



**DEPARTMENT OF PHYSICS**  
**St. JOSEPH'S COLLEGE (Autonomous)**  
**TIRUCHIRAPPALLI – 620002**

Nationally Accredited at A++ Grade (4th cycle) by NAAC, Special Heritage Status Awarded by UGC,  
TBT-DEAR & TBT-FBT Sponsored College and College with Potential for Excellence by UGC



**ADVANCED MATERIALS - WEBINAR SERIES 2021**  
**Certificate of Participation**

This is to certify that **Ms. T.Sofia Nirmala, Assistant Professor**  
**LOYOLA COLLEGE OF ARTS AND SCIENCE, METTALA, TAMIL NADU, INDIA**

has participated in "ADVANCED MATERIALS - WEBINAR SERIES 2021  
(Event 1) : SUPERCONDUCTORS" on 24<sup>th</sup> August 2021 organized by the  
Department of Physics, St. Joseph's College (Autonomous), Tiruchirappalli  
- 620 002, India.

**Dr. N. RAVI**  
Head of the Department

**Rev. Dr. M. AROCKIASAMY XAVIER SJ**  
Principal



**DEPARTMENT OF PHYSICS**  
**St. JOSEPH'S COLLEGE (Autonomous)**  
**TIRUCHIRAPPALLI - 620002**

Autonomous Department of Physics (DPO) under the BAPC  
Special Strategic Scheme Approved by UGC,  
UPEE 2016 to 2019 FMSF Approved College and  
College with Potential for Excellence for 2018

**ADVANCED MATERIALS - WEBINAR SERIES 2021**

## **Certificate of Participation**



*This is to certify that **Ms. T. Sofia Nirmala, Assistant Professor***

*Loyola College of arts and science-Mettala,  
Tamilnadu, India*

*has participated in "ADVANCED MATERIALS - WEBINAR SERIES 2021  
(Event 2) : Materials characterisation using Non Destructive Testing  
(NDT)" on 20<sup>th</sup> September 2021 organized by the Department of Physics,  
St. Joseph's College (Autonomous), Tiruchirappalli - 620 002, India.*

**Dr. NARAVI**  
Head of the Department

**Rev. Dr. M. AROCKIASAMY XAVIER SJ**  
Principal



## Third order nonlinear optical behavior and optical limiting properties of Ni<sup>2+</sup> ions doped zinc nano-aluminates

T. Sofia Nirmala<sup>a</sup>, N. Iyandurai<sup>b,\*</sup>, S. Yuvaraj<sup>a</sup>, M. Sundararajan<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Loyola College of Arts and Science, Memla, Namakkal, 636 202, Tamilnadu, India

<sup>b</sup> PG and Research Department of Physics, Thiruvalluvar Government Arts College, Rasipuram, Namakkal, 636 401, Tamilnadu, India

<sup>c</sup> PG and Research Department of Physics, Poovendhar College of Arts & Science, M.V. Soudh, Attur, Salem, 636 121, Tamilnadu, India

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Ni doped Zinc Aluminates  
Optical properties  
Structural properties  
Magnetic properties

### ABSTRACT

Nanosized Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) particles were synthesized using microwave assisted combustion process with metal nitrates as starting precursors. The crystalline behavior of the synthesized samples is confirmed through the powder XRD and TEM studies. XPS studies are employed to obtain the oxidation state and the chemical elements details. HR-SEM analysis shows the morphology of agglomerated coalescence behavior. The elemental composition of Zn, Ni, O and Al was qualitatively obtained from EDX analysis. UV-DRS spectra are used to evaluate the optical band gap which is in the range of 3.45 to 3.32 eV. In FTIR spectra, two essential peaks n1 and n2 are endorsed the existence of spinel structured Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5). The exothermic transitions and weight loss of elements is obtained by TG-DTA analysis. The magnetic parameters are confirmed the super paramagnetic behavior for all nickel doped zinc aluminate nanoparticles. The nonlinear optical properties are determined by Z-scan technique. It is found that the optical threshold values are in the range of 5.98, 5.25, 4.85 and 3.73 mW respectively. All the samples are exhibited the defocusing effect at CW laser.

### 1. Introduction

The irradiation of high energy laser beam upon various kinds of materials drives to extraordinary nonlinear optical effect which is extensively applied from medical to modern optoelectronic device. Nowadays, intense laser beam possesses a wide variety of applications such as medicine, defense and different photonic industry thus it needs an immediate action to protect against high fluency laser beam. However the laser technology has more advantageous in the field of photonics, yet it has few disadvantageous to human eyes, optical sensors, and sensitive optical components when it is exposed to high intense. This tends to researchers to work on nonlinear optics to achieve optical limiters with high response speed, high linear transparency as well as linear transmittance [1]. One of the consequential applications of nonlinear optics is optical limiters. Optical limiters are nothing but an optical device which persistently abates the intense laser beam which is hazardous in such a way, Yet it produces high output transmittance for low input intensity [2]. With the help of linear optical phenomena, like linear absorption, linear reflection and transmittance one could not meet the demands of optical limiting application prerequisite. To create dynamic materials for optical limiters, one could be achieved entirely by

the help of nonlinear optical phenomena like nonlinear refractive index, nonlinear absorption [3]. There is a small difference between the linear optical effect and nonlinear effect which concerns the demands of optical application [4–11]. E.g., optical limiter. In the case of linear response, as stated earlier, the output energy emergent out from the sample is equal to the input energy. But in the case of nonlinear, the output energy gets saturated for a particular input irradiance on the sample because of some nonlinear effects.

As mentioned above, a non-parametric and physical process in nonlinear optics, leads to achieve optical limiting process. Few specific processes are listed such as Reverse saturable absorption (RSA), Two-photon absorption (TPA), Nonlinear refraction, Nonlinear scattering, Free carrier absorption, Self-focusing. Including all the above the RSA and TPA are the most important phenomena to acquire the optical limiting process. The researcher has been focused the nonlinear effects over organic and inorganic compounds. For eg., fullerenes (C60), phthalocyanine complexes and some inorganic clusters have been widely investigated. The inadequate optical transparency of OPL resources such as Pc, porphyrins and their derivatives, were confirmed by substantial absorption in the visible area. Nonlinear property of a material would produce the results which are significant to optical limiters

\* Corresponding author.

E-mail address: [iyandurai86@gmail.com](mailto:iyandurai86@gmail.com) (N. Iyandurai).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111950>

Received 29 October 2021; Received in revised form 18 December 2021; Accepted 26 December 2021

Available online 6 January 2022

0925-3467/© 2021 Published by Elsevier B.V.

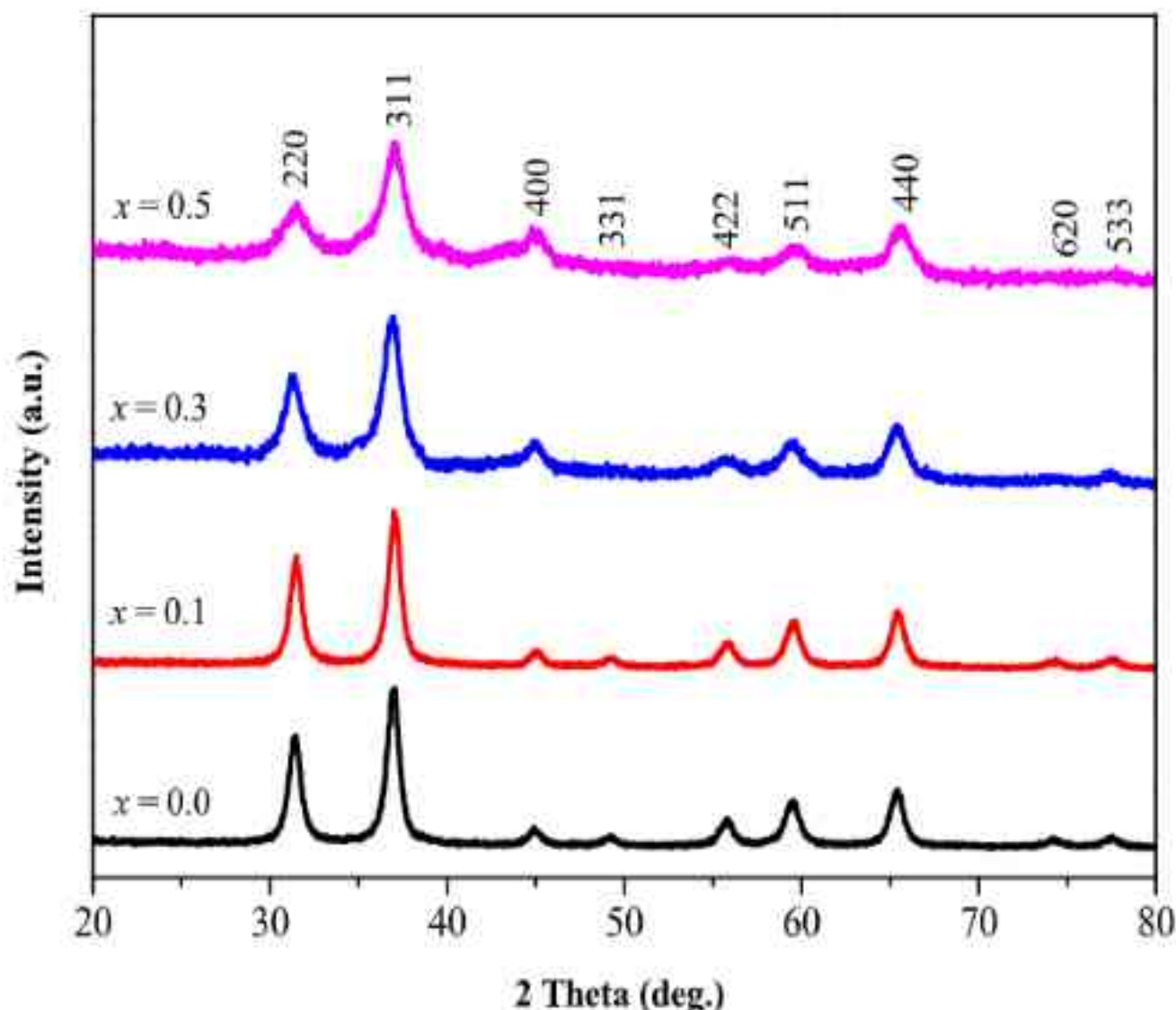


Fig. 1a. Powder x-ray diffraction pattern of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoparticles.

