

بررسی ساختار و خواص اپتیکی نانوکامپوزیت $\text{PVA}/\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

قدسیه شهروزی^{۱*}، مریم ابارشی^۲

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

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

*Email: gh.shahruzi@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات فریت مختلط $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (MCZF) به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز و سپس در زمینه پلی‌وینیل الکل (PVA) با درصدهای وزنی ۲، ۴، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد به روش ریخته‌گری محلول بارگذاری شدند. تأثیر غلظت نانوذرات بر ساختار بلوری و خواص نوری نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) بررسی شد. نتایج XRD، تشکیل فاز اسپینلی خالص با گروه فضایی Fd-3m و پایداری آن پس از ترکیب با پلیمر را تأیید کرد، هرچند کاهش اندازه بلورک‌ها از ۲۵/۷ به ۱۹/۴ نانومتر و ایجاد کرنش شبکه‌ای ناشی از برهم‌کنش‌های فصل مشترک بین نانوذرات و گروه‌های هیدروکسیل PVA مشاهده شد. بررسی‌های نوری نشان داد که گاف انرژی نوری از ۵/۳ eV برای PVA خالص به ۳/۱ eV برای نمونه حاوی ۲۰٪ وزنی MCZF کاهش می‌یابد که به ایجاد سطوح انرژی میانی ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی و غلبه تدریجی ماهیت نیمه‌رسانایی نانوذرات نسبت داده می‌شود. این نتایج، قابلیت تنظیم‌پذیری خواص اپتیکی نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF از طریق کنترل غلظت نانوذرات را تأیید کرده و پتانسیل بالای این مواد را برای کاربرد در ادوات اپتوالکترونیکی، حسگرهای نوری و محافظ‌های فرابنفش آشکار می‌سازد.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت فریت/PVA، نانوفریت منگنز-کبالت-روی، UV-Vis، انرژی شکاف نوری، XRD، ریخته‌گری محلول.

Structural and Optical Properties of $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ Nanocomposites

Ghodsieh, Shahruzi^{* 1}; Maryam, Abareshi²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran, Iran

*Email: gh.shahruzi@gmail.com

Abstract

In this study, $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (MCZF) mixed ferrite nanoparticles were synthesized via chemical co-precipitation method and subsequently incorporated into a polyvinyl alcohol (PVA) matrix at different weight percentages (2, 4, 8, 10, and 20 wt%) using solution casting technique. The effect of nanoparticle concentration on the crystalline structure and optical properties of the nanocomposites was systematically investigated using X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectroscopy. XRD results confirmed the formation of a pure spinel phase with Fd-3m space group and its stability after incorporation into the polymer matrix; however, a decrease in crystallite size from 25.7 to 19.4 nm and induced lattice strain were observed due to interfacial interactions between nanoparticles and PVA hydroxyl groups. Optical analysis revealed that the optical bandgap decreased from 5.3 eV for pure PVA to 3.1 eV for the sample containing 20 wt% MCZF, which is attributed to the formation of intermediate energy levels resulting from surface interactions and the gradual dominance of the semiconducting nature of the nanoparticles. These findings confirm the tunability of optical properties in PVA/MCZF nanocomposites through control of nanoparticle concentration and demonstrate the high potential of these materials for applications in optoelectronic devices, optical sensors, and UV shielding.

Keywords: Ferrite/PVA nanocomposite, Mn-Co-Zn nanoferrite, UV-Vis, Optical band gap, XRD, Solution casting.

