

## اثر آرایش آلومینیوم بر خواص نانوذرات اکسید روی آلیبده با نیکل

امیر پورمقدم\*، مرتضی زرگرشوشتری، منصور فرید؛

دانشگاه شهید چمران اهواز، گروه فیزیک

پذیرش: ۹۵/۳/۲۰

دریافت: ۹۴/۳/۳۱

### چکیده

در این پژوهش، نانوذرات اکسید روی آلیبده با نیکل - آلومینیوم به روش مکانوشیمیایی تولید شدند. برای بررسی خواص ساختاری  $Zn_{0.99-x}Ni_{0.01}Al_xO$  و  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$  با  $x$  برابر ۰/۰۱ و ۰/۰۲ از الگوی پراش پرتو  $(XRD)$ ، ریخت‌شناسی ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، خواص اپتیکی از طیف‌سنج فرابنفش - مرئی (UV-vis) و طیف‌سنج فوتولومینسانس (PL) و خواص مغناطیسی از مغناطیس‌سنج نمونه‌ارتعاشی (VSM) استفاده شده است. بررسی خواص ساختاری نشان می‌دهد که آلومینیوم باعث کاهش پارامترهای شبکه اکسید روی آلیبده با نیکل و هم‌چنین باعث کاهش متوسط اندازه ذرات و بلورک‌های آن می‌شود. بررسی خواص اپتیکی نشان می‌دهد که آلومینیوم باعث افزایش گاف اپتیکی اکسید روی آلیبده با نیکل می‌شود. نتایج خواص مغناطیسی نشان می‌دهند که نانوذرات آلیبده با نیکل آلومینیوم از میدان صفر تا حدود  $2000 Oe$  از خود خاصیت فرومغناطیس نشان می‌دهند و این در حالی است که در میدان‌های بزرگ‌تر خاصیت پارامغناطیس دارند.

واژه‌گان کلیدی: اکسید روی، نیکل، آلومینیوم، مکانوشیمیایی، نانوذرات، آرایش

### مقدمه

اکسید روی یکی از پرکاربردترین نیم‌رساناهاست که برای هزاران سال برای کاربردهای مختلف مورد استفاده بوده است که تاکنون تولید سالانه آن بالغ بر ۱/۵ میلیون تن است. با این وجود، در دهه‌های اخیر یک روند رو به رشد در چاپ مقاله‌های علمی درباره اکسید روی دیده می‌شود که نشان دهنده توجه بیش‌تر به این ماده است. این نیم‌رسانا دارای خواص مطلوب بسیاری شامل شفافیت خوب، لومینسانس قوی در دمای اتاق، خاصیت فوتوکاتالیستی، و کاربردهایی از جمله در رنگ دانه‌های اپتیکی، محصولات آرایشی، جذب UV و مواد افزودنی در بسیاری از تولیدهای صنعتی است. ZnO با ساختار هگزاگونال نیم‌رسانایی با گاف نواری مستقیم در حدود  $3.37 eV$  در  $300$  کلوین و انرژی اکسایشی بزرگ حدود  $60 meV$  است [۱-۳]. بسیار متداول است که تغییر در خواص الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی یک نیم‌رسانای گاف پهن وقتی ناخالصی به آن اضافه می‌شود، بررسی می‌شود؛ آرایش اکسید روی با عناصر خاص روش مهمی است که عملکرد اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی آن را بهینه می‌کند و برای بسیاری از کاربردهای تجربی مهم

\* نویسنده مسئول: amir.r6874@gmail.com

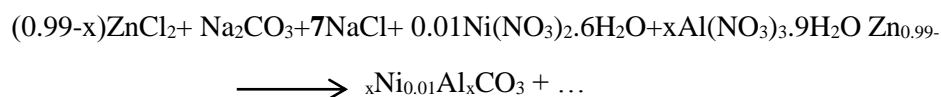
است. معمولاً اکسید روی با انواع مختلفی از یون‌های فلزی مانند Sc, Al و Ga به منظور بهبود خواص اپتیکی آرایش داده می‌شود؛ هم‌چنین اکسیدروی با یون‌های مغناطیسی مانند Ni, Co و Fe که تولید نیم‌رسانای مغناطیسی رقیق شده می‌کند، به منظور بهبود خواص مغناطیسی آرایش داده می‌شود [۴-۵]. امروزه، نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق شده به دلیل کاربردهای وسیع از جمله افزایش سرعت پردازش داده‌ها، کاهش انرژی الکتریکی، استفاده در وسایل اسپینترونیک مانند حافظه‌های غیرفرآر و کامپیوترهای کوانتومی توجه زیاد محققان را به خود جلب کرده‌اند [۶-۷]. به منظور تولید وسایل اپتوالکترونیک بر پایه اکسید روی، هر دو گونه n و p اکسید روی مورد نیاز است. برای به دست آوردن رسانایی خوب از نوع n، ساده‌تر است که ZnO با عناصر گروه سوم آرایش داده شود. آرایش اکسیدروی با آلومینیوم، رسانایی الکتریکی و شفافیت اپتیکی را در منطقه مرئی بهبود می‌بخشد که می‌تواند جایگزین خوبی برای اکسید قلع ایندیوم که گران‌تر است باشد. به علاوه اکسیدروی آلاییده با آلومینیوم می‌تواند به عنوان ماده ترموالکتریک در دمای بالا نیز مطرح باشد [۸].

در این پژوهش، نانوذرات اکسید روی آلاییده با نیکل - آلومینیوم به روش مکانوشیمیایی تولید شدند. روش مکانوشیمیایی شامل فعال‌سازی مکانیکی واکنش‌های جانیشینی حالت جامد در یک آسیای گلوله‌ای است که اخیراً در ابعاد گسترده‌ای برای تولید نانوذرات از آن استفاده می‌شود [۹-۲].