[12–14].

In the field of optoelectronics as well as the photonics, the noble metals play a vital role due to its an interesting optical properties which was attracted by the researcher [15]. In specific, the nonlinear materials are an important key parameter for optical switching and passive-mode optical limiting purpose [16]. In the consequence of theoretical aspect as well as technological aspect, researchers have been interrogated spinel aluminates and its interrelated structures for merely four decades [17]. The crystallographic sites of zinc aluminates are tetrahedral ( $Zn^{2+}$ ) and octahedral ( $Al^{3+}$ ) coordination (A and B sites respectively) with different local symmetries are ascribed as a closely ordered arrangement of ions with cubic structure [18]. Debasis Dhak et al. has observed that the redistribution of cations over A and B sites in aluminates gives various size of particle [19]. Substitution of  $Ni^{2+}$  ions are much concerned to interrogate because of its property variations. In specific, nickel substituted  $ZnAl_2O_4$  aluminates are most significant one whereas  $Zn^{2+}$  was replaced by  $Ni^{2+}$  ions, would be better for nonlinear optical applications like power limiters and switching device.

The Zn aluminates are very responsive to the chemical compositions, sintered temperature and time, various synthetic procedure, and quantity of substitution for transport properties [20]. Thus, deciding on cationic distribution between octahedral and tetrahedral positions in spinel aluminates yields vital role in finding the applications and extends the idea to numerous analysis [21–23]. Microwave assisted combustion is one of the simple methods to produce all the elements present at the ionic level, it exhibits reaction at very short time and inexpensive

compared to other chemical synthesis routes. Consequently, microwave assisted combustion method has been utilized to synthesize  $Ni^{2+}$  doped zinc aluminates.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

The precursors materials are  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  and L-alanine ( $C_2H_5NO_2$ ) as fuel used to synthesize  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  nanoparticles. All the chemical and reagents were purchased from SD fine chemical company and used without further purification. During the sample preparation double deionized water is used. The mixed solution of zinc/nickel, aluminum and L-alanine were maintained in the molar ratio of 1:2. The blended solutions were stirred for 2 h. The nitrates served as oxidizer whereas the L-alanine served as fuel. The ratio between fuel to oxidizer (F/O) (propellant chemistry principle) is retained. Then the solution is taken in silica crucible and kept in normal microwave oven for the combustion approach.

The output power is fixed at 700 Watts and 2.54 GHz frequency for 15 min in the microwave oven. The continue reaction such as boiling, vaporizing, decomposition and dehydration leads to evolution of gas when the microwave energy is applied. In combustion process, ignition and quick flame produce the fluffy-like powders of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). Consequently, the procured powder samples washed several times with ethanol and double deionized water. Then it was put in hot

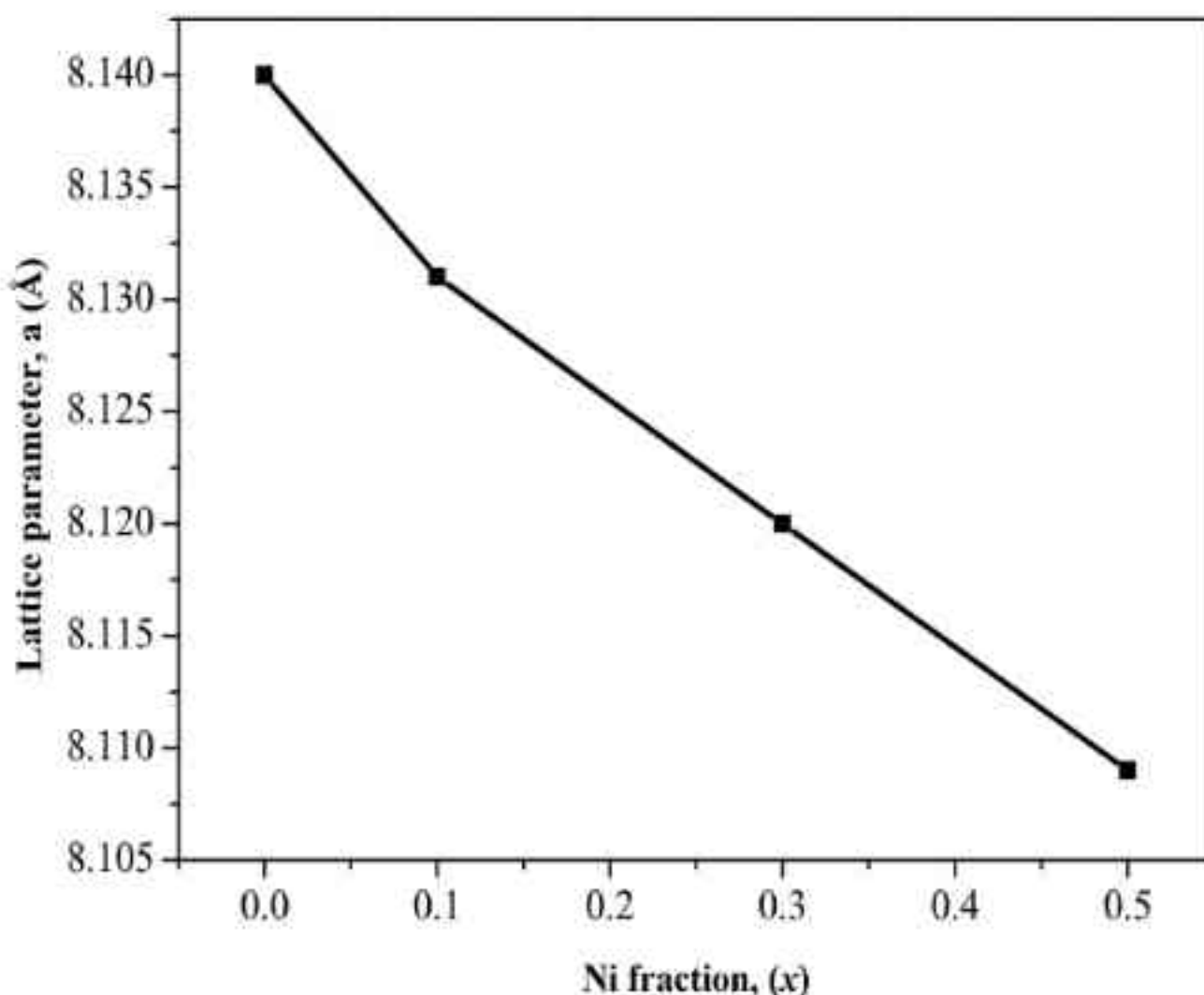


Fig. 1b. Variation of lattice constant of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoparticles.

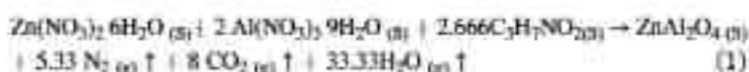
Table 1

Crystallite size, lattice parameter and energy gap of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 < x < 0.5$ ) nanoparticles

Sample Name	Crystallite Size, L (nm)	Effective crystallite size, D (nm) by William-Hall plot	Lattice Parameter, a (Å)	Energy gap (eV)	Strain, $\epsilon$
ZA1	11.40	12.10	8.140	5.45	0.06100
ZNA2	14.25	15.15	8.131	3.57	0.05910
ZNA3	16.75	18.65	8.120	3.51	0.05033
ZNA4	20.31	21.54	8.109	2.32	0.04525

air oven at 90 °C for 1 h to get dry powders. The same method was adopted for  $ZnAl_2O_4$ ,  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0.7}Ni_{0.3}Al_2O_4$  and  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$  it marked as ZA1, ZNA2, ZNA3 and ZNA4 respectively.

The reactions of chemical and the formation of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) aluminates while the microwave combustion technique utilizing L-alanine is given as:



## 2.2. Characterization

The phase formation of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) aluminates at nano scale were recorded through powder XRD (Model RigakuUltima III) among 20°–90° with  $CuK\alpha$  wavelength  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . The information about crystallinity, size and shape of the synthesized

nanoparticles were gained by using JEOL JEM 2100 PLUS electron microscope which is operated at 200 KV. KRATOS-AXIS Ultra DLD XPS apparatus used along dual aluminum-magnesium anodes using Al K $\alpha$  radiation ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) operated at 10 mA and 13 KeV with a resolution of 20 eV and pass energy 160 eV. The carbon 1s peak is served as reference (285.0 eV) to obtain optical binding energy of the powder particles. EDX analyser furnished with FEI Quanta FEG 200 SEM is used to analyse the elemental details and surface morphology. Ultraviolet visible diffuse reflectance spectrum was recorded using double beam Perkin Elmer (Thermo Scientific Evolution 220) spectrophotometer between 200 and 800 nm. The emission behavior was collected over Fluorescence Spectrometer (Varian Cary Eclipse). Fourier transform infrared spectra were taken as a KBr pellet on the Perkin Elmer (Spectrum RX1) spectrophotometer in the range of 4000–400  $cm^{-1}$ . Thermal studies were measured through Thermogravimetric/differential thermal analysis (Perkin-Elmer). VSM were carried out at ambient temperature using (Lake Shore, USA, Model 7404 with 3 magnets). Third order nonlinear parameters were recorded by utilizing Holmarc's Z-Scan System (Model No: HO-ED-LOE-03).