۱- مقدمه

نانومواد فرومغناطیسی، به‌ویژه فریت‌های اسپینلی با فرمول کلی MFe_2O_4 (که در آن M یک کاتیون دوظرفیتی نظیر Mn یا Co یا Zn است)، به دلیل ساختار بلوری پایدار، خواص مغناطیسی قابل تنظیم و پاسخ اپتیکی وابسته به ترکیب شیمیایی، جایگاه ویژه‌ای در فیزیک حالت جامد و مهندسی مواد پیدا کرده‌اند. در میان فریت‌های مختلط، سیستم‌های منگنز-کبالت-روی به دلیل هم‌افزایی خواص یون‌های تشکیل‌دهنده، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. یون Zn^{2+} با ترجیح جای‌گیری در جایگاه‌های چهاروجهی موجب کاهش برهم‌کنش‌های مغناطیسی $A-B$ و تغییر ساختار باندی می‌شود، در حالی که حضور یون‌های Mn^{2+} و Co^{2+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی می‌تواند منجر به افزایش ناهمسانگردی، ایجاد ترازهای انرژی موضعی و اصلاح پاسخ نوری گردد. این انعطاف‌پذیری کاتیونی، فریت‌های چندجزئی را به گزینه‌ای مناسب برای طراحی مواد با خواص قابل تنظیم تبدیل کرده است [۱، ۲].

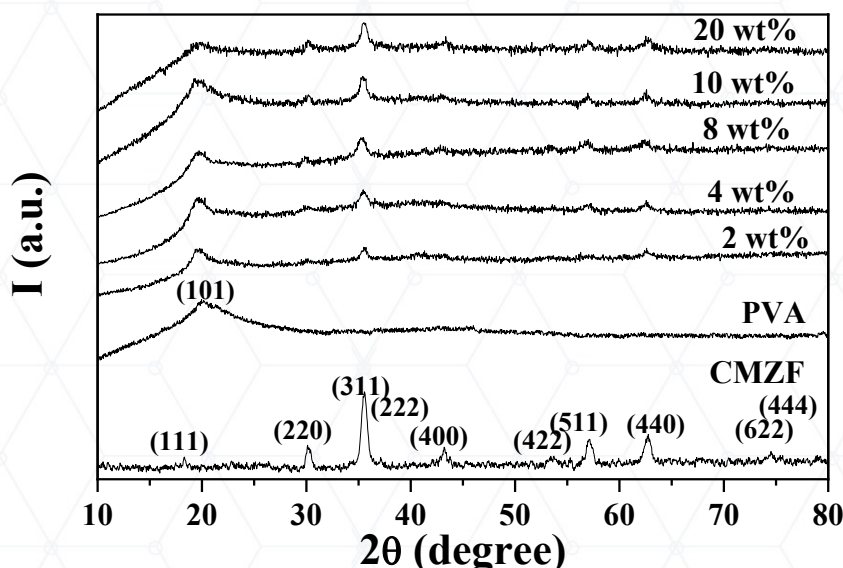
کاهش ابعاد ذرات به مقیاس نانو، اثرات کوانتومی و سطحی را به‌طور چشمگیری تقویت می‌کند که از جمله پیامدهای آن می‌توان به تغییر در پهنای گاف انرژی نوری، افزایش چگالی حالت‌های نقص، و بروز کرنش شبکه‌ای اشاره کرد [۳، ۴]. با این حال، استفاده مستقیم از نانوذرات فریتی با چالش‌هایی نظیر تجمع ذرات، ناپایداری ساختاری و افت یکنواختی خواص همراه است. یکی از راهکارهای مؤثر برای غلبه بر این محدودیت‌ها، پراکنده‌سازی نانوذرات در یک ماتریس پلیمری مناسب و تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمری-سرامیکی است. در این میان، پلی‌وینیل الکل (PVA) به دلیل شفافیت نوری بالا، قابلیت فیلم‌سازی مناسب، زیست‌سازگاری و وجود گروه‌های هیدروکسیل فعال که امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی با سطوح اکسیدی نانوذرات را فراهم می‌کنند، به‌عنوان یکی از ماتریس‌های پلیمری پرکاربرد در نانوکامپوزیت‌های فریتی شناخته می‌شود [۵]. برهم‌کنش‌های فصل مشترک میان نانوذرات فریت و زنجیره‌های پلیمری PVA می‌توانند منجر به تغییر در پارامترهای بلوری، اصلاح کرنش شبکه‌ای و ایجاد حالت‌های انرژی جدید در ناحیه گاف شوند؛ پدیده‌ای که به‌طور مستقیم در رفتار اپتیکی نانوکامپوزیت‌ها منعکس می‌شود. از این رو، مطالعه همزمان ساختار بلوری و خواص نوری چنین سامانه‌هایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش، نانوذرات فریت مختلط $(MCZF) Mn_{0.25}Co_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شده و سپس با درصدهای وزنی مختلف در ماتریس PVA به روش ریخته‌گری محلول بارگذاری شدند. هدف اصلی این مطالعه، بررسی تأثیر تشکیل نانوکامپوزیت و تغییر غلظت نانوذرات بر ویژگی‌های ساختاری (پراش پرتو ایکس) و اپتیکی (طیف‌سنجی UV-Vis) نمونه‌ها و تحلیل نقش نانوذرات پرکننده در تنظیم گاف انرژی نوری است. نتایج این تحقیق می‌تواند مبنای مناسبی برای طراحی نانوکامپوزیت‌های فریتی با خواص نوری قابل کنترل فراهم سازد.