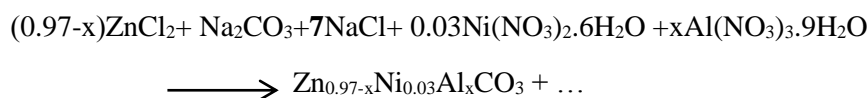
## مواد و روش‌ها

برای سنتز نانوذرات اکسید روی آلاییده با نیکل - آلومینیوم، ابتدا با بهینه‌سازی ماده  $Zn_{1-x}Ni_xO$  با x برابر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ نمونه‌های تک‌فاز  $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$  و  $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$  تهیه [۱۰] و سپس نمونه‌های  $Zn_{0.99-x}Ni_{0.01}Al_xO$  و  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$  با x برابر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۶ ساخته شدند. برای این منظور از پیش ماده‌های  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ،  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ،  $NaCl$ ،  $Na_2CO_3$ ،  $ZnCl_2$  با خلوص ۹۹/۹٪ استفاده شد. برای تولید نمونه‌ها مخلوط استوکیومتری پیش‌ماده‌ها با توجه به رابطه‌های ۱ و ۲ درون یک آسیای گلوله‌ای با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۱ ساعت آسیا شدند.

(۱)



(۲)

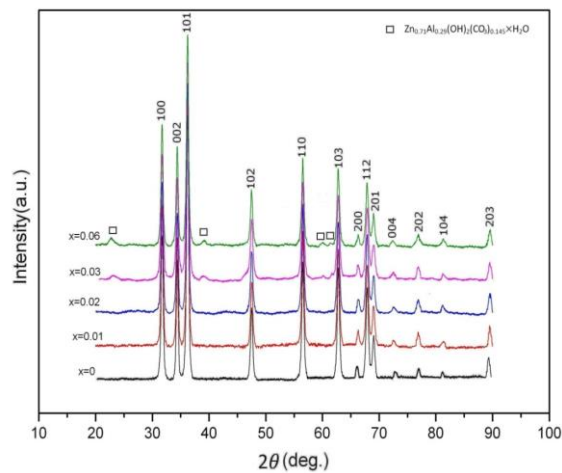


نسبت جرم گلوله‌ها به جرم پودر ۱۰ به ۱ انتخاب شد. برای تولید فاز خالص، نمونه‌ها در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تکلیس شدند. پس از تکلیس به منظور حذف NaCl، پودر حاصل از آسیا با آب یون‌زدایی شده چندین مرتبه

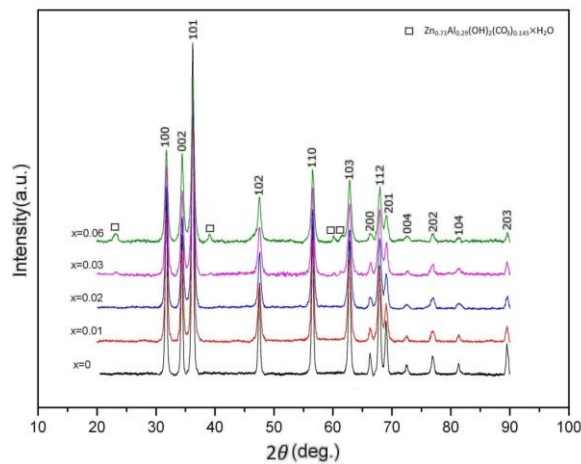
شست‌وشو داده شد. در نهایت، نمونه‌های خالص از خشک کردن پودرهای شست‌وشو داده شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آن به مدت چند ساعت به دست آمدند.

### نتایج و بحث

شکل ۱ و ۲ الگوهای XRD نمونه‌های  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$  و  $Zn_{0.99-x}Ni_{0.01}Al_xO$  با مقدار  $x$  برابر ۰، ۰،۰۱، ۰،۰۲، ۰،۰۳ و ۰،۰۶ را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که در هر دو نمونه  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$  و  $Zn_{0.9-x}Ni_{0.01}Al_xO$  برای  $x$ های ۰،۰۱ و ۰،۰۲ هیچ‌گونه فاز ناخالصی وارد نشده است که جانشینی آلومینیوم را به ساختار اکسید روی آلاییده با نیکل تأیید می‌کند. این الگوها با کارت JCPDS اکسید روی با شبکه هگزاگونال ورتسایت به شماره ۰۲۰۷-۰۱ مطابقت دارند. از  $x$  برابر ۰،۰۳ یک فاز ناخالصی وارد ساختار می‌شود که با افزایش مقدار آلیش، شدت قله‌های ظاهر شده نیز افزایش می‌یابد. با توجه به بررسی که در نرم‌افزار Xpert انجام شد، مشخص شد که فاز ناخالصی مربوط به  $Zn_{0.71}Al_{0.29}(OH)_2(CO_3)_{0.145} \times H_2O$  با شماره کارت استاندارد JCPDS ۰۴۸-۱۰۲۱ است؛



شکل ۱. الگوی XRD نمونه‌های  $Zn_{0.99-x}Ni_{0.01}Al_xO$



شکل ۲. الگوی XRD نمونه‌های  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$

به منظور بررسی دقیق‌تر اثر آرایش آلومینیوم بر خواص ساختاری نانوذرات آلاییده با نیکل، پارامترهای ساختار بلوری محاسبه شد که در جدول ۱ آورده شده‌اند. پارامترهای شبکه هگزاگونال ورتسایت و حجم یاخته یک به کمک شاخص‌های میلر (hkl) و قانون براگ از طریق رابطه‌های ۳ و ۴ محاسبه شدند [۳].