## 3. Results and discussions

### 3.1. Structural analysis

Powder XRD study of the synthesized powders was carried out in order to obtain the phase purity and crystallinity.  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoparticles exhibits diffraction peaks as shown Fig. 1a. It shows that acquired pattern have nine bragg peaks at 31.2°, 36.75°, 44.7°, 49.1°, 55.6°, 59.3°, 65.3°, 74.1° and 77.3° which is corresponds to (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) and (533) Bragg's reflection respectively. All these diffracted peaks are exactly agree with

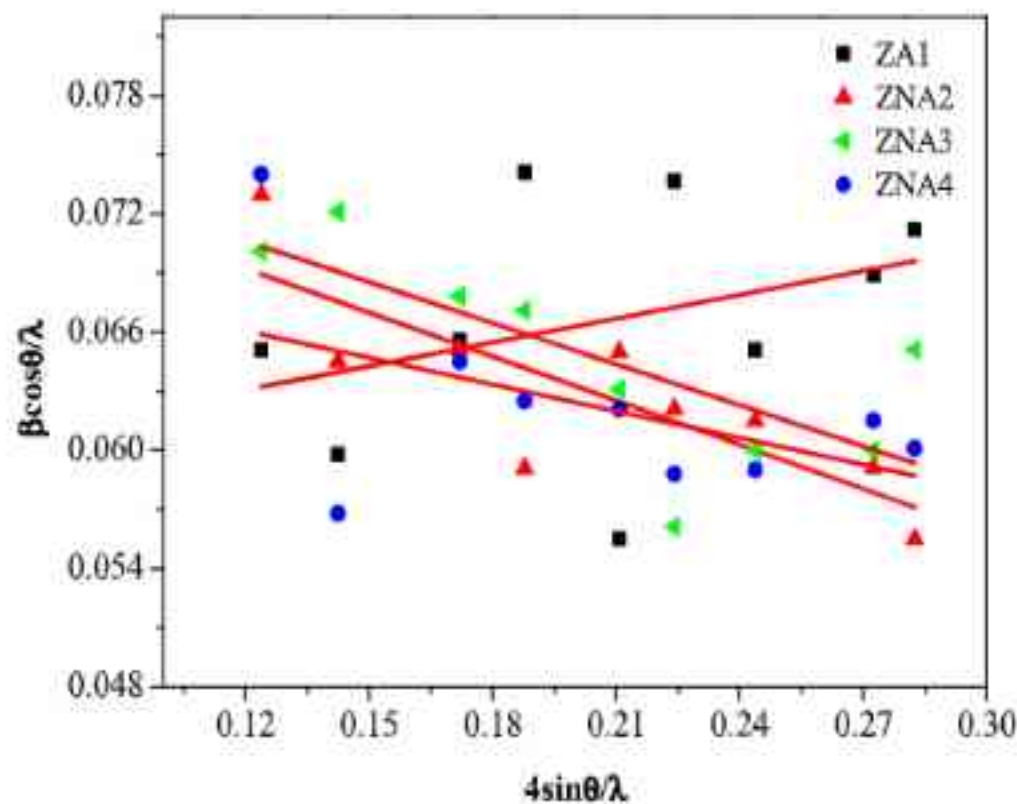


Fig. 1c. Williamson-Hall plot of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoparticles.

JCPDS (card no: 82-1043) which ensure the spinel structured cubic  $ZnAl_2O_4$  phase with  $Fd\bar{3}m$  space group [24]. No extra peak proves the nonappearance of impurity phase. As shown in XRD pattern of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), a slight deviation of the diffracted bragg peaks from high to low degree is observed as incorporation of  $Ni^{2+}$  ion increases. Lattice constant 'a' were evaluated by the given equation

$$\frac{1}{a^3} = \frac{1}{d^3} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2)$$

The lattice parameters of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nano aluminates are shown in Fig. 1b. The lattice parameter value decreases from 8.140 Å to 8.109 Å while adding  $Ni^{2+}$  ions in  $ZnAl_2O_4$  nanoparticles. In the A-tetrahedral position, the rate of relative ionic radius for  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Al^{3+}$  ions were found to be 0.74 Å, 0.70 Å and 0.53 Å, whereas in B-octahedral site, the size of ionic radius were found to be 0.80 Å, 0.69 Å and 0.67 Å for the same metal cations [24]. The decrease in lattice parameter (Table 1) can be caused due to the doping of  $Ni^{2+}$  ions which migrate into B-octahedral site and replace the  $Al^{3+}$  ions which lead to inverse spinel structure.

Debye-Scherrer equation [25] is utilized to estimate crystallite size,

$$L = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

It is determined that the obtained crystallite size is in the range of 11.40–20.31 nm. The linear growth in the size of crystallite is due to the development of nano-clusters which is demonstrated in HRSEM image.

The other structural parameters such as effective crystallite size and lattice strain are evaluated through W-H plot by using the relations,

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon \sin\theta}{\lambda} \quad (4)$$

The graph is drawn among  $4\epsilon \sin\theta/\lambda$  and  $\beta \cos\theta/\lambda$ . The lattice strain values are obtained with the slope of the plot and the effective crystallite sizes are obtained via the intercept (k/d) on y-axis. As seen in Fig. 1c, the positive slope is changed to negative slope while adding  $Ni^{2+}$  ions into  $ZnAl_2O_4$  nanoparticles. It is owing to smaller ionic radius of  $Ni^{2+}$  ions leads to lattice contraction and this resulted on lattice strain values, which are linearly decreased as raises the percentage of nickel ions in zinc aluminate nanoparticles. Moreover, it is found that the effective

crystallite size are 12.10, 15.15, 18.05 and 21.54 nm for  $x = 0, 0.1, 0.3$  and 0.5 respectively. The slight difference among size of the average crystallite value (L) and effective average crystallite value (D) is due to the consideration of internal strains in Williamson Hall plot method.

### 3.2. High resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) analysis

The HR-TEM analysis is used to examine the surface morphology, shape and size of the prepared nanoparticles. As seen in Fig. 2(a and c), it is noted that the value of the crystallite size is in the range of 10–20 nm. The mean value of surface area and crystallite diameter of pure and  $Ni^{2+}$  doped zinc aluminates nanoparticles is to be 25.26 nm and 563.742 with a standard deviation (9.107 and 436.985 nm respectively). The phenomenon of interfacial surface tension causes to the shape of the nanoparticles is to be spherical. As indicated in Fig. 2 (b and d), SAED pattern reveals the Bragg's planes (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) and (533) and it is proved that the structural formation of FCC lattice which is well matched with XRD data.

### 3.3. High resolution scanning electron microscopy analysis

The detail information related to surface morphology and shape of pure and nickel doped zinc aluminates samples is attained from HR-SEM studies. Fig. 3, reveals coalescence and spherical morphology with agglomeration. In addition, the pores are seen in various dimensions on the external surface of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoaluminates is owing to the appearance of considerable amount of gas molecules at the moment of combustion approach.

### 3.4. Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis

The elemental and quantitative studies of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  nanoaluminates carry out through EDX spectroscopy. The EDAX spectrum of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  is as shown in Fig. 4 and the outcome of elemental analysis are presented in table. As indicated in table, the Zn/Ni:Al molar ratio is almost near to 1:2 stoichiometric ratio. The appearance of divalent nickel, zinc, oxygen and trivalent aluminum elements are confirmed by EDX spectra. In addition, the purity of starting materials is endorsed through the absence of any other elements.

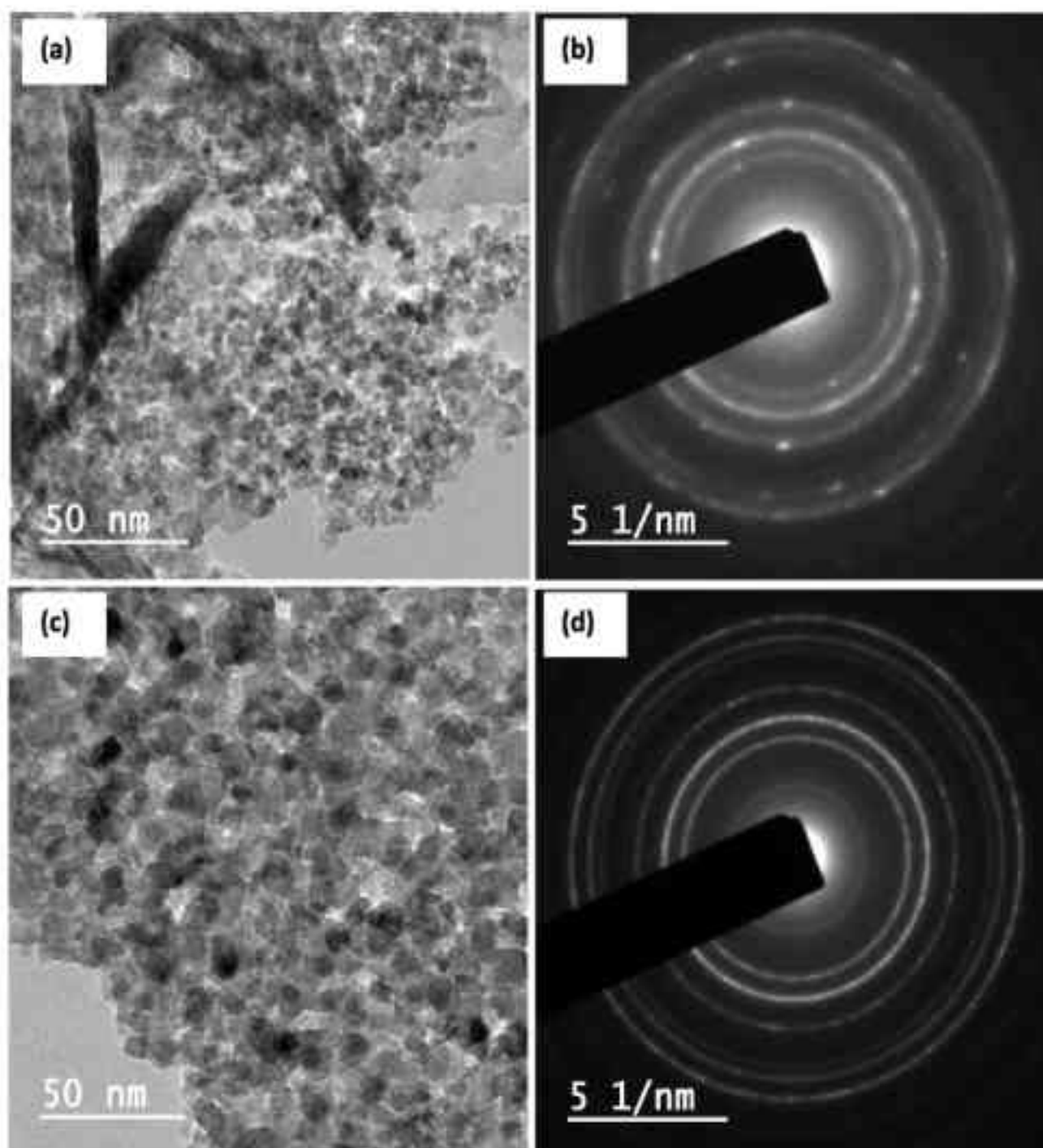


Fig. 2. HR-TEM image with SAED patterns of (a and b)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (c and d)  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

### 3.5. Diffuse reflectance spectroscopy analysis

The optical behavior response of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoaluminates is examined through using UV-DRS spectroscopy. The reflectance data ( $R$ ) is converted as linear absorption coefficient ( $\alpha$ ) when applied Kubelka-Munk function [26].

$$\alpha = F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5)$$

Where,  $R$  - is the reflectance data,  $F(R)$  - is the Kubelka-Munk function.