۲- مواد و روش‌ها

به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌های $(PVA/MCZF) PVA/Mn_{0.25}Co_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ، ابتدا سنتز نانوذرات فریت مختلط به روش هم‌رسوبی شیمیایی انجام شد. نحوه سنتز نانوذرات در گزارش‌های قبلی ارائه شده است [۶، ۷]. نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF به روش ریخته‌گری محلول تهیه شدند [۷]. برای تعیین و شناسایی فازهای بلورین و ساختار بلوری نانوذرات، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. داده‌های پراش با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مدل PHILIPS PW1730 جمع‌آوری گردید. در این اندازه‌گیری‌ها از تابش $Cu-K\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ استفاده شد، سرعت اسکن و بازه زاویه‌ای 2θ به‌گونه‌ای انتخاب شد که اطلاعات ساختاری دقیق از نمونه استخراج شود. طیف‌های جذب نوری در ناحیه فرابنفش-مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دوپرتویی مدل Shimadzu UV-2550 ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای XRD مربوط به نانوفریت MCZF، پلیمر زمینه PVA و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با درصد وزنی‌های مختلف را نشان می‌دهد. قله‌های مشاهده شده در الگوی پراش نانوفریت به شاخص‌های میلری نسبت داده شدند که با کارت استاندارد ICCD شماره ۰۰-۰۰۱-۱۱۰۸ (مربوط به $ZnFe_2O_4$) مطابقت داشته و بیانگر تشکیل ساختار اسپینلی مکعبی با گروه فضایی $Fd-3m$ است. عدم مشاهده قله‌های اضافی مربوط به فازهایی نظیر هماتیت، خلوص فازی مناسب نمونه MCZF را تأیید می‌کند. الگوی XRD پلی‌وینیل الکل ماهیت نیمه‌بلورین آن را با پیک پهن در حدود $2\theta \approx 19.8^\circ$ نشان می‌دهد که با گزارش‌های قبلی سازگار است [۸، ۹]. در نمونه‌های PVA/MCZF، تمامی قله‌های شاخص فریت حفظ شده‌اند که نشان می‌دهد ساختار اسپینلی پس از ترکیب با پلیمر پایدار باقی مانده است. با این حال، افزایش پهناي قله‌ها و جابه‌جایی جزئی آن‌ها مشاهده می‌شود. افزایش FWHM را می‌توان به کاهش اندازه مؤثر بلورک‌ها و ایجاد کرنش شبکه‌ای ناشی از برهم‌کنش بین سطح نانوذرات و گروه‌های هیدروکسیل PVA نسبت داد؛ رفتاری که در نانوکامپوزیت‌های فریت/پلیمر نیز گزارش شده است [۹].