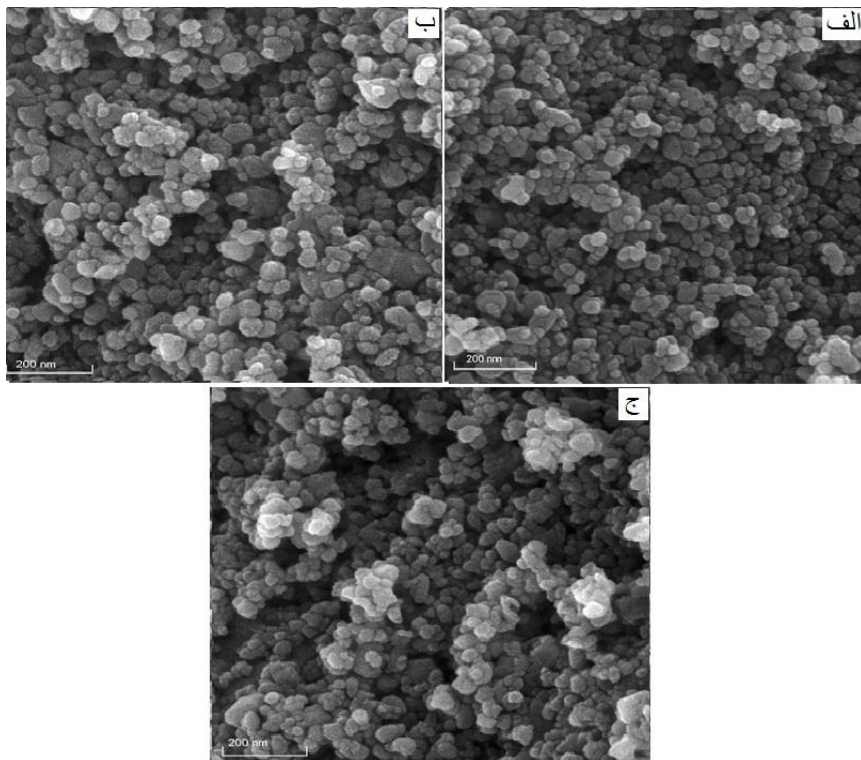
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (4)$$

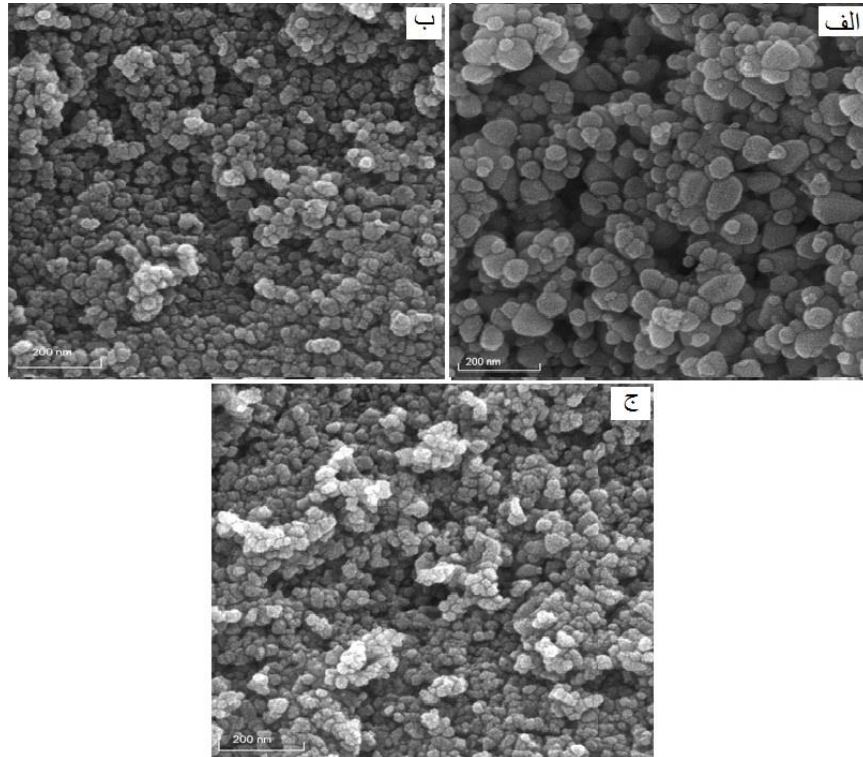
جدول ۱. پارامترهای شبکه اکسید روی آلاییده با نیکل - آلومینیوم.

$V_{\text{cell}}(\text{\AA}^3)$	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	نمونه
۴۷٫۸۷	۵٫۲۱۵	۳٫۲۵۶	$\text{Zn}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}$
۴۷٫۸۵	۵٫۲۱۵	۳٫۲۵۵	$\text{Zn}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}$
۴۷٫۸۴	۵٫۲۱۴	۳٫۲۵۵	$\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.01}\text{Al}_{0.02}\text{O}$
۴۷٫۸۳	۵٫۲۱۳	۳٫۲۵۵	$\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$
۴۷٫۸۲	۵٫۲۱۲	۳٫۲۵۵	$\text{Zn}_{0.96}\text{Ni}_{0.03}\text{Al}_{0.01}\text{O}$
۴۷٫۷۵	۵٫۲۰۷	۳٫۲۵۴	$\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}$

همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد در هر دو نمونه اکسید روی آلایش یافته با یک و سه درصد نیکل، با ورود آلومینیوم و جانشینی در شبکه به جای روی، پارامتر شبکه  $a$  تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرده است اما پارامتر  $c$  تا حدودی کاهش یافته است؛ اما کاهش حجم سلول واحد قابل ملاحظه است که این کاهش به نظر می‌رسد به دلیل شعاع یونی خیلی کوچک‌تر آلومینیوم در مقایسه با روی اتفاق افتاده است. این کاهش می‌تواند به دلیل شعاع یونی کوچک‌تر آلومینیوم ( $r=0.54 \text{\AA}$ ) در مقایسه با شعاع یونی روی ( $r=0.74 \text{\AA}$ ) اتفاق افتاده باشد [۱۱-۱۲]. به منظور بررسی ریخت‌شناسی و تعیین متوسط اندازه نانوذرات از تصویرهای SEM استفاده شده است. شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر SEM نمونه‌های  $\text{Zn}_{0.99-x}\text{Ni}_{0.01}\text{Al}_x\text{O}$  و  $\text{Zn}_{0.97-x}\text{Ni}_{0.03}\text{Al}_x\text{O}$  با  $x$ های ۰٫۰۱ و ۰٫۰۲ را نشان می‌دهند.