Optical band gap ( $E_g$ ) energy could be evaluated utilizing a Tauc plot, which corresponds to the following equation [27]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

Where  $\alpha$  - linear absorption coefficient,  $E_g$  - optical band gap,  $A$  - constant,  $n$  - optical transition ( $n = 1/2$  denotes indirect energy bandgap &  $n = 2$  denotes direct energy bandgap).  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  graph is seen in Fig. 5 for pure and nickel doped zinc nanoaluminates. Linear extrapolation is selected for  $n = 2$ , in order to determine the direct bandgap of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). It is obtained that the value of energy band gap

is 5.45 eV, 3.57 eV, 3.51 eV and 3.32 eV. The optical band gap values are decreases as increases  $\text{Ni}^{2+}$  ion concentrations is indicates that addition of new energy levels among the energy bands [28].

### 3.6. Fourier transform infrared spectroscopy analysis

The function groups information is attained by FTIR spectroscopy. As seen in Fig. 6, the FTIR spectra of pure and nickel doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles have been recorded from 400 to 4000  $\text{cm}^{-1}$ . The notable frequency band is observed over 447  $\text{cm}^{-1}$ , 472  $\text{cm}^{-1}$ , 556  $\text{cm}^{-1}$ , 619  $\text{cm}^{-1}$ , 694  $\text{cm}^{-1}$ , 1110  $\text{cm}^{-1}$ , 1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1384  $\text{cm}^{-1}$ , 1447  $\text{cm}^{-1}$ , 1565  $\text{cm}^{-1}$ , 1610  $\text{cm}^{-1}$ , 2855  $\text{cm}^{-1}$ , 2926  $\text{cm}^{-1}$  and 3436  $\text{cm}^{-1}$ . The phase formation of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  is endorsed by the frequency band between 447 and 694  $\text{cm}^{-1}$ . In particular, the frequency band at 447, 472  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to  $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$  metal ions whereas the frequency band at 556, 619  $\text{cm}^{-1}$  and 694  $\text{cm}^{-1}$  is related to stretching vibrations of  $\text{Zn}/\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$  metal ions [29]. The other significant frequency bands at 1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1384  $\text{cm}^{-1}$ , 1447  $\text{cm}^{-1}$ , 1565  $\text{cm}^{-1}$  and 1610  $\text{cm}^{-1}$  are correspond to intrinsic stretching vibrations of OH/hydroxyl groups [30]. The small frequency band at 2855  $\text{cm}^{-1}$ , 2926  $\text{cm}^{-1}$  and 3436  $\text{cm}^{-1}$  are

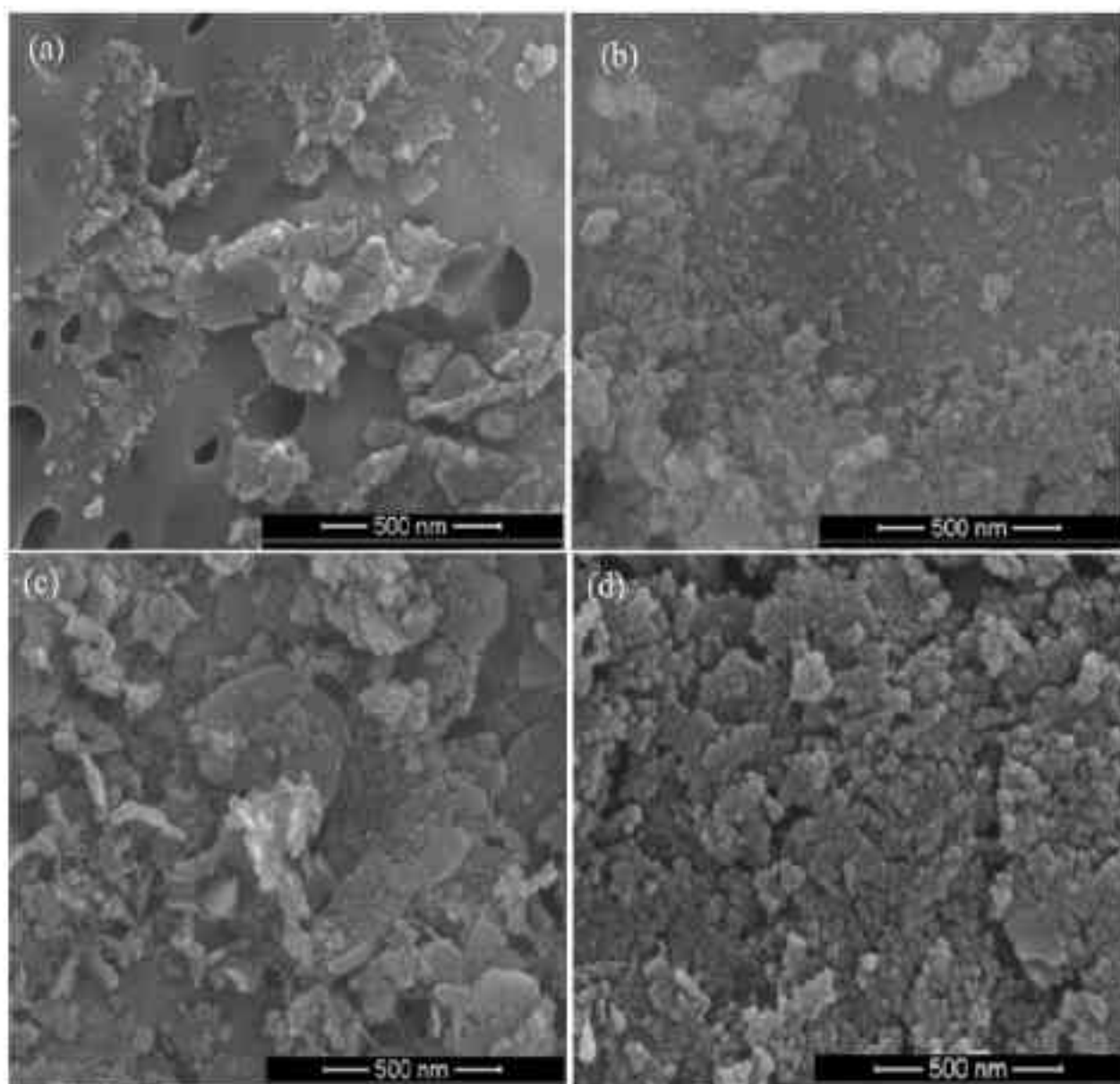


Fig. 3. HR-SEM images of (a)  $ZnAl_2O_4$  (b)  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$  (c)  $Zn_{0.7}Ni_{0.3}Al_2O_4$  and (d)  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$  nanoparticles.

belongs to asymmetric vibrations of C-H molecules [31].

### 3.7. Thermal analysis

TG-DTA curve is seen in Fig. 7 for  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoaluminates. The exothermic transition peak at 324 °C is observed due to zinc nitrate dehydrations. The oxidation/burning of organic elements make a large exothermic process which reflected in a broad peak at 324 °C. Moreover, above 600 °C the existence of zinc aluminate nanoparticles is confirmed in DTA curve [32]. As shown in Fig. 7, weight loss process is observed in TG curve at two stages. The first stage of weight loss is noticed as 1.2, 6.71, 3.05, 4.56% is due to the removal of organic and adsorbed water molecules. 8.6, 5.34, 3.42 and 2.31% weight loss is observed in second stage is owing to the decomposition of remaining components. In addition, it is noted that there is no weight loss above 600 °C which confirm the elimination of all other organic and residual compounds [33,34].

### 3.8. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis

The oxidation state, chemical state and surface of the elements of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) can be determined via the XPS studies. As indicated in Fig. 8b, the elemental peaks like Zn 2p, Ni 2p, Al 2s, O 1s and Cls are proved the phase forming of pure and nickel doped  $ZnAl_2O_4$

nanoaluminates. The existence of divalent Zn ions in A-tetrahedral location are endorsed by the spectra (Fig. 8a) Zn 2p which comprises of peaks at Zn 2p<sub>1/2</sub> and Zn 2p<sub>3/2</sub> associated to binding energy 1042.64 eV and 1019.65 eV respectively [35]. The appearance of divalent Ni<sup>2+</sup> ion in A-tetrahedral location are confirmed through Ni2p spectra and comprises which show doublet peaks of Ni2p<sub>1/2</sub> and Ni2p<sub>3/2</sub> connected to the binding energy 871.48 and 853.89 eV respectively [36]. The occupancy of trivalent Al<sup>3+</sup> ions in B-octahedral location is ensured through the Al 2p and Al 1s spectra (Fig. 8b) and their related binding energy 72.43 and 87.40 eV. The hydroxide (OH<sup>-</sup>) in the surface hydroxyl, the surface adsorbed oxygen (O<sup>2-</sup>) of metal oxides and physically adsorbed H<sub>2</sub>O causes to appear O 1s spectra and their associated binding energy of 529.62 eV [37].