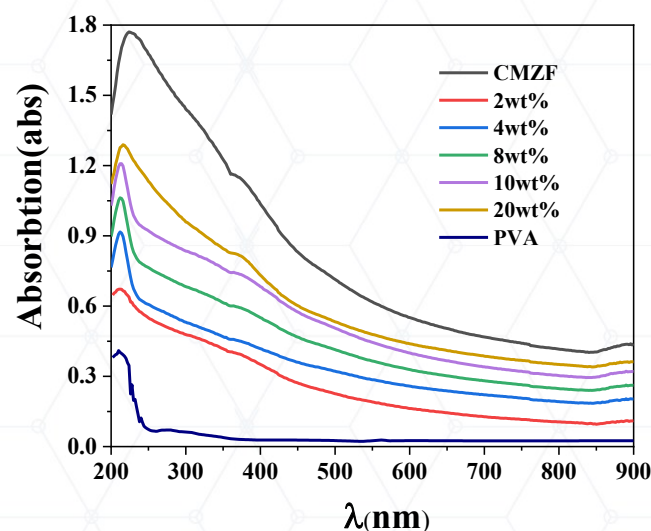
شکل ۱: الگوهای XRD نمونه‌های PVA خالص، نانوذرات فریت MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با ۲، ۴، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی فریت. قله‌های مشخصه فاز اسپینل (مطابق با کارت ICCD شماره ۰۰-۰۰۱-۱۱۰۸) و پیک پهن PVA در شکل نشان داده شده است.

اندازه متوسط بلورک‌های نانوذرات فریت با استفاده از رابطه دبای-شرر $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ تخمین زده شد که در آن $K=0.89$ و قله اصلی (۳۱۱) در نظر گرفته شد. همچنین λ طول موج تابش، β پهناي نیمه ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویه براگ است. با استفاده از این رابطه، اندازه متوسط بلورک‌ها برای نمونه‌های مختلف در جدول ۱ ارائه شده است. ثابت شبکه نیز با استفاده از روابط استاندارد شبکه مکعبی $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ و $2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda$ برحسب $\sin^2(\theta)$ محاسبه و مقادیر آن در جدول ۱ گزارش شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، اندازه بلورک‌ها برای نمونه MCZF خالص ۲۵/۷ nm است که با افزودن PVA تا ۴ درصد وزنی به ۱۹/۴ nm کاهش یافته و سپس با افزایش بیشتر PVA تا ۲۰ درصد، روند افزایشی ملایمی نشان می‌دهد. تغییرات جزئی در ثابت شبکه (a) نمونه‌ها می‌تواند ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی بین نانوذرات فریت و گروه‌های عاملی PVA باشد که منجر به ایجاد کرنش در شبکه بلوری می‌شود. این یافته‌ها با نتایج گزارش شده قبلی [۹] همخوانی دارد. در مجموع، نتایج شکل ۱ و جدول ۱ نشان می‌دهد که حضور PVA موجب محدود شدن رشد بلورک‌ها و ایجاد تنش شبکه‌ای شده، در حالی که ساختار اسپینلی مکعبی MCZF حفظ گردیده است.

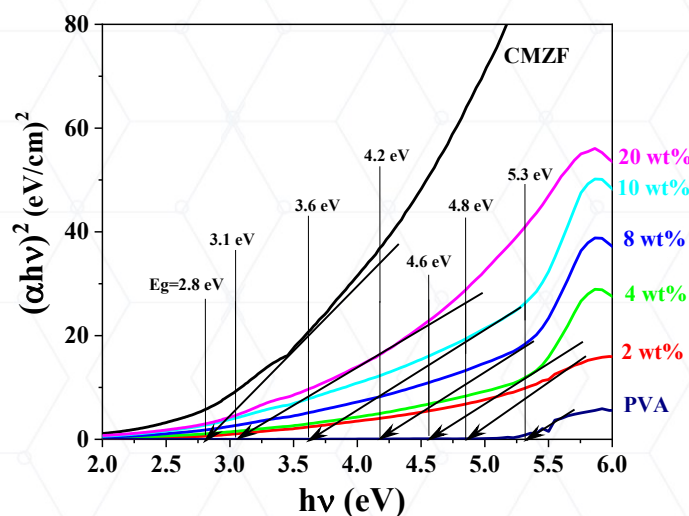
جدول ۱: اندازه متوسط بلورک (D) و ثابت شبکه (a) نمونه MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با درصدهای مختلف PVA به همراه مقادیر گاف انرژی نوری (E_g) نمونه‌ها.

