

## ساخت و بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات $Zn_{1-x}Ni_xO$

مرتضی زرگر شوشتاری<sup>\*</sup>، امیر پور مقدم، منصور فربد

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

(دریافت مقاله: ۹۴/۳/۲۲، نسخه نهایی: ۹۴/۷/۱۲)

چکیده: در این مقاله، از روش مکانوشیمیایی برای تولید نانوذرات  $Zn_{1-x}Ni_xO$  که در آن  $x$  برابر  $0,01$ ،  $0,02$ ،  $0,03$ ،  $0,04$ ،  $0,05$  و  $0,08$  است، استفاده شده است. برای بررسی خواص ساختاری از الگوی پراش پرتوX، ریخت‌شناسی ذرات از میکروسکوب الکترونی روبشی نشر میدانی، خواص اپتیکی از طیفسنج فرابنفش- مرئی و طیفسنج فوتولومینسانس و خواص مغناطیسی از مغناطیس‌سنج نمونه‌ی ارتقاشی استفاده شده است. نتایج الگوی پراش پرتوX نشان می‌دهند که نانوذرات  $Zn_{1-x}Ni_xO$  تا  $x = 0,03$  تک فاز بوده و فازناخالصی در ساختار اکسید روی ظاهر نمی‌شود، و از  $x = 0,04$  فاز ناخالصی در این ساختار ظاهر می‌شود. نتایج میکروسکوب الکترونی روبشی نشر میدانی نشان می‌دهد که با آلایش نیکل در ساختار اکسید روی، میانگین اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابند. بررسی نتایج طیفسنج فرابنفش- مرئی نشان می‌دهند که با آلایش نیکل، گاف اپتیکی نانوذرات اکسید روی کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل برهمنش تبادلی sp-d بین الکترون‌های نواری و الکترون‌های  $d$  یون‌های  $Ni^{2+}$  باشد. بررسی مغناطیسی نمونه‌ی ارتقاشی نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید روی و آلاییده با نیکل، از میدان صفر تا حدود  $2000\text{ Oe}$  خاصیت فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهند. در میدان‌های قوی‌تر، نانو ذرات  $Zn_{1-x}Ni_xO$  با  $x$  برابر صفر و  $0,01$  خاصیت دیامغناطیسی و برای  $x > 0,01$  نمونه‌ها از خود خاصیت پارامغناطیسی نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، نیکل، مکانوشیمیایی، نانوذرات  $ZnO$

ناخالصی به نیمرساناهای پهن گاف بر ویژگی‌های الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی آن‌ها بسیار مورد توجه است؛ لذا آلایش عناصر خاص در اکسید روی راهکار مؤثری برای بهینه‌سازی عملکرد اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی است که برای بسیاری از کاربردهای تجربی مهم است. عموماً بهمنظور بهبود خواص اپتیکی، اکسید روی با انواع مختلفی از یون‌های فلزی مانند Sc، Al و Ga آلایش داده می‌شود. همچنین بهمنظور بهبود خواص مغناطیسی، اکسید روی با یون‌های مغناطیسی مانند Fe، Co و Ni که ایجاد نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده می‌کند، آلایش داده می‌شود [۵، ۳].

امروزه نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده به دلیل کاربردهای وسیع از جمله افزایش سرعت پردازش داده‌ها،

### مقدمه

در سال‌های اخیر، نانوساختارهای نیمرسانا با توجه به خواص منحصر به فرد و کاربردهایشان مورد توجه زیاد قرار گرفته‌اند. بین انواع نانوساختارهای فلز اکسید شده که گسترش یافته‌اند، به‌اکسید روی که کاربردهای مختلفی دارد بیشترین توجه شده است. اکسید روی دارای ساختار ششگوشی و رتسایت است و دارای گاف نواری مستقیم در حدود  $3,37\text{ eV}$  در  $300$  کلوین و انرژی اکسایش بزرگ حدود  $60\text{ meV}$  است [۱]. این نیمرسانا دارای خواص مناسب بسیاری از جمله شفافیت خوب، رخشانی شدید در دمای اتاق و جذب UV است که در تولید وسایلی مانند سلول‌های خورشیدی، نمایشگرهای پانلی مسطح و تولید فراورده‌های آرایشی استفاده می‌شود [۴-۲]. بررسی اثر افروزن

مقدار  $x$  برابر ۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۰۸ و ۰/۱ در نظر گرفته شد. سپس بهمنظور تولید نانوذرات خالص  $Zn_{1-x}Ni_xO$  پودر حاصل از آسیا در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد تکلیس شد. در نهایت برای حذف  $NaCl$  پودر تکلیس شده با استفاده از آب، یون زدایی و شست و شو داده شد. و سپس بهوسیله‌ی یک دستگاه سانترفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه جدا شدند. محصول نهایی با خشک کردن پودر شست و شو داده شده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در کوره بهمدت حدود ۱۲ ساعت بهدست آمد.