### 3.9. VSM hysteresis loop analysis

The parameter which is related to magnetic properties is measured through VSM studies. The VSM spectra are recorded among -15 kOe to +15 kOe at ambient temperature. As seen in Fig. 9, the super paramagnetic behavior is observed for  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoaluminates [38]. It is found that the value of coercivity (H<sub>c</sub>) 161.72, 14.41, 63.50 and 92.93 Oe, whereas the retentivity (M<sub>r</sub>) 0.00930, 0.00323, 0.00699 and 0.00634 emu/gm of pure and nickel doped zinc aluminates (Table 2). Lattice defects, magnetic super exchange

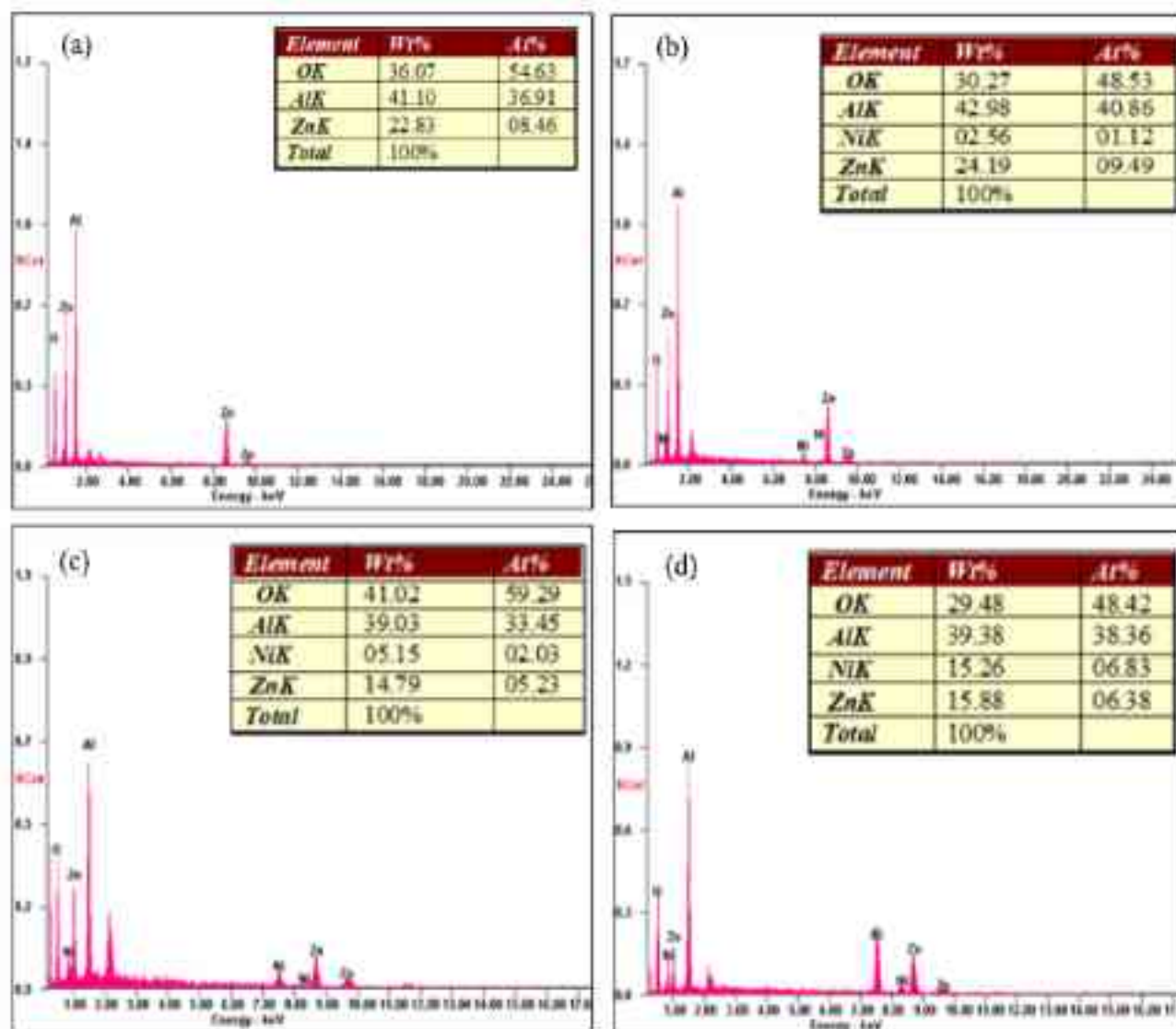


Fig. 4. EDX spectra of (a)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (b)  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$  (c)  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$  and (d)  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$  nanoparticles.

interaction and random spin orientation induce a little variation in magnetic coercivity and retentivity values [39]. Furthermore, addition of  $\text{Ni}^{2+}$  ions into Zn aluminate which results in cationic re-distribution also changes the magnetic parameters values.

### 3.10. NLO studies

Z-Scan is a simple and single beam characterization method. It gives the nonlinearity which comprises both magnitude and sign. In addition to that, it shows close similarity to optical limiting geometries. In-depth study of Z-scan technique not only present valuable information on the nonlinear optical attributes of a sample yet additionally yield essential information with respect to the optimization condition of the optical power limiting setup (i.e. the ideal sample position and ideal sample thickness). This influence Z-scans as the favoured procedure while assessing materials for the application of optical limiters.

#### 3.10.1. Open aperture

Fig. 10a, 10b, 10c and 10d shows the recorded pattern of open aperture for nickel substituted zinc aluminate nanoparticles. From the data, it was concluded that the nonlinear absorption was experienced by all the samples and it gives the maximum transmittance at the point of the focus is mainly because of the saturable absorption property. Here, the normalized transmittance increases when the sample is moving towards the point of focus and then decreases when it is moving away from the focus. Saturable absorption is a remarkable absorption process was

evidenced by the normalized data of transmittance. The determined values of the nonlinear absorption coefficient ( $\beta$ ) at the power of  $38 \mu\text{J}$  are displayed in Table 3. In our case, the optical energy gap of nickel doped zinc aluminate nanoparticles lies in between 5.45 and 3.32 eV which is significantly noticed by UV-DRS. Thus, the phenomena of single photon absorption (532 nm, 3.32 eV) would be prevailed by the process of excitation of laser [17]. In this work, the CW laser was used as an excitation source and the nonlinearity is dependent on thermal effect where the samples act as a thermal lens itself [40]. Therefore, the nonlinear absorption is expected from the type of saturable absorption which is indicated in the open aperture z-scan. At this point, we can say the nonlinearity depends purely on the thermal effect which can be satisfied by the process of single photon absorption rather than the multi-photon absorption process.

#### 3.10.2. Closed aperture

The Z-scan data for closed aperture confirms the existence of nonlinear refraction of  $\text{Ni}^{2+}$  ions substituted zinc aluminate nanoparticles were shown in Fig. 10a (a) – Fig. 10d (b). In general, the nonlinear refraction of the sample can be positive or negative based on self-focusing or self-defocusing phenomena when it was excited by the CW laser. The nonlinearity of all the samples can be directly noticed in the far-field, while conducting an experiment in the laboratory, that when the sample near to the laser source it exhibits linear transmittance, and it was increased to reach maximum at the focus ( $z = 0$ ), and when it is moving towards the far-field aperture started to decrease to become

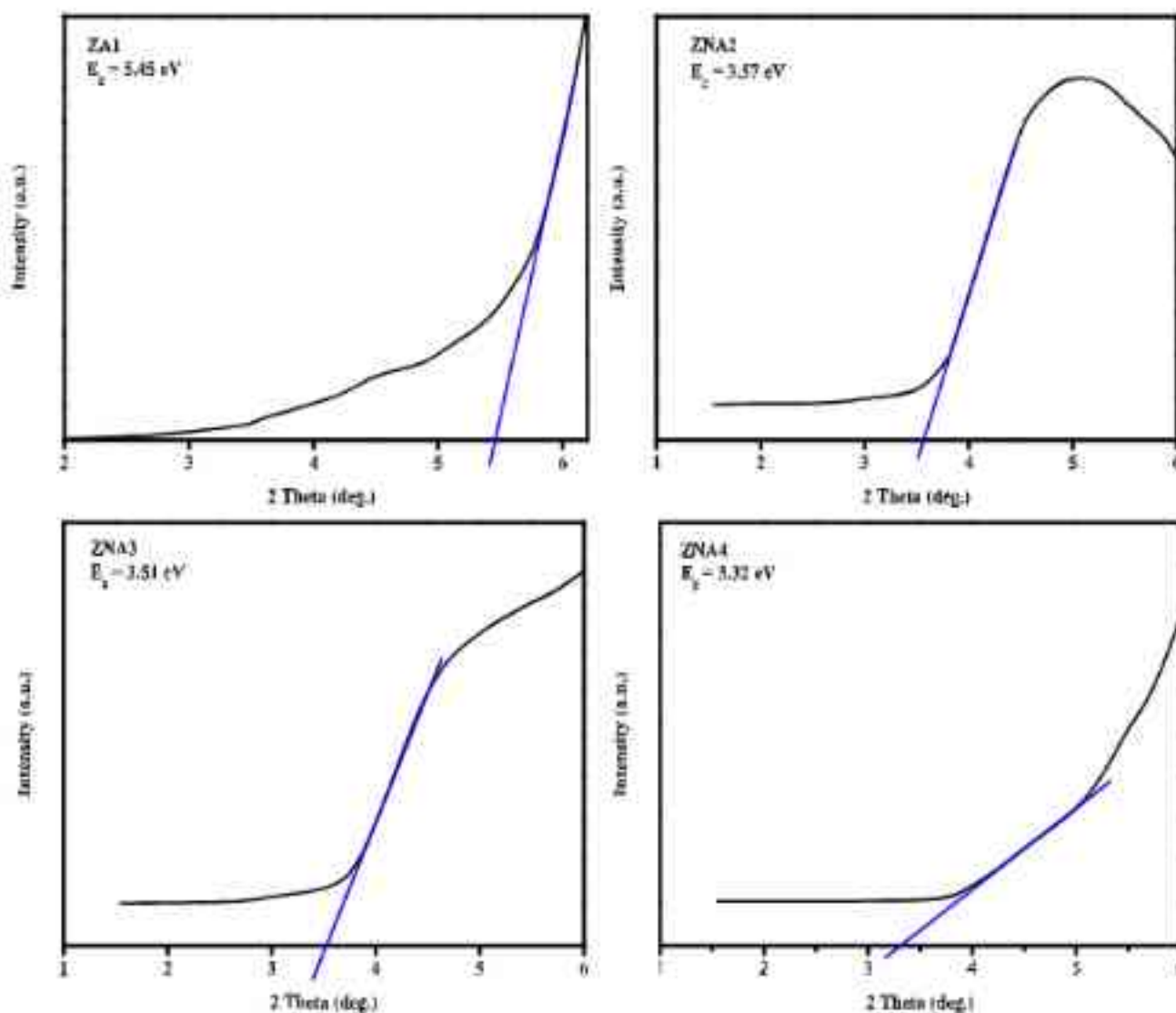


Fig. 5.  $(F(R)h\nu)^2$  versus  $h\nu$  for  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.5$ ) nanoparticles.