شکل ۳. تصویر SEM نمونه‌های  $Zn_{0.99-x}Ni_{0.01}Al_xO$  (الف)  $x=0$  (ب)  $x=0.1$  (ج)  $x=0.2$ .



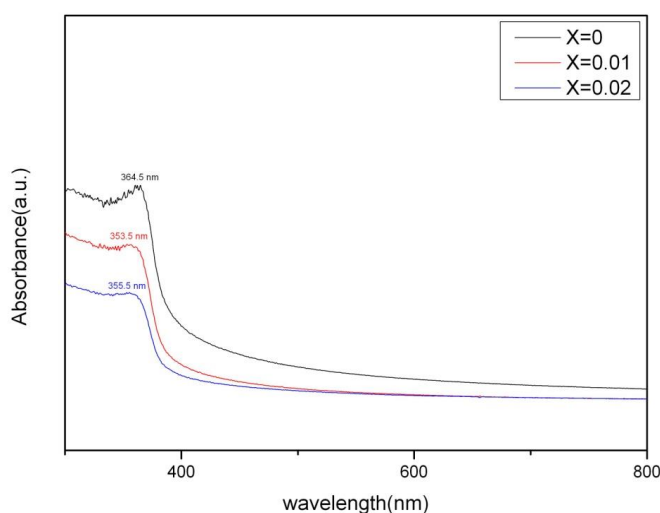
شکل ۴. تصویر SEM نمونه‌های  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$  (الف)  $x=0$  (ب)  $x=0.1$  (ج)  $x=0.2$ .

به کمک تصویرهای بالا، متوسط اندازه نانوذرات اندازه‌گیری شده (با خطای اندازه‌گیری  $\pm 3\text{nm}$ ) و همچنین متوسط اندازه بلورک‌ها به کمک رابطه شرر محاسبه شد و در جدول ۲ تنظیم شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند متوسط اندازه ذرات و بلورک‌های اکسید روی آلیایده با نیکل با ورود آلومینیوم کاهش یافته است.

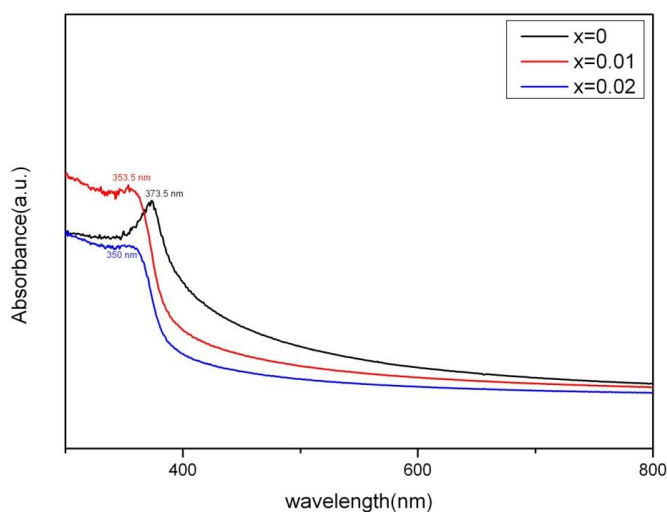
جدول ۲. متوسط اندازه ذرات و بلورک‌های نمونه‌های اکسید روی آلیایده با نیکل - آلومینیوم.

نمونه	متوسط اندازه ذرات (nm)	متوسط اندازه بلورک‌ها (nm)
$\text{Zn}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}$	۳۲	۱۹
$\text{Zn}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}$	۳۳	۱۷
$\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.01}\text{Al}_{0.02}\text{O}$	۲۹	۱۵
$\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$	۴۴	۲۱
$\text{Zn}_{0.96}\text{Ni}_{0.03}\text{Al}_{0.01}\text{O}$	۲۵	۱۵
$\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}$	۲۲	۱۶

به منظور بررسی اثر آلیایش آلومینیوم بر گاف اپتیکی نانوذرات اکسید روی آلیایده با نیکل، طیف UV نمونه‌ها گرفته شد که در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شوند. طیف جذبی UV نمونه‌ها نشان می‌دهد که با ورود آلومینیوم، طول موج جذب نسبت به نمونه‌های اکسید روی آلیایده با نیکل به سمت طول موج‌های کمتر انتقال پیدا کرده است که می‌تواند به دلیل افزایش گاف پتیکی نمونه‌ها اتفاق افتاده باشد.