سرشتی‌بایی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوب الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، طیف-سنجد فرابینفش-مرئی (UV-vis)، طیفسنج فوتولومینسانس (PL) و مغناطیسی سنج نمونه ارتعاشی (VSM) انجام شد که در ادامه خواهد آمد.

#### بحث و بررسی

الگوی XRD نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  در شکل ۱ نشان داده شده است. بهمنظور بررسی الگوهای XRD از نرم افزار Xpert استفاده شد. مشاهده می‌شود که تا آلایش  $x$  برابر ۰/۰۳ هیچ‌گونه فاز ناخالصی وارد نشده است که جانشینی نیکل به‌جای روی در ساختار اکسید روی را تأیید می‌کند و در نتیجه نمونه‌های تک فاز آلایش شده تولید شده است.

از  $x$  برابر ۰/۰۴ در الگوی پراش قله‌ی بیشینه و قله‌ی پس از آن مربوط به فاز ثانویه  $Ni_{0.8}Zn_{0.2}O$  ظاهر شده است که با افزایش مقدار آلایش شدت قله‌ی ظاهر شده افزایش یافته است؛ لذا حد حلالیت Ni در این پژوهش ۳ درصد است. نمونه‌های تک فاز با کارت JCPDS به شماره‌ی ۰-۲۰۷ نشان می‌دهند روی همخوانی دارند.

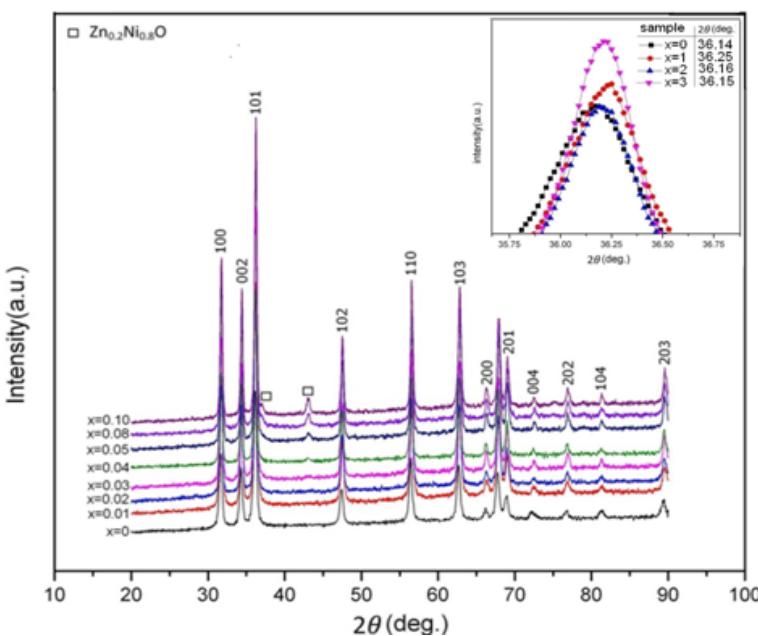
نتایج این پژوهش با پژوهش‌های دیگری مانند آسیاب گلوله‌ای [۱۱]، سل - ژل [۱۲] و حلالی - گرمایی [۳] که در این زمینه انجام داده است، مقایسه شد و نشان داد که حد حلالیت با روش‌های فوق به ترتیب ۳، ۴ و ۴/۳ درصد است که نشان می‌دهد حد حلالیت نیکل در ساختار اکسید روی، به‌روش ساخت وابسته است؛ حد حلالیت به دست آمده به روش مکانوشیمیایی در این پژوهش، به روش‌های دیگر نزدیک است. هم‌چنین در روش‌های دیگر، فاز ناخالصی وارد شده اکسید نیکل است که در این پژوهش  $Ni_{0.8}Zn_{0.2}O$  بوده است که نشان می‌دهد فاز ناخالصی نیز به روش ساخت وابسته است.