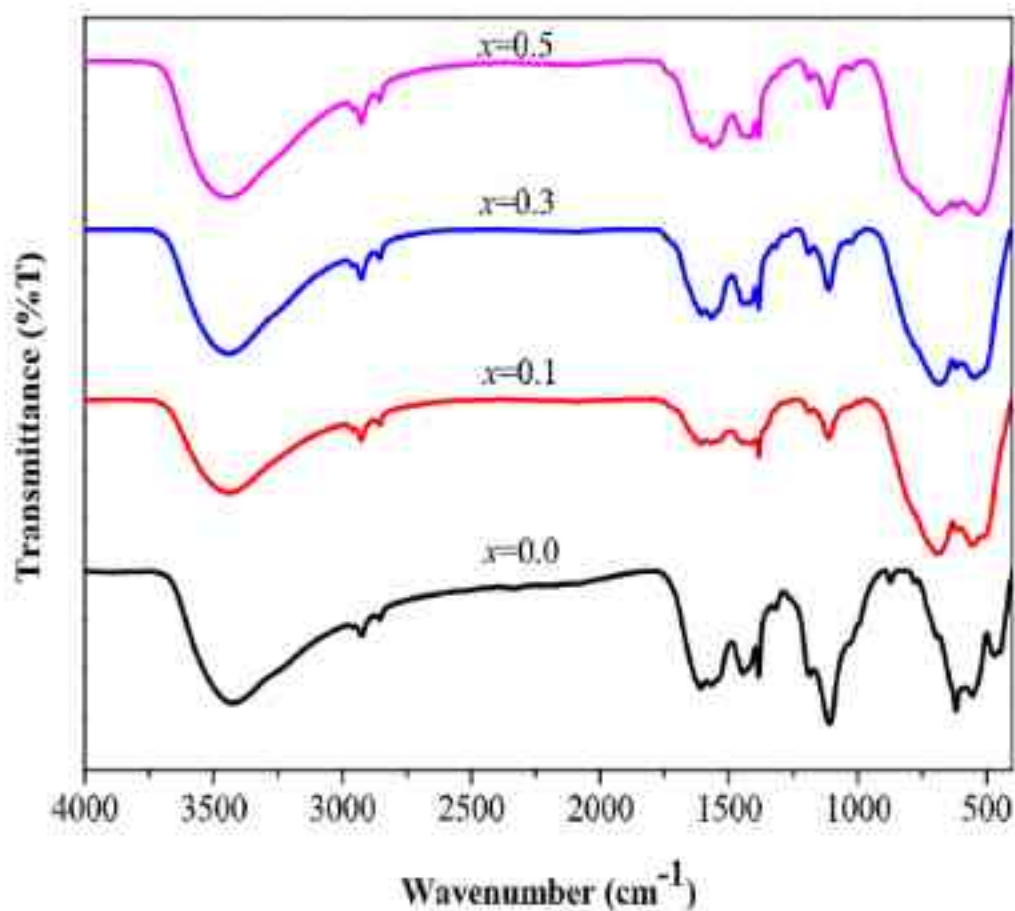


Fig. 6. FT-IR spectra of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoparticles.

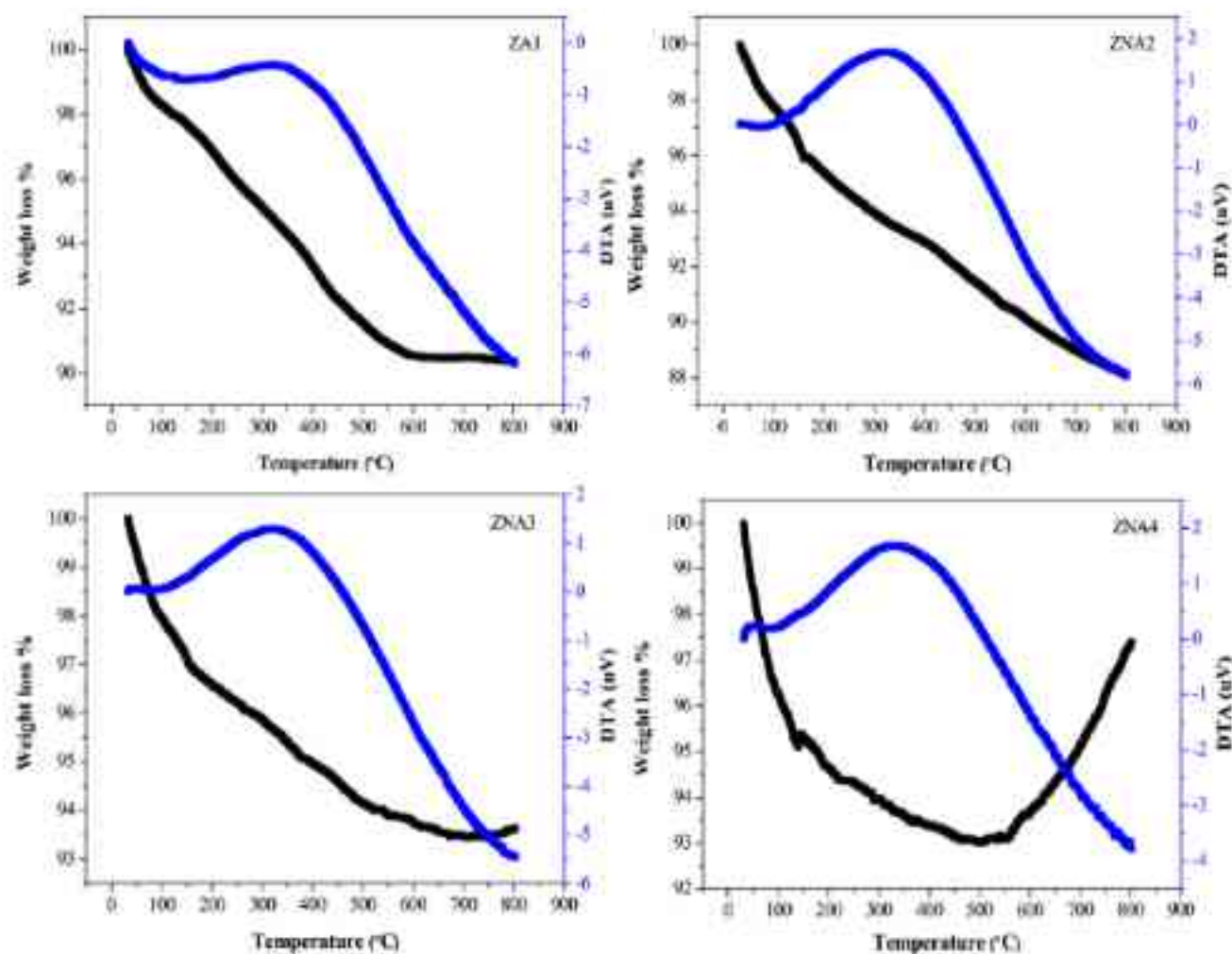


Fig. 7. TG-DTA of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoparticles.

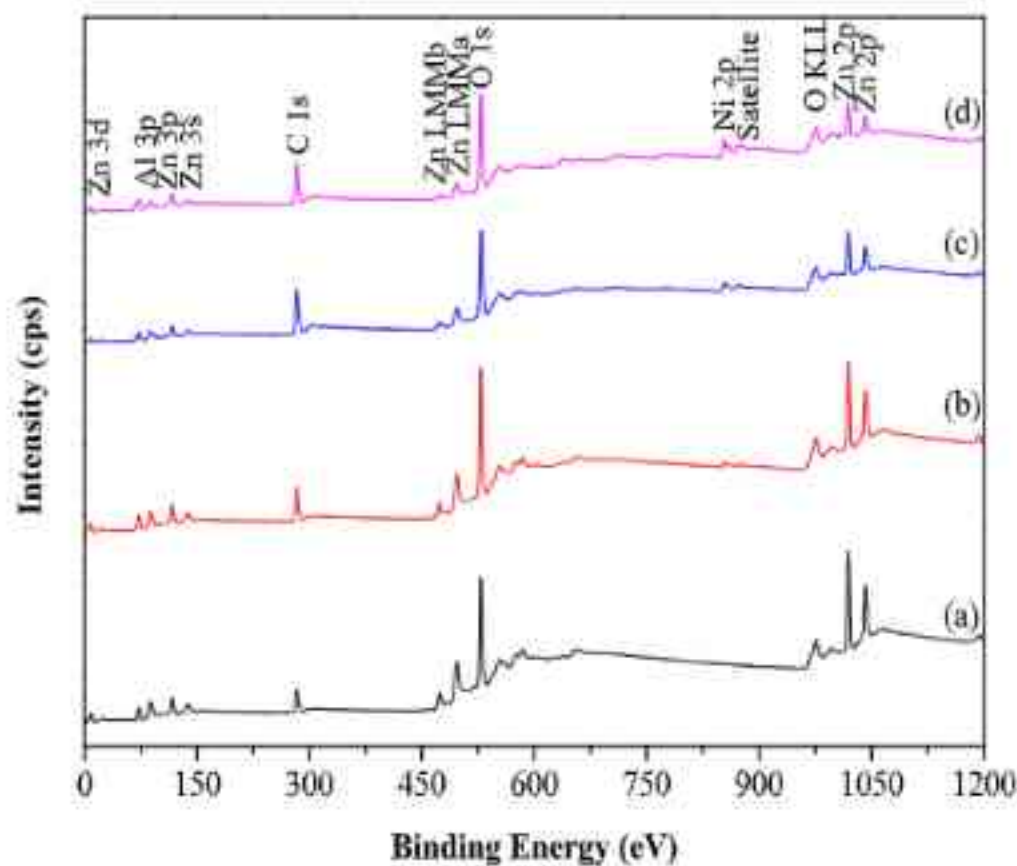


Fig. 8a. XPS wide scan spectra of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoparticles.