شکل ۵. طیف جذبی UV نمونه‌های  $\text{Zn}_{0.99-x}\text{Ni}_{0.01}\text{Al}_x\text{O}$

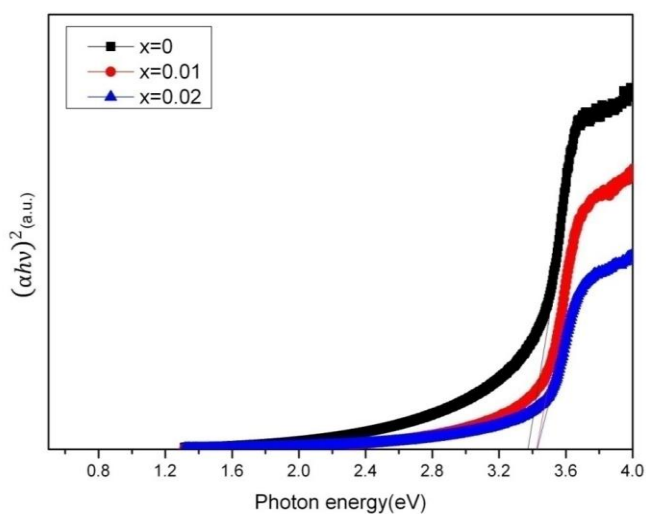


شکل ۶. طیف جذبی UV نمونه‌های  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$

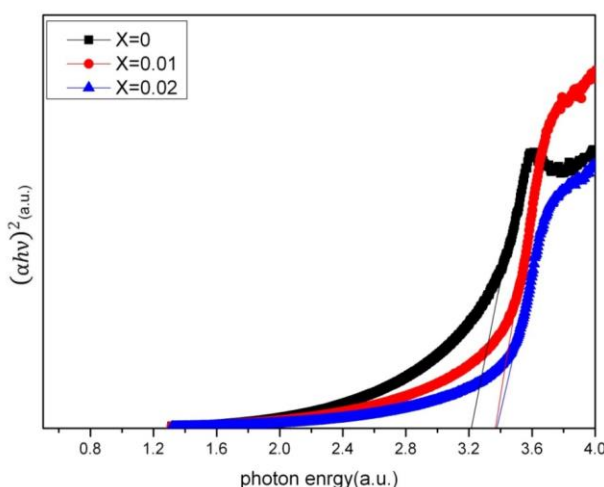
برای تعیین گاف اپتیکی نمونه‌ها از داده‌های طیف UV و رابطه ۵ استفاده شد [۱۴-۱۳]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

که در آن  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی،  $\alpha$  ضریب جذب اپتیکی که معمولاً محور عمودی طیف UV در نظر گرفته می‌شود،  $A$  ضریب ثابت و  $E_g$  گاف اپتیکی می‌باشد. برای به دست آوردن گاف اپتیکی، نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  را بر حسب  $h\nu$  رسم کرده و محل برخورد برازش شده داده‌های قسمت خطی نمودار با محور افقی، مقدار گاف را می‌دهد. برای نمونه‌های آلیاژ نیکل-آلومینیوم نمودار فوق رسم شده است که در شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شوند.



شکل ۷. نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  نمونه‌های  $Zn_{0.99-x}Ni_{0.01}Al_x$



شکل ۸. نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  نمونه‌های  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_x$

مقادیر گاف‌های اپتیکی به دست آمده (با خطای اندازه‌گیری  $\pm 0.3$  eV) از طریق نمودارهای بالا در جدول ۳ تنظیم شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که با ورود آلومینیوم گاف اپتیکی نمونه‌های اکسید روی آلاییده با نیکل افزایش یافته است. افزایش گاف اپتیکی را می‌توان به اثر بورشتین - ماس<sup>۱</sup> نسبت داد. طبق این اثر، با افزایش غلظت حامل‌ها در نیم‌رساناها، گذارهای کم انرژی کاهش می‌یابند و گاف اپتیکی افزایش می‌یابد [۱۷-۱۵]؛ لذا به نظر می‌رسد با آرایش آلومینیوم که به صورت یون سه بار مثبت در شبکه اکسید روی نشسته است، غلظت حامل‌ها افزایش یافته و طبق اثر فوق گاف افزایش یافته است.

جدول ۳. مقادیر گاف اپتیکی نمونه‌های اکسید روی آلاییده با نیکل - آلومینیوم.

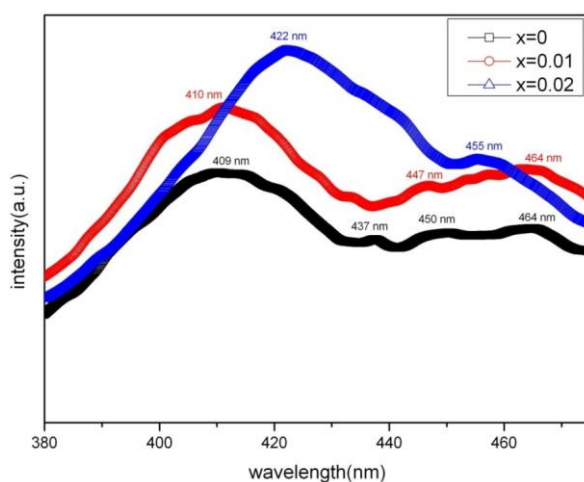
نمونه	گاف اپتیکی (eV)
$Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$	۳٫۳۷
$Zn_{0.98}Ni_{0.01}Al_{0.01}O$	۳٫۴۲
$Zn_{0.97}Ni_{0.01}Al_{0.02}O$	۳٫۴۲
$Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$	۳٫۲۲
$Zn_{0.96}Ni_{0.03}Al_{0.01}O$	۳٫۳۷
$Zn_{0.95}Ni_{0.03}Al_{0.02}O$	۳٫۳۸

همچنین یک روش بسیار مناسب برای به دست آوردن اطلاعات مفید در رابطه با خواص اپتیکی نیم‌رساناها، مطالعه طیف PL است. نتایج PL نمونه‌های آلاییده با نیکل - آلومینیوم در شکل‌های ۹ و ۱۰ آورده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه  $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$  یک نشر فرابنفش به مرکزیت  $409$  نانومتر مرتبط با بازترکیب الکترون - حفره‌ها نزدیک لبه نواری دارند، با ورود آلومینیوم این قله به  $410$  و  $422$  نانومتر انتقال پیدا کرده و شدت این قله نیز افزایش یافته است. همچنین در نمونه  $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$  نشرهای مرئی  $437$  و  $450$  و  $464$  نانومتر مرتبط با ترازهای عمیق مشاهده می‌شود که با حضور آلومینیوم شدت

