبی و بهبود بلورینگی و رشد اندازه بلورها با افزایش دمای کلسینگی را نشان داد. تصاویر FESEM نمونه بهینه (دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ) توزیع همگن ذرات را تأیید کرد. همچنین، منحنی  $M-T$  یک

گذار مغناطیسی مشخص در حدود  $470^{\circ}\text{C}$  را آشکار ساخت که نشان‌دهنده تأثیر مستقیم تکامل ساختاری ناشی از کلسینه‌شدن بر نظم مغناطیسی است. به طور خلاصه، دمای کلسینه به عنوان یک پارامتر کلیدی، امکان تنظیم هدفمند ساختار و پاسخ مغناطیسی این نانوماده را فراهم می‌کند. این یافته‌ها گامی مؤثر در جهت بهینه‌سازی نانوفریتهای سنتز سبز برای کاربردهای مغناطیسی و الکترونیکی آینده محسوب می‌شود.

## ۵- مراجع

1. Leslie-Pelecky, D.L. and R.D. Rieke, *Magnetic properties of nanostructured materials*. Chemistry of materials, 1996. **8**(8): p. 1770-1783.
2. Ahamed, M., et al., *Comparative cytotoxic response of nickel ferrite nanoparticles in human liver HepG2 and breast MFC-7 cancer cells*. Chemosphere, 2015. **135**: p. 278-288.
3. Kefeni, K.K., T.A. Msagati, and B.B. Mamba, *Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device*. Materials Science and Engineering: B, 2017. **215**: p. 37-55.
4. Harris, V.G., *Magnetism in Ancient Societies to the Present: Circa 1400 BCE to 2020 CE*. Modern Ferrites: Emerging Technologies and Applications, 2022. **2**: p. 1-29.
5. Carter, C.B. and M.G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*. Vol. 716. 2007: Springer.
6. Aghalli, B., H.K. Fadafan, and M. Bagherieh-Najjar, *Eucalyptus extract-assisted green synthesis of Mn-Ni-Co nanoferrites: enhanced magnetic and optical properties for advanced applications*. Materials Science and Engineering: B, 2026. **323**: p. 118687.
7. Aghalli, B., H.K. Fadafan, and M.B. Najjar, *Characterization of Co-doped Ni-Mn spinel nanoferrites: A Multi-faceted evaluation of structural, optical, elastic, and magnetic properties*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2025. **165**: p. 116112.
8. Apesteguy, J.C., P.G. Bercoff, and S.E. Jacobo, *Preparation of magnetic and conductive Ni-Gd ferrite-polyaniline composite*. Physica B: Condensed Matter, 2007. **398**(2): p. 200-203.
9. Raghavender, A., et al., *Effect of grain size on the Néel temperature of nanocrystalline nickel ferrite*. Materials letters, 2010. **64**(10): p. 1144-1146.