کاهش انرژی الکتریکی، استفاده در وسایل اسپینترونیک مانند حافظه‌های غیرفرار و کامپیوترهای کوانتومی توجه زیاد پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [۷، ۶]. پس از پیش‌بینی دیتل و همکارانش در سال ۲۰۰۰ میلادی مبنی بر اینکه آلایش اکسیدها (به‌طور خاص اکسید روی) با دمای کوری مغناطیسی ممکن است حالت فرومغناطیس با دمای کوری بالای دمای اتاق داشته باشند، اکسید روی آلایش داده شده با فلزات واسطه مشتقانه مورد بررسی قرار گرفته است [۸]. معلوم شده است که اکسید روی برای فلزات واسطه حلال‌پذیری بالا و خواص نیمرسانایی بهتری ارائه می‌دهد. پس از پیش‌بینی نظری فرومغناطیس در دمای اتاق برای اکسید روی به‌وسیله دیتل و همکارانش، فرومغناطیس با دمای کوری بالاتر از دمای اتاق در نانوذرات اکسید روی آلاییده با نیکل، آهن، کبات و ... دیده شده است [۹، ۸]. روش‌های مختلفی برای ترکیب نانوذرات اکسید روی مورد استفاده قرار گرفته است که اخیراً روش مکانوشیمیایی در ابعاد گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. از پژوهش‌های پیشین معلوم شد که با استفاده از فرآیند مکانوشیمیایی، امکان تولید آسان پودرهای نانوذره با اندازه‌ی دانه‌های کنترل شده و کمترین میزان ناخالصی قابل دستیابی است. این روش شامل فعال‌سازی مکانیکی واکنش‌های جانشینی حالت جامد در یک آسیاب گلوله‌ای است [۱۰، ۲]. روش‌هایی از جمله آسیاب گلوله‌ای [۱۱]، سل - ژل [۱۲] و حلالی - گرمایی [۳] برای تولید نانوذرات  $Zn_{1-x}Ni_xO$  استفاده شده‌اند. با توجه به بررسی‌های انجام شده تولید نانوذرات  $Zn_{1-x}Ni_xO$  به روش مکانوشیمیایی که در آن  $x$  برابر ۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۰۸ و ۰/۱ است، اولین بار در این مقاله گزارش می‌شود.

#### شرح آزمایش

برای تولید نانوذرات اکسید روی آلاییده به‌نیکل به روش مکانوشیمیایی، پیش‌ماده‌های  $NaCl$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Na_2CO_3$  و  $NaCl$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  با خلوص ۹۹/۹٪ استفاده شدند؛ که به عنوان رقیق‌کننده به کار برده می‌شود. مخلوط تناسب عنصری پیش‌ماده‌ها درون یک آسیاب گلوله‌ای (با نسبت جرم ۳۰۰ گلوله به جرم پودر ۱۰ به ۱) به مدت ۱۱ ساعت و با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه بنابر واکنش شیمیایی زیر آسیا شدند [۱۳]:

$$(1-x)ZnCl_2 + xNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 7 NaCl + Na_2CO_3 \longrightarrow Zn_{1-x}Ni_xCO_3 + \dots$$



شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$ ، در درون شکل تغییر زاویه‌ی پراش قله‌ی بیشینه با آلایش نیکل آورده شده است.

یافته‌اند. این کاهش می‌تواند به دلیل شعاع یونی کوچکتر نیکل ( $r = 69 \text{ \AA}$ ) در مقایسه با شعاع یونی روی ( $r = 74 \text{ \AA}$ ) رخ داده است [۳]. به منظور بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات اکسید روی و نیز تعیین اندازه‌ی نانوذرات، از تصویرهای FESEM استفاده شدند. شکل ۲ نشان می‌دهد که ذرات تقریباً شکل کروی دارند و با افزایش مقدار آلایش، میانگین اندازه‌ی نانوذرات افزایش می‌یابند.

میانگین اندازه‌ی نانوذرات با استفاده از نرم افزار Microstructure Measurement با خطای  $\pm 3 \text{ nm}$  ارزیابی شد؛ برای این کار بخشی از تصویر انتخاب و صد ذره اندازه‌گیری و میانگین گیری شد. نیز از معادله‌ی دبای-شرر و با استفاده از زاویه‌ی پراش قله‌ی بیشینه ( $\theta$ ) و پهنه‌ی آن در نصف شدت قله ( $\Delta\theta$ ) بر حسب رادیان، می‌توان اندازه‌ی بلورک‌ها (d) را تعیین کرد [۱۴].

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\Delta\theta \cos\theta} \quad (4)$$

میانگین‌های اندازه‌ی ذرات و بلورک‌ها در جدول ۱ نوشته شده‌اند که نشان می‌دهند با ورود نیکل، میانگین اندازه‌ی ذرات و بلورک‌های اکسید روی افزایش یافته است. توزیع اندازه‌ی ذرات نمونه‌ها نیز در شکل ۳ رسم شده است.

به منظور بررسی دقیق‌تر اثر آلایش نیکل بر ساختار اکسید روی، ثابت‌های شبکه و حجم یاخته‌ی یکه (v) محاسبه شدند. با توجه به اینکه یاخته‌ی نمونه‌ها ششگوشی و رتسایت است، پارامترهای شبکه و فاصله‌ی بین صفحات (d) با استفاده از شاخص‌های میلر (hkl) و قانون برآگ از طریق روابط زیر قابل محاسبه‌اند [۴].