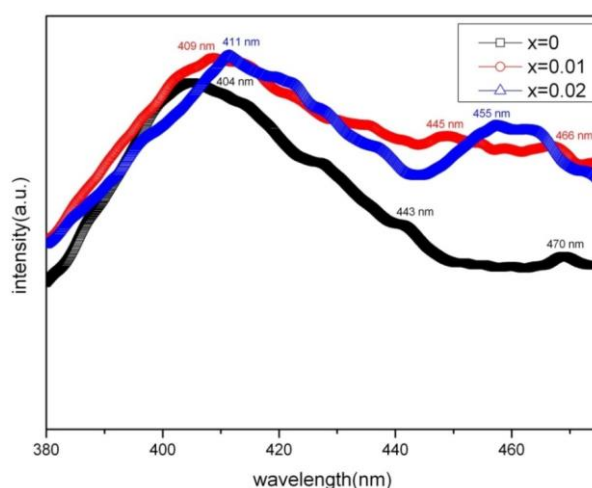
<sup>۱</sup>Burstein-Moss effect



این نشرها افزایش یافته‌اند که می‌تواند به دلیل افزایش تهی‌جای‌های روی اتفاق افتاده باشد. در نمونه  $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$  یک نشر فرابنفش به مرکزیت ۴۰۴ نانومتر مرتبط با بازترکیب الکترون-حفره‌ها نزدیک لبه نواری دارند، با ورود آلومینیوم به قله‌های ۴۰۹ و ۴۱۱ نانومتر انتقال پیدا کرده و شدت این قله نیز افزایش یافته است. همچنین در نمونه  $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$  نشرهای مرئی ۴۴۳ و ۴۷۰ نانومتر حضور دارند که در نمونه  $Zn_{0.96}Ni_{0.03}Al_{0.01}O$  به قله‌های ۴۴۷ و ۴۶۴ نانومتر و در نمونه  $Zn_{0.95}Ni_{0.03}Al_{0.02}O$  به قله ۴۵۵ نانومتر انتقال پیدا کرده‌اند؛ با ورود آلومینیوم شدت این قله‌ها افزایش یافته است که می‌تواند به دلیل افزایش تهی‌جای‌های روی اتفاق افتاده باشد [۱۸].

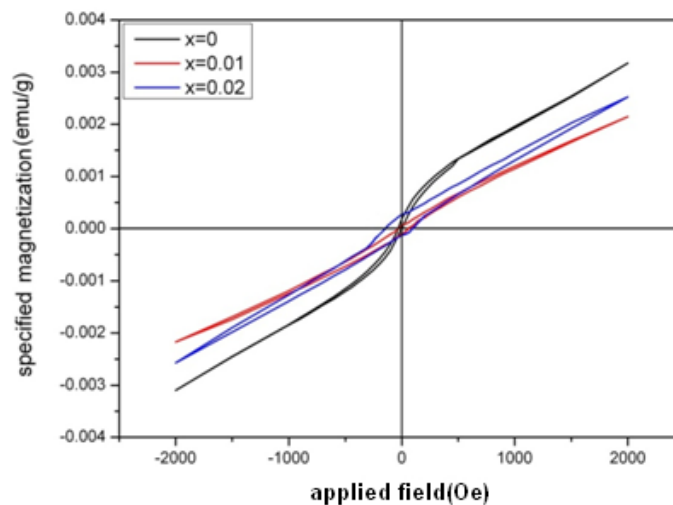


شکل ۹. نتایج PL نمونه‌های  $Zn_{0.99-x}Ni_{0.01}Al_xO$



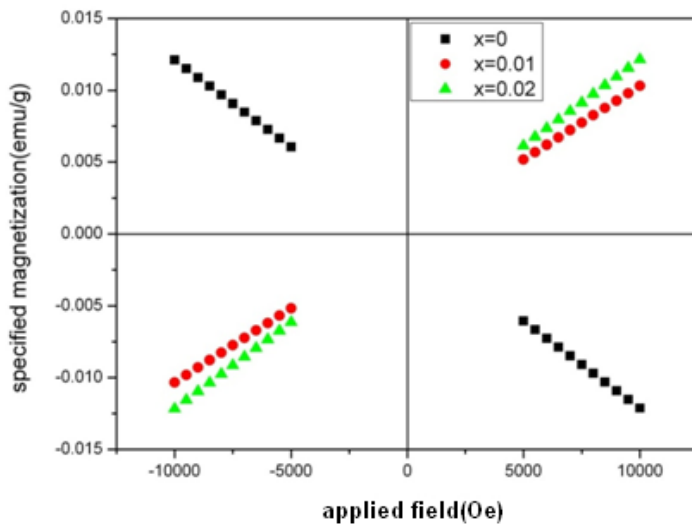
شکل ۱۰. نتایج PL نمونه‌های  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$