نمونه	D (nm)	a (Å)	E_g (eV)
MCZF	25.7	8.321	2.8
PVA/MCZF-2%	25.4	8.347	4.8
PVA/MCZF-4%	19.4	8.327	4.6
PVA/MCZF-8%	19.7	8.438	4.2
PVA/MCZF-10%	22.1	8.322	3.6
PVA/MCZF-20%	22.8	8.299	3.1
PVA	-	-	5.3

خواص اپتیکی نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با استفاده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ طیف جذب نمونه‌های خالص و نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی نانوذرات MCZF در ماتریس PVA، میزان جذب در ناحیه فرابنفش-مرئی افزایش می‌یابد. این افزایش جذب را می‌توان به تشکیل سطوح انرژی میانی درون گاف نواری پلیمر در اثر برهم‌کنش نانوذرات با گروه‌های عاملی PVA نسبت داد. همچنین وجود ناخالصی‌ها و نقص‌های شبکه‌ای در ساختار MCZF می‌تواند به عنوان مراکز جذب عمل کرده و سبب افزایش جذب نور شوند. مطالعات پیشین نیز نشان داده‌اند که افزودن نانوذرات اکسید فلزی به ماتریس PVA منجر به افزایش چشمگیر جذب در ناحیه فرابنفش می‌شود [۱۰، ۱۱]. این ویژگی، نانوکامپوزیت‌های مذکور را برای کاربردهای محافظ‌کننده‌های UV مناسب می‌سازد. برای بررسی کمی گاف انرژی نوری نمونه‌ها، از روش مرسوم تائوک استفاده شد. در این روش، مقدار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای انتقال‌های مستقیم مجاز ترسیم می‌گردد. شکل ۳ نمودار تائوک مربوط به نمونه‌های MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد. مقادیر گاف انرژی نوری (E_g) از برون‌یابی بخش خطی منحنی‌ها بر روی محور انرژی ($h\nu$) در $(\alpha h\nu)^2=0$ به دست آمده و در جدول ۱ ارائه شده است.



شکل ۲: طیف جذب مرئی-فرابنفش (UV-Vis) نمونه‌های PVA خالص، نانوذرات MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با درصدهای وزنی مختلف (۲، ۴، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد)



شکل ۳: نمودار تائوک برای تعیین گاف انرژی نوری نمونه‌های PVA خالص، نانوذرات MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با درصد‌های وزنی مختلف (۲، ۴، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد).

داده‌های جدول ۱ برای گاف انرژی نشان می‌دهد که گاف انرژی نوری برای نمونه PVA خالص ۵/۳ الکترون‌ولت است که با مقادیر گزارش شده برای این پلیمر (معمولاً در محدوده ۴/۸ تا ۵/۸ الکترون‌ولت) همخوانی دارد [۱۰، ۱۲]. این مقدار با افزودن ۲٪ وزنی نانوذرات MCZF کاهش یافته و به ۴/۸ eV می‌رسد. این کاهش نشان‌دهنده تأثیر حضور نانوذرات در ایجاد سطوح انرژی میانی درون نوار ممنوعه PVA است. با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات تا ۴٪ و ۸٪ وزنی، گاف انرژی روند کاهشی تدریجی نشان داده و به ترتیب به ۴/۶ و ۴/۲ eV کاهش می‌یابد. این روند کاهشی با افزایش غلظت به ۱۰٪ و ۲۰٪ وزنی شتاب بیشتری گرفته و مقادیر گاف انرژی به ۳/۶ و ۳/۱ eV می‌رسند. رفتار مشاهده‌شده را می‌توان به عوامل زیر نسبت داد: الف) ایجاد سطوح انرژی میانی درون نوار ممنوعه PVA ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی بین نانوذرات و گروه‌های هیدروکسیل پلیمر، ب) افزایش بی‌نظمی ساختاری و ایجاد نقص‌های شبکه‌ای در فصل مشترک پلیمر-نانوذره که منجر به تشکیل حالت‌های موضعی در گاف انرژی می‌شود و پ) غلبه تدریجی ماهیت نیمه‌رسانایی نانوذرات MCZF با گاف انرژی پایین‌تر (۲/۸ eV) بر رفتار اپتیکی نانوکامپوزیت در غلظت‌های بالا [۹]. این رفتار با نتایج پژوهش‌های مشابه بر روی نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانوذرات فریت همخوانی دارد. تحقیقات نشان داده‌اند که افزودن نانوذرات اکسید فلزی به ماتریس PVA می‌تواند با ایجاد سطوح انرژی میانی، موجب کاهش گاف انرژی شود و این کاهش با افزایش غلظت نانوذرات تشدید می‌گردد [۱۱، ۱۳]. این قابلیت تنظیم گاف انرژی از طریق کنترل غلظت نانوذرات MCZF، نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF را برای کاربردهای متنوع در ادوات اپتیکی، سلول‌های خورشیدی و حسگرهای نوری مناسب می‌سازد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF سنتز شده و تأثیر غلظت نانوذرات فریت بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی بررسی گردید. نتایج XRD نشان داد که ساختار اسپینلی مکعبی نانوذرات پس از ترکیب با ماتریس پلیمری پایدار مانده، اما حضور PVA منجر به کاهش اندازه بلورک‌ها و ایجاد کرنش شبکه‌ای شده است. بررسی‌های UV-Vis نیز کاهش پیوسته گاف انرژی نوری از ۵/۳ eV برای PVA خالص به ۳/۱ eV برای نمونه حاوی ۲۰٪ وزنی MCZF را نشان داد که به ایجاد سطوح