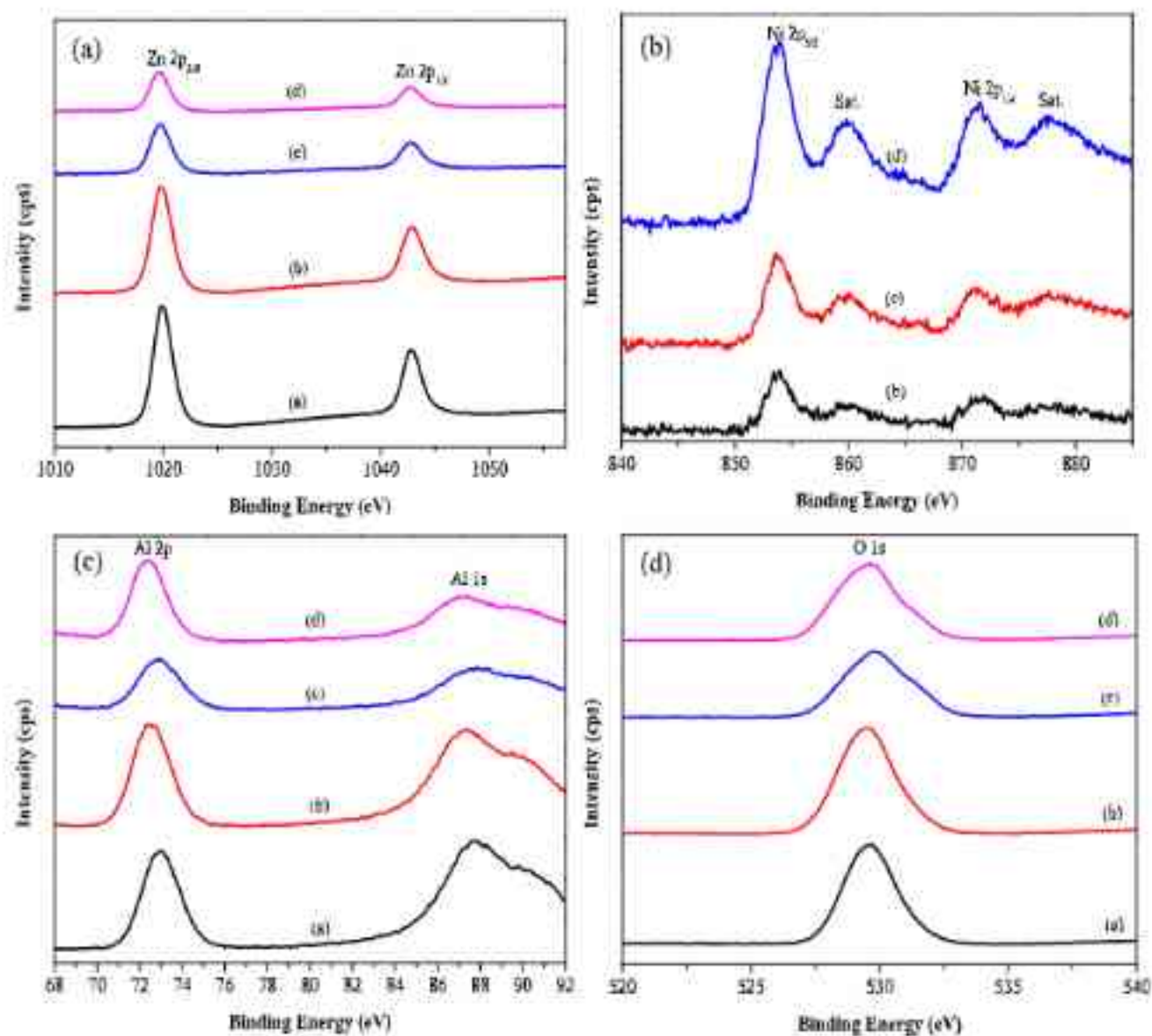


Fig. 8b. (a) Zn 2p, (b) Ni 2p, (c) Al 2p and (d) O 1s spectra of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 < x < 0.5$ ) nanoparticles.

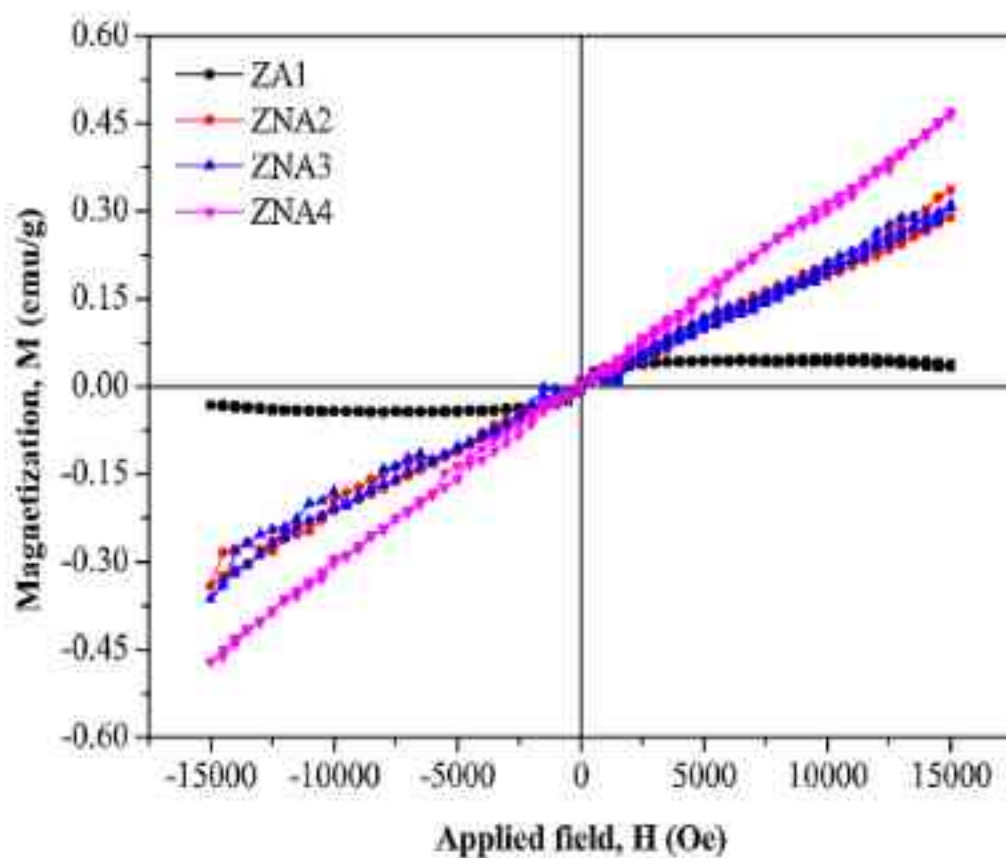


Fig. 9. Hysteresis loop of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 < x < 0.5$ ) nanoparticles.

**Table 2**  
Coercivity and retentivity values of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 < x < 0.5$ ) nanoparticles.

Sample Name	Coercivity (Oe)	Retentivity (emu/g)
ZA1	161.72	0.00930
ZNA2	14.41	0.00323
ZNA3	63.50	0.00699
ZNA4	92.92	0.00638

linear. The results illustrated that the obtained peak followed by valley is mainly because of self-defocusing [41] effect as well as negative nonlinearity behavior of the sample under CW 532 nm laser.

### 3.10.3. Third order

Distinguishable features of Z scan experiment was calculated [40] and tabulated in Table 3. It was observed that as the dopant concentration of nickel increases the third order nonlinear susceptibility has increased in zinc aluminate. These types of advantageous results emerging out the industrial importance in the field of opto-electronics in particular in optical modulators, data storage device, optical telecommunication systems, conversion of optical signals. Among all these, optical power limiter is an important application. These outcomes confirmed that, these systems have been potentially making use of device fabrication in optical switching and optical limiting.

### 3.11. Optical limiting (OL) studies

The optical limiters are exploited by the nonlinearity which was exhibited by the sample. To reveal the phenomena of optical limiting, the sample was irradiated with CW laser beam is analogous to the typical setup of Z-Scan assisted with the combination of polarizer-analyzer (PA). The limiting amplitude defined as the increase in the input value, the output power conquered a plateau and finally gets saturated at a point whereas the transmitted power attains linear variations with the input intensity. In this case, as the dopant increases the efficiency of the optical limiting was found to be increased with the decrease in the limiting amplitude was shown in Fig. 11. The threshold values are considered as a essential parameter of optical limiters and found to be 5.96, 5.25, 4.85 and 3.73 mW for the concentrations of  $x=0.00$ , 0.10, 0.30 and 0.50 respectively. This indicates that  $Ni^{2+}$  ions probably increase the efficiency of threshold value in zinc spinel aluminate.

Specifically, the optical performance of spinel aluminates was acquired by the transfer of charge between 3d state of  $Al^{3+}$  ions and 2p state of  $O^{2-}$  ions [42]. Therefore, self-trapping of charge transfer mechanism was chosen to explain the distinction of optical performance and the mechanism can be controlled by the lattice strain. The structural deformation, as well as the lattice strain, was achieved as the  $Ni^{2+}$  atoms being introduced into the zinc aluminates system. The foreign ( $Ni^{2+}$ ) atom occupies either octahedral or tetrahedral site which depends on the inverse or normal spinel system. Self-trapping of CT transition is improved by stimulated lattice strain. It is replicated via its extended lifetime in the excited state. As a result, notable modification takes