به‌منظور بررسی خاصیت مغناطیسی نانوذرات اکسید روی آلیپیده با نیکل- آلومینیوم از نتایج آزمایش مغناطیس سنج نمونه‌آرتعاشی<sup>۲</sup>(VSM) با خطای اندازه گیری  $5 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$  استفاده شده است. با توجه به تکرار آزمایش‌ها مشاهده شد که نتایج در گستره میدان‌های صفر تا حدود  $2000 \text{ Oe}$  (کم) و بالاتر از  $5000 \text{ Oe}$  (بزرگ) با هم متفاوت است. همان‌طور که نتایج در شکل‌های ۱۱ الی ۱۴ نشان می‌دهند در میدان‌های کم نانوذرات اکسید روی آلیپیده با نیکل خاصیت فرومغناطیسی نشان می‌دهند که با ورود آلومینیوم نانوذرات خاصیت فرومغناطیسی خود را حفظ می‌کنند. با افزایش میدان مغناطیسی، مغناطش نمونه‌ها به- اشباع نمی‌رسد و در میدان‌های بالاتر از  $2000 \text{ Oe}$  نمونه‌ها (به‌جز نمونه  $\text{Zn}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}$ ) خاصیت پارامغناطیسی از خود نشان می‌دهند. در گستره میدان‌های بین این دو مقدار ماده تغییر فاز را از فرومغناطیس به پارامغناطیس را انجام می‌دهد. با توجه به- اینکه در پژوهش‌های قبلی این نتیجه یافت شد که خاصیت مغناطیسی اکسید روی به‌اندازه ذره وابسته می‌باشد [۱۹]، به‌طوری‌که در میدان‌های کم در حالت نانوذره خاصیت فرومغناطیسی دارند. لذا در میدان‌های کم، در نانوذرات  $\text{Zn}_{0.99-x}\text{Ni}_{0.01}\text{Al}_x\text{O}$  چون اندازه ذرات با ورود آلومینیوم تغییر زیادی نداشته است، لذا کاهش مغناطش را می‌توان به‌حضور آلومینیوم نسبت داد. اما در نانوذرات  $\text{Zn}_{0.97-x}\text{Ni}_{0.03}\text{Al}_x\text{O}$  در میدان کم، می‌توان افزایش مغناطش با ورود آلومینیوم را به‌کاهش اندازه ذرات نسبت داد که دلیلی بر این است که خاصیت مغناطیسی اکسید روی در میدان‌های کم به‌اندازه ذرات وابسته است. در میدان‌های بزرگتر، به‌جز نمونه  $\text{Zn}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}$  همه نمونه‌های آلیپیده با نیکل- آلومینیوم از خود خاصیت پارامغناطیسی نشان می‌دهند.

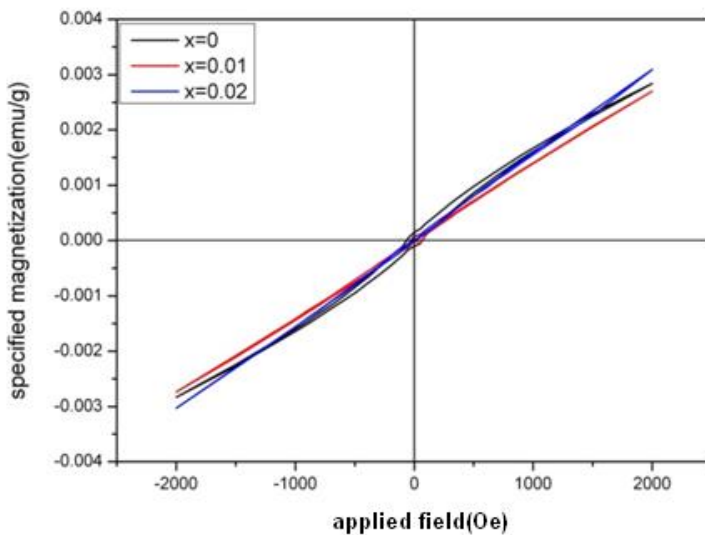


شکل ۱۱. نتایج VSM نمونه‌های  $\text{Zn}_{0.99-x}\text{Ni}_{0.01}\text{Al}_x\text{O}$  در میدان‌های کم.

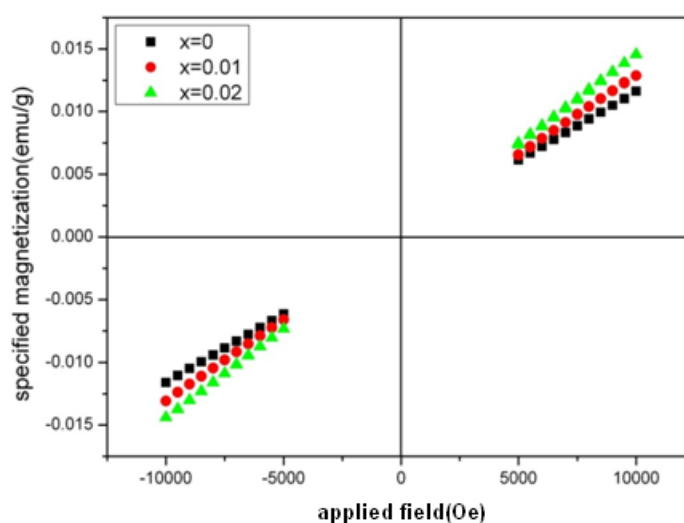
<sup>2</sup>Vibrating Sample Magnetometry



شکل ۱۲. نتایج VSM نمونه‌های  $Zn_{0.99-x}Ni_{0.03}Al_xO$  در میدان‌های بزرگ.



شکل ۱۳. نتایج VSM نمونه‌های  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$  در میدان‌های کم.