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

$$2ds\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

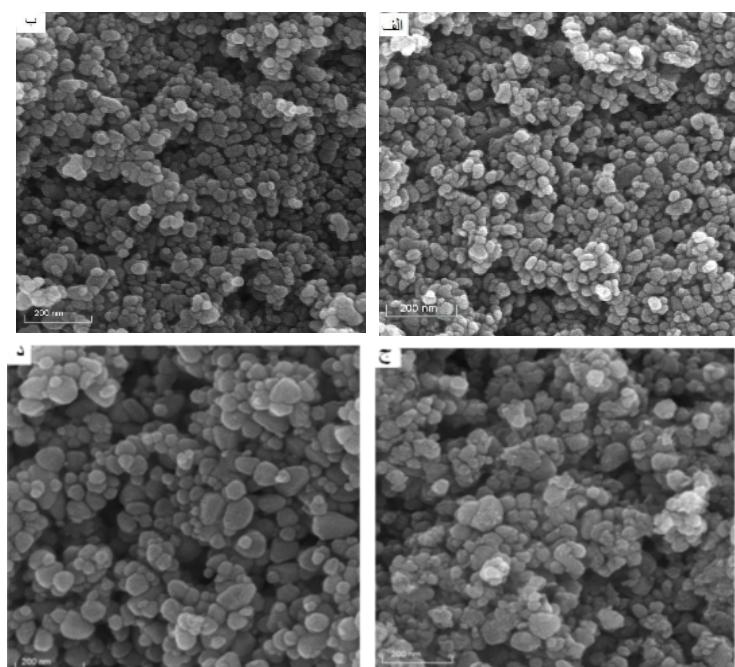
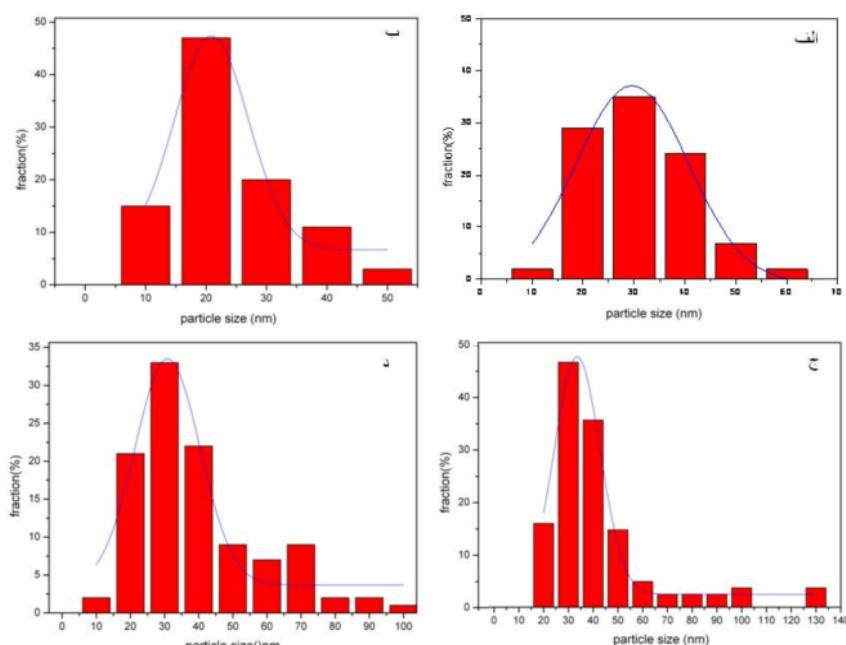
$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (3)$$

که  $\lambda$  در رابطه‌ی ۲ طول موج پرتو  $X$  (Å) و  $n\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  (λ) و مرتبه پراش است.

برای به دست آوردن مقادیر a و c، لازم است که معادله‌ی (۱) هم‌زمان برای دو صفحه از صفحات بلوری (با شاخص‌های میلر متفاوت) حل شود. برای دقت بیشتر می‌توان این معادله را برای جفت صفحات متوالی حل کرد و سپس میانگین آنها را به دست آورد که در اینجا از ۱۲ قله استفاده شده است. نتایج در جدول ۱ نوشته شده‌اند؛ که نشان می‌دهند با جانشینی نیکل به جای روی در ساختار اکسید روی، پارامترهای شبکه کاهش

جدول ۱ میانگین پارامترهای شبکه، میانگینی اندازه‌ی ذرات و بلورک‌ها و گاف اپتیکی نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$ 

نمونه	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V_{\text{cell}}(\text{\AA}^3)$	متوسط اندازه بلورک‌ها	متوسط اندازه ذرات	(nm)	(eV)
ZnO	۳,۲۵۹	۵,۲۱۸	۴۷,۹۹۴	۳۶	۱۷	۱۷	۲,۳۸
$Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$	۳,۲۵۶	۵,۲۱۵	۴۷,۸۷۸	۳۲	۱۹	۱۹	۲,۳۷
$Zn_{0.98}Ni_{0.02}O$	۳,۲۵۶	۵,۲۱۳	۴۷,۸۶۰	۴۳	۲۱	۲۱	۲,۳۶
$Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$	۳,۲۵۵	۵,۲۱۳	۴۷,۸۳۱	۴۴	۲۰	۲۰	۲,۲۲

شکل ۲ تصاویر FESEM نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  (الف) (ب) (ج)  $x=0.03$  ( $x=0.02$ ) ( $x=0.01$ )شکل ۳ توزیع اندازه‌ی ذرات نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  (الف) (ب) (ج) ( $x=0.03$ ) ( $x=0.02$ ) ( $x=0.01$ )

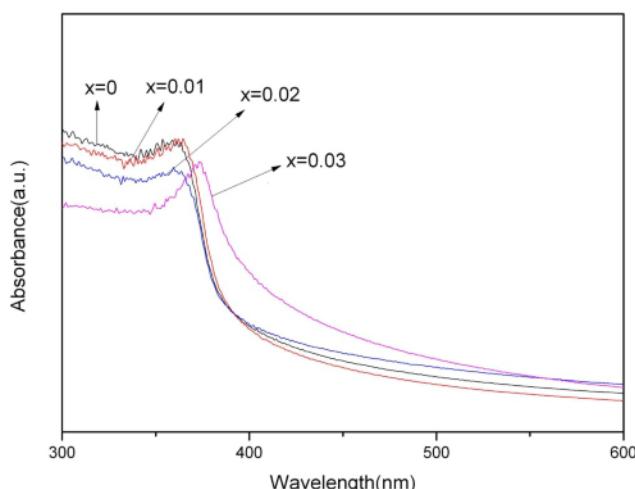
ضریب ثابت و  $E_g$  گاف اپتیکی است. برای بدست آوردن گاف، نمودار<sup>۲</sup>  $(\alpha h\nu)$  را بر حسب  $h\nu$  رسم می‌کنند؛ که گاه بخش خطی نمودار با محور افقی مقدار گاف را به دست می‌دهد که در شکل ۵ برای نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  رسم شده‌اند. به کمک شکل ۵ گاف اپتیکی نمونه‌ها (با خطای  $\pm 0.02\text{eV}$ ) اندازه‌گیری شدند و جدول ۱ نوشته شده‌اند؛ که کاهش گاف اپتیکی را با آلایش نیکل برای اکسید روی نشان می‌دهد. این کاهش گاف می‌تواند به دلیل برهم‌کنش تبادل sp-d بین الکترون‌های نواری (اوربیتال s) مربوط به اتم روی و اوربیتال p مربوط به اتم اکسیژن) و الکترون‌های d یون‌های  $Ni^{2+}$  باشد. این برهم‌کنش منجر به تولید ترازهای جدیدی زیر نوار رسانش شده و در نتیجه گاف کاهش یافته است [۱۴].

به منظور بررسی اثر آلایش نیکل بر جذب اپتیکی و نیز گاف اپتیکی اکسید روی، طیف‌های جذب UV نمونه‌ها گرفته شدند. شکل ۴ طیف‌های UV-vis نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  با  $x$  برابر  $0.02$ ،  $0.03$  و  $0.04$  را نشان می‌دهد. این طیف‌ها افزایش بیشینه‌ی طول موج جذب اپتیکی از  $353.5$  نانومتر برای نمونه-خالص به  $373.5$  نانومتر برای نمونه‌ی سه درصد نیکل را نشان می‌دهند که می‌تواند به دلیل کاهش گاف اپتیکی رخ داده باشد.

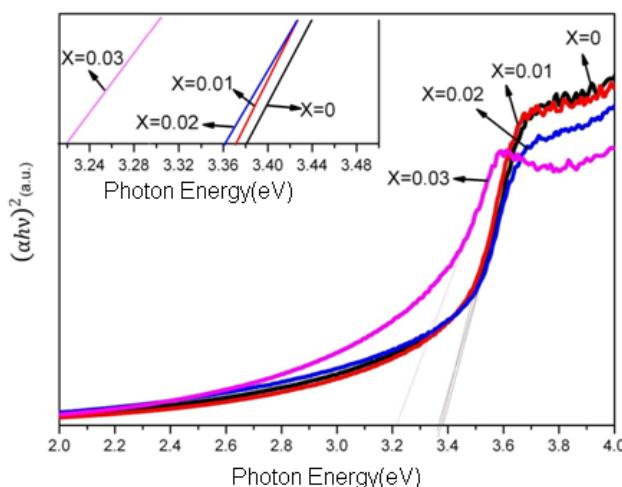
برای تعیین گاف اپتیکی نمونه‌ها، از داده‌های طیف UV-vis و رابطه‌ی ۵ استفاده شده است [۱۵، ۱۶]:

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

که در آن  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی،  $A$  ضریب جذب اپتیکی که عموماً محور عمودی طیف UV در نظر گرفته می‌شود،



شکل ۴ طیف جذب UV نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$



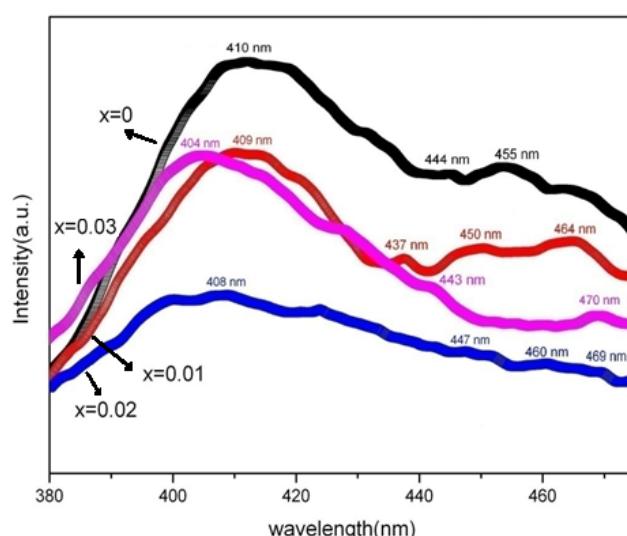
شکل ۵ نمودار<sup>۲</sup>  $(\alpha h\nu)$  بر حسب  $h\nu$  نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  بزرگ شده‌ی شکل در محدوده‌ی گاف.

نشر مرئی بالا، به نشرهای ۴۳۷، ۴۵۰ و ۴۶۴ نانومتر در نمونه-ی یک درصد نیکل، ۴۴۷، ۴۶۰ و ۴۶۹ نانومتر در نمونه-ی دو درصد نیکل و ۴۷۰ نانومتر در نمونه-ی آلایش یافته با سه درصد نیکل انتقال یافته است؛ شدت این قله‌ها با آلایش نیکل نسبت به نمونه-ی خالص کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل کاهش تهی جاهای روی با ورود نیکل رخ داده باشد [۱۷].

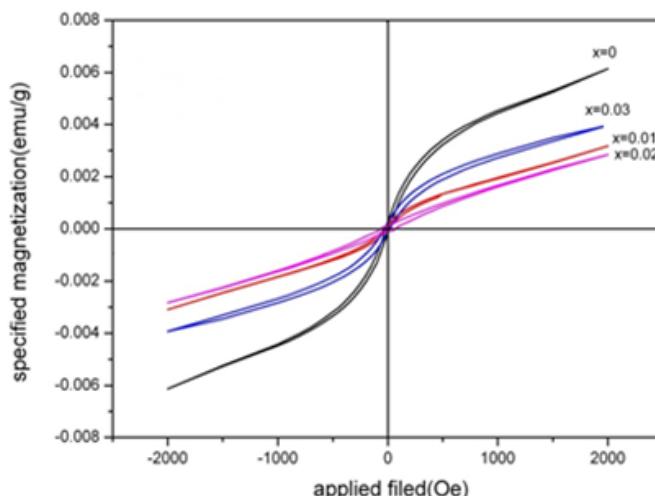
به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  از نتایج VSM استفاده شده است. با توجه به تکرار آزمایش‌ها مشاهده شد که نتایج در میدان‌های ضعیف و قوی با هم متفاوت‌اند. شکل‌های ۷ و ۸ نتایج VSM را در میدان‌های ضعیف (از صفر تا حدود ۲۰۰۰ Oe) و شدید (بزرگ‌تر از ۵۰۰۰ Oe) نشان می‌دهند.

روش بسیار مناسبی برای به دست آوردن اطلاعات مفید وابسته به خواص اپتیکی نیم‌رساناهای، بررسی طیف PL است. نتایج PL وابسته به نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  در شکل ۶ مشاهده می‌شوند. نمونه‌ی خالص دارای یک قله‌ی چشمگیر و پهن به مرکزیت ۴۱۰ نانومتر است که به تابش فرابینفس و تابش نزدیک لبه‌ی نواری معروف است. این قله در نمونه‌ی آلاییده با یک، دو و سه درصد نیکل به ترتیب به قله‌های ۴۰۸، ۴۰۹ و ۴۱۰ نانومتر انتقال یافته و شدت آن نسبت به نمونه‌ی خالص کاستی گرفته که کاهش شدت گسیل غیر تابشی را نشان می‌دهد.

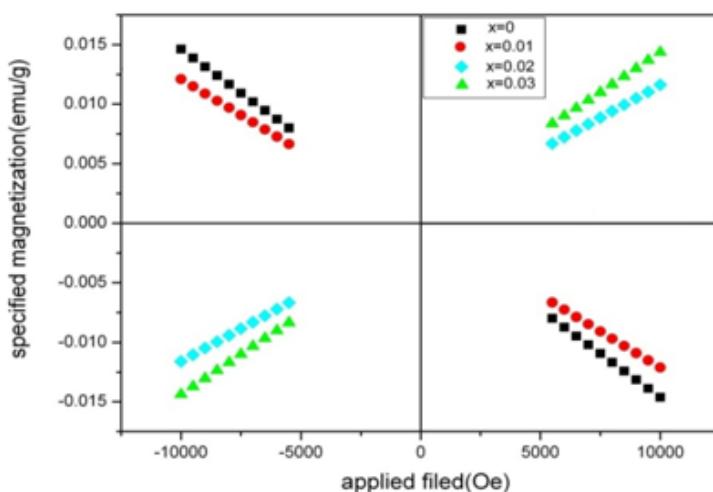
نمونه‌ی خالص نیز دارای دو قله‌ی تابشی تراز عمیق به مرکزیت ۴۴۴ و ۴۵۵ نانومتراند. این قله‌ها از نشر آبی و معمولاً از نقص‌های شبکه از جمله جای خالی روی ناشی می‌شوند. دو



شکل ۶ طیف PL نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$



شکل ۷ نتایج VSM نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  در میدان‌های ضعیف.

شکل ۸ نتایج VSM نمونه‌های  $Zn_{1-x}Ni_xO$  در میدان‌های قوی.

افزایش میدان مغناطیسی، انرژی مغناطیسی داده شده به سیستم باعث از بین رفتن این جفت شدگی بین تهی‌جا- حفره- یون اکسیژن شده و حالت فرومغناطیسی از بین رفته و حالت دیامغناطیس در میدان‌های قوی‌تر ظاهر می‌گردد. ایجاد حالت پارامغناطیس در میدان‌های قوی‌تر با افزایش آلایش نیکل، می‌تواند به‌دلیل حضور اتم مغناطیسی نیکل در ساختار اکسید روی باشد.

برداشت

در این پژوهش، نانوذرات  $Zn_{1-x}Ni_xO$  با  $x$  برابر  $0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.08$  و  $0.1$  به‌روش مکانوشیمیابی تولید شدند. نمونه‌ها تا  $x = 0.03$  تک فاز بوده و در  $x = 0.04$  اثر فازنخالصی وابسته به  $Ni_{0.8}Zn_{0.2}O$  در شبکه ظاهر می‌شود. بررسی خواص ساختاری نمونه‌های تک فاز نشان داد که با آلایش نیکل؛ پارامترهای شبکه‌ی ششگوشی و رتسایت اکسید روی کاهش می‌یابند؛ و نیز میانگین اندازه‌ی ذرات و بلورک‌ها افزایش می‌یابد. بررسی خواص اپتیکی نشان می‌دهد که با آلایش نیکل در ساختار  $ZnO$ ، گاف اپتیکی کاهش خواهد یافت. نتایج PL نشان می‌دهند که نمونه‌ی خالص دارای یک قله به مرکزیت  $410$  نانومتر است که به نشر فرابینفش وابسته است و با آلایش نیکل شدت آن کاهش می‌یابد که گسیل غیر تابشی را نشان می‌دهد. همچنین نمونه‌ی خالص دارای دو قله‌ی تابش تراز عمیق به مرکزیت  $444$  و  $455$  نانومتر است که تابش  $470$  نانومتر در نمونه‌ی اکسید روی آلایش یافته با سه درصد نیکل انتقال می‌یابد. بررسی خواص مغناطیسی نشان می‌دهد که همه‌ی نمونه‌ها در میدان‌های ضعیف از صفرتا حدود  $2000$  Oe

چنانکه مشاهده می‌شود، نانوذرات خالص  $ZnO$  در میدان‌های ضعیف، خاصیت فرومغناطیسی از خود نشان داده‌اند. با توجه به اینکه اکسید روی توده خاصیت دیامغناطیس دارد [۱۸]، می‌توان گفت که خاصیت مغناطیسی اکسید روی در میدان‌های ضعیف، به‌اندازه ذره وابسته است؛ بهطوری که در حالت نانوذره از خود حالت فرومغناطیس نشان می‌دهد. همچنین در میدان‌های ضعیف، با ورود نیکل همچنان نانوذرات خاصیت فرومغناطیس دارند، ولی با ورود نیکل، مغناطش اندکی کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند به‌این دلیل باشد که نانوذرات آلاییده با نیکل بزرگ‌تر از نانوذرات نمونه‌ی خالص هستند. این نتیجه نشان می‌دهد که خاصیت مغناطیسی اکسید روی در میدان‌های ضعیف به‌اندازه ذره وابسته است. با افزایش میدان، مغناطش نمونه‌ها به‌اشباع نمی‌رسد و در میدان‌های قوی تغییر رفتار می‌دهند؛ لذا در میدان‌های شدید، نمونه‌ی اکسید روی خالص و یک درصد آلاییده با نیکل خاصیت دیامغناطیس دارند که به‌نظر می‌رسد در نمونه آلاییده با یک درصد نیکل، به دلیل پایین بودن آلایش، هنوز نیکل تأثیر خود را نگذاشته است، ولی با افزایش نیکل خاصیت دیامغناطیس به‌خاصیت پارامغناطیس تبدیل شده است.