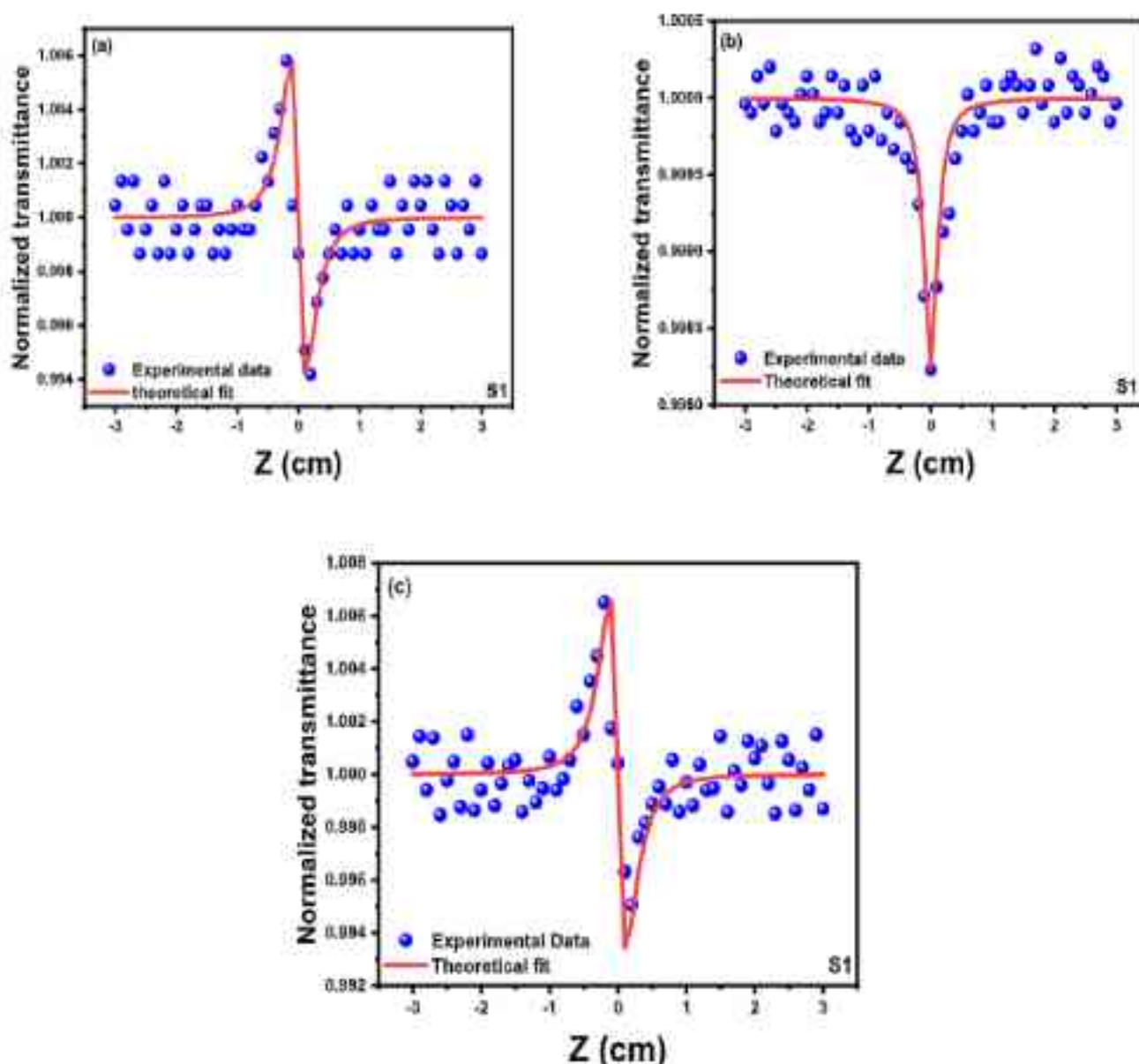


Fig. 10a. (a) Closed, (b) Open and (c) ratio of closed to open aperture Z-scan pattern of ZA1.

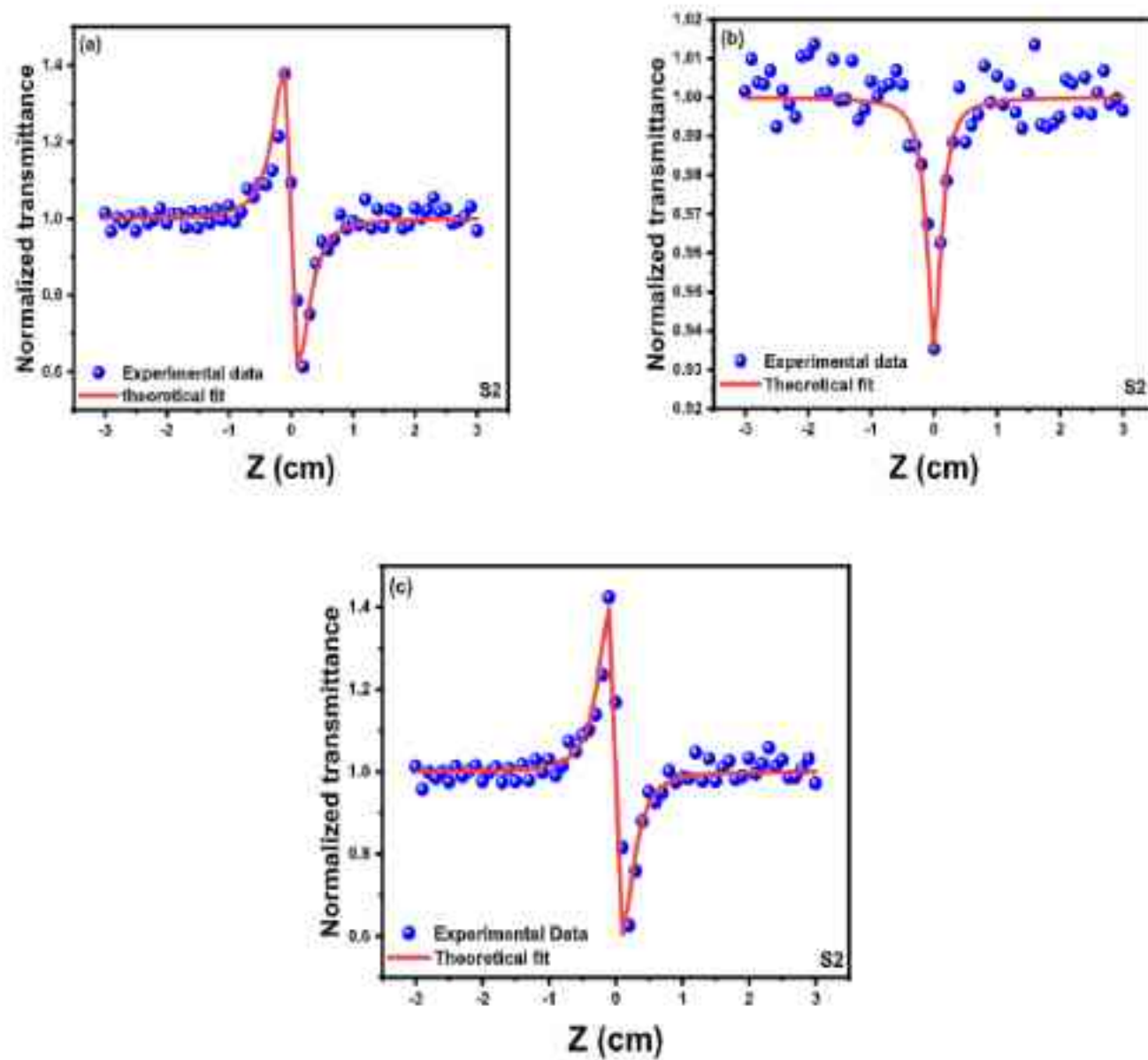


Fig. 10b. (a) Closed, (b) Open and (c) ratio of closed to open aperture Z-scan pattern of ZNA2.

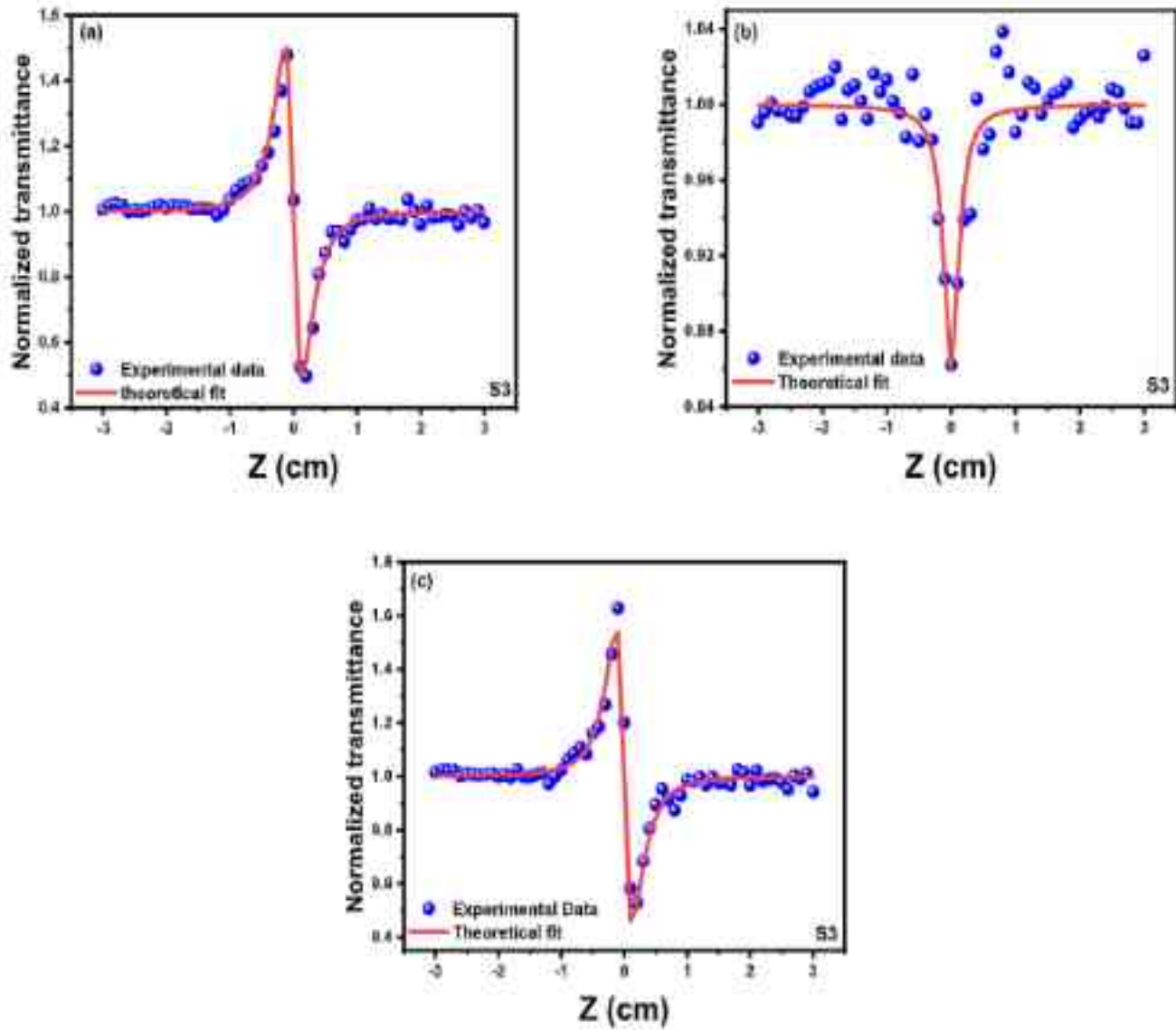


Fig. 10c. (a) Closed, (b) Open and (c) ratio of closed to open aperture Z-scan pattern of ZnAs<sub>2</sub>.