شکل ۱۴. نتایج VSM نمونه‌های  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$  در میدان‌های بزرگ.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات اکسید روی آلاییده با نیکل-آلومینیوم به روش مکانوشیمیایی تولید شدند. بررسی خواص ساختاری نشان می‌دهد که در نمونه‌های  $Zn_{0.99-x}Ni_{0.01}Al_xO$  و  $Zn_{0.97-x}Ni_{0.03}Al_xO$  تا مقدار  $x$  برابر ۰٫۰۲ فاز ناخاصی در ساختار نمونه‌ها ظاهر نمی‌شود و برای آلایش‌های بالاتر، فاز ناخاصی مربوط به  $Zn_{0.71}Al_{0.29}(OH)_2(CO_3)_{0.145} \times H_2O$  در شبکه ظاهر می‌شود. آلومینیوم تا حدودی باعث کاهش پارامترهای شبکه به‌ویژه حجم سلول واحد نمونه‌های  $ZnO$  آلاییده با نیکل می‌شود و همچنین باعث کاهش متوسط اندازه ذرات و بلورک‌های آن می‌شود. نتایج خواص اپتیکی نشان دادند که با ورود آلومینیوم گاف اپتیکی نمونه‌های اکسید روی آلاییده با نیکل افزایش یافته است؛ افزایش گاف را می‌توان به‌اثربورشتین-ماس نسبت داد. نتایج PL نشان داد همه نمونه‌ها یک نشر فرابنفش دارند، که با ورود آلومینیوم این قله جابه‌جا شده و شدت آن نیز افزایش می‌یابد. در نمونه اکسید روی آلاییده با یک درصد نیکل، نشرهای مرئی ۴۴۰ و ۴۵۰ و ۴۶۰ نانومتر مرتبط با ترازهای عمیق مشاهده می‌شود که با حضور آلومینیوم شدت این نشرها افزایش یافته است. همچنین در نمونه آلاییده با سه درصد نیکل، نشرهای مرئی ۴۶۰ و ۴۷۰ نانومتر حضور دارند که با ورود آلومینیوم شدت این قله‌ها نیز افزایش یافته است. بررسی خواص مغناطیسی نشان داد که نتایج در میدان‌های مختلف متفاوت هستند به‌طوری‌که در میدان از صفر تا حدود ۲۰۰۰ Oe نمونه‌ها خاصیت فرامغناطیسی و در میدان‌های بزرگ‌تر خاصیت پارامغناطیسی نشان می‌دهند.

## منابع

1. A. Moezzi, A. M. Mcdonagh, M. B. Cortie, "Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications", *Chemical Engineering*, 185-186 (2012) 1-22.
2. T. Tsuzuki, P. G. McCormick, "ZnO Nanoparticles Synthesised by mechanochemical processing", *Scripta mater*, 44 (2001) 1731–1734.
3. A. Khorsand Zak, W. H. A. Majid, M. E. Abrishami, R. Yousefi, R. Parvizi, "Synthesis, magnetic properties and X-ray analysis of  $Zn_{0.97}X_{0.03}O$  nanoparticles (X =Mn, Ni, and Co) using Scherrer and sizestrain plot methods", *Solid State Sciences*, 14 (2012) 488-494.
4. M. El-Hilo, A. A. Dakhel, A. Y. Ali-Mohamed, "Room temperature ferromagnetism in nanocrystalline Ni-doped ZnO synthesized by co-precipitation", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(2009) 2279–2283.
5. S. Udayakumar, V. Renuga, K. Kavitha, "synthesis and characterization of Ni – doped ZnO by chemical precipitation method", *international journal of recent scientific research*, 3 (2012) 118-122.
6. R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, "Synthesis, Structural and Magnetic Characterization of Ni-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", *American Journal of Materials Science*, 2 (1) (2012) 46-50.
7. Y. Zhang, E. Shi, Z. Chen, "Magnetic properties of different temperature treated Co- and Ni-doped ZnO hollow nanospheres", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13 (2010) 132–136.
8. F. Giovannelli, A. N. Ndimba, P. Diaz-Chao, M. Motelica-Heino, P. I. Raynal, C. Autret, F. Delorme, "Synthesis of Al doped ZnO nanoparticles by aqueous coprecipitation", *Powder Technology*, 262 (2014) 203-208.
9. A. Moballegh, H. R. Shahverdi, R. Aghababazadeh, A. R. Mirhabibi, "ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties", *Surface Science*, 601 (2007) 2850–2854.

۱۰. م. زرگر شوشتری، ا. پورمقدم، م. فرید، "ساخت و بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات  $Zn_{1-x}Ni_xO$

برای چاپ به مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران ارسال شده است.

11. S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Haidoux, J. C. Tedenac, "Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, 462 (2008) 335-339.
12. A. Alkahlout, N. Al Dahoudi, I. Grobelsek, M. Jilavi, P.W. de Oliveira, "Synthesis and Characterization of Aluminum Doped Zinc Oxide Nanostructures via Hydrothermal Route", *Journal of Materials*, Hindawi Publishing Corporation, (2014).
13. R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, "Synthesis, structural and optical characterization of Ni-doped ZnO nanoparticles", *J Mater Sci: Mater Electron*, 22 (2011) 751-756.
14. K. P. Shinde, R. C. Pawar, B. B. Sinha, H. S. Kim, S. S. Oh, K. C. Chung, "Optical and magnetic properties of Ni doped ZnO planetary ball milled nanopowder synthesized by co-precipitation", *Ceramics International*, 40 (2014) 16799–16804.
15. S. Udayakumar, V. Renuka, K. Kavitha, "Structural, optical and thermal studies of cobalt doped hexagonal ZnO by simple chemical precipitation method", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4 (2) (2012) 1271-1280.
16. T. M. Hammad, J. K. Salem, R. G. Harrison, "Structure, optical properties and synthesis of Co-doped ZnO superstructures", *ApplNanosci*, 3 (2013) 133–139.
17. B. Y. Geng, G. Z. Wang, Z. Jiang, T. Xie, S. H. Sun, G. W. Meng, L. D. Zhang, "Synthesis and optical properties of S-doped ZnO nanowires", *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 4791.
18. G. Srinet, R. Kumar, V. Sajal, "Effects of Ni doping on structural, optical and dielectric properties of ZnO", *Ceramics International*, 39 (2013) 7557-7561.
19. A. Sundaresan, C. N. R. Rao, "Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles", *Nano Today*, 4 (2009) 96.