علوم شده است که در نانوذرات اکسیدهای دوتایی مانند  $ZnO$ ، جای خالی کاتیون‌ها ( $Zn^{2+}$ ) در  $ZnO$  باعث ایجاد حفره در همسایگی یون‌های اکسیژن شده است که منجر به حالت پایه سه‌گانه می‌شود، که این می‌تواند مسئول حالت فرومغناطیس در نانوذرات اکسید فلزی (که در حالت توده‌ای دارای خاصیت دیامغناطیس هستند) باشد [۲۰، ۱۹]. به‌نظر می‌رسد که با

*nano particles obtained by mechanochemical technique and the optical properties", Surface Science 601(2007) 2850–2854.*

[11] Mao X., Zhong W., Du Y., "Ferromagnetism of Ni cluster in Ni-doped ZnO by solid state reaction", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320(2008) 1102–1105.

[12] Malaeru T., Neamtu J., Morari C., Sbarcea G., "strucral and magnetic properties of nanocrystalling powders of Ni – doped ZnO diluted magnetic conductors synthesized by sol-gel method", Revue Roumaine de Chimie 57(9-10) (2012) 857-862.

[13] پور مقدم ا., زرگر شوشتاری م., فربد م., "تعیین شرایط بهینه تولید نانوذرات اکسید روی بهروش مکانوشیمیابی", بیست و دومین همایش بلوشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه شیراز (۱۳۹۳).

[14] Elilarassi R., Chandrasekaran G., "Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO:Ni—DMS prepared by sol-gel method", Materials Chemistry and Physics 123 (2010) 450-455.

[15] Elilarassi R., Chandrasekaran G., "Synthesis, structural and optical characterization of Ni-doped ZnO nanoparticles", J Mater Sci: Mater Electron 22 (2011) 751-756.

[16] Shinde K. P., Pawar R. C., Sinha B. B., Kim H. S., Oh S. S., Chung K. C., "Optical and magnetic properties of Ni doped ZnO planetary ball milled nanopowder synthesized by co-precipitation", Ceramics International 40 (2014) 16799–16804.

[17] Srinet G., Kumar R., Sajal V., "Effects of Ni doping on structural, optical and dielectric properties of ZnO", Ceramics International 39 (2013) 7557-7561.

[18] Straumal B. B., Mazilkin A. A., Protasova S. G., Straumal P. B., Myatieve A. A., Schutz G., Goering E. J., Tietze T., Baretzky B., "Grain boundaries as the controlling factor for the ferromagnetic behaviour of Co-doped ZnO", Philosophical Magazine 93 (2013) 1371–1383.

[19] Sundaresan A., Rao C. N. R., "Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles", Nano Today 4 (2009) 96-106.

[20] Hong N. H., Sakai J., Poirot N., Brize V., "Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films", Phys Rev B 73 (2006) 132404-132408.

خاصیت فرومغناطیسی دارند که در میدان‌های شدیدتر از ۵۰۰۰ Oe نمونه‌ی اکسید روی خالص و یک درصد آلاییده با نیکل خاصیت دیامغناطیسی نشان می‌دهند، ولی با افزایش نیکل خاصیت دیامغناطیس به‌خاصیت پارامغناطیس تبدیل می‌شود.

#### مراجع

- [1] Echresh A., Zargar Shoushtari M., "Synthesis of Al-doping ZnO nanoparticles via mechanochemical method and investigation of their structural and optical properties", Materials Letters109 (2013) 88–91.
- [2] Tsuzuki T., McCormick P. G., "ZnO Nanoparticles Synthesised by mechanochemical processing", Scripta mater 44 (2001) 1731–1734.
- [3] El-Hilo M., Dakhel A. A., Ali-Mohamed A.Y., "Room temperature ferromagnetism in nanocrystalline Ni-doped ZnO synthesized by co-precipitation", Journal of Magnetism and Magnetic Materials321(2009) 2279–2283.
- [4] Khorsand Zak A., Majid W. H. A., Abrishami M. E., Yousefi R., Parvizi R., "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.
- [5] Udayakumar S., Renuga V., Kavitha K., "synthesis and characterization of Ni – doped Zno by chemical precipitation method", international journal of recent scientific research3(2012) 118-122.
- [6] Elilarassi R., Chandrasekaran G., "Synthesis, Structural and Magnetic Characterization of Ni-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", American Journal of Materials Science 2 (2012) 46-50.
- [7] Zhang Y., Chen E., Shi, Z., "Magnetic properties of different temperature treated Co- and Ni-doped ZnO hollow nanospheres", Materials Science in Semiconductor Processing13 (2010) 132–136.
- [8] Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., Ferrand D., "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors", Science 287 (2000) 22-1019.
- [9] Wibowo J. A., Djaja N. F., Saleh R., "Cu- and Ni-doping effect on structure and magnetic properties of Fe-doped Zno nanoparticles", Advances in materials physics and chemistry3 (2013) 48-57.
- [10] Motallegh A., Shahverdi H. R., Aghababazadeh R., Mirhabibi A. R., "ZnO