انرژی میانی ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی نسبت داده می‌شود. این نتایج، قابلیت تنظیم خواص اپتیکی نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF را تأیید کرده و آن‌ها را برای کاربردهای متنوع در ادوات اپتوالکترونیکی و محافظ‌های نوری مناسب می‌سازد.

۵- مراجع

1. Smit, J. and H. Wijn, *Ferrites, Philips technical library*. Eindhoven, The Netherlands, 1959. **278**.
2. Rabi, B., et al., *Structural, optical and dielectric properties of nickel zinc spinel ferrites synthesized by co-precipitation method*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021. **32**(1): p. 932-943.
3. Gholizadeh, A. and S. Hosseini, *Structural and Magnetic Phase Transitions in Cu_{1-3x}Zn_{2x}MnxFe₂O₄ Ferrites*. Progress in Physics of Applied Materials, 2026. **6**(1): p. 1-13.
4. Kumar, N., N. Aggarwal, and A. Sharma, *Spinel and inverse spinel ferrites: theoretical and technological advances*. 2025.
5. Rabiea, E., A. Abouhaswa, and H. Abomostafa, *Structural, dielectric, and optical properties based on spinel ferrite (Mn_{0.5}Fe_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O₄) nanoparticles filler reinforced PVA for optoelectronic, laser CUT-OFF filters and energy storage devices*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2023. **57**(3): p. 035301.
6. 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.
7. Dehghan, F., H. Khandan Fadafan, and H. Mighani, *Effect of Nanoparticle Content on the Magnetic, Thermal, and Optical Properties of CoFe₂O₄/PVP Nanocomposites*. JOM, 2025. **77**(11): p. 8166-8176.
8. Lobo-Guerrero, A., *X-ray analysis and Rietveld refinement of polyvinyl alcohol*. Materials Letters, 2020. **265**: p. 127434.
9. Nasar, G., et al., *Magnesium ferrite/polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposites: fabrication and characterization*. Journal of Materials and Physical Sciences, 2020. **1**(2): p. 87-97.
10. Mohanapriya, M., et al., *Influence of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles on the structural, morphological, mechanical and dielectric properties of PVA/PPy blend nanocomposites*. Materials Today: Proceedings, 2016. **3**(6): p. 1864-1873.
11. Rashidi, S. and A. Ataie, *Structural and magnetic characteristics of PVA/CoFe₂O₄ nanocomposites prepared via mechanical alloying method*. Materials Research Bulletin, 2016. **80**: p. 321-328.
12. Mamand, D.M., et al., *Optoelectronic properties of dye doped polymer based on PVA: Structural and UV-vis studies*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2025. **10**(3): p. 100955.
13. Manikandan, A., et al., *Optical and magnetic properties of Mg-doped ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method*. Superlattices and Microstructures, 2013. **64**: p. 118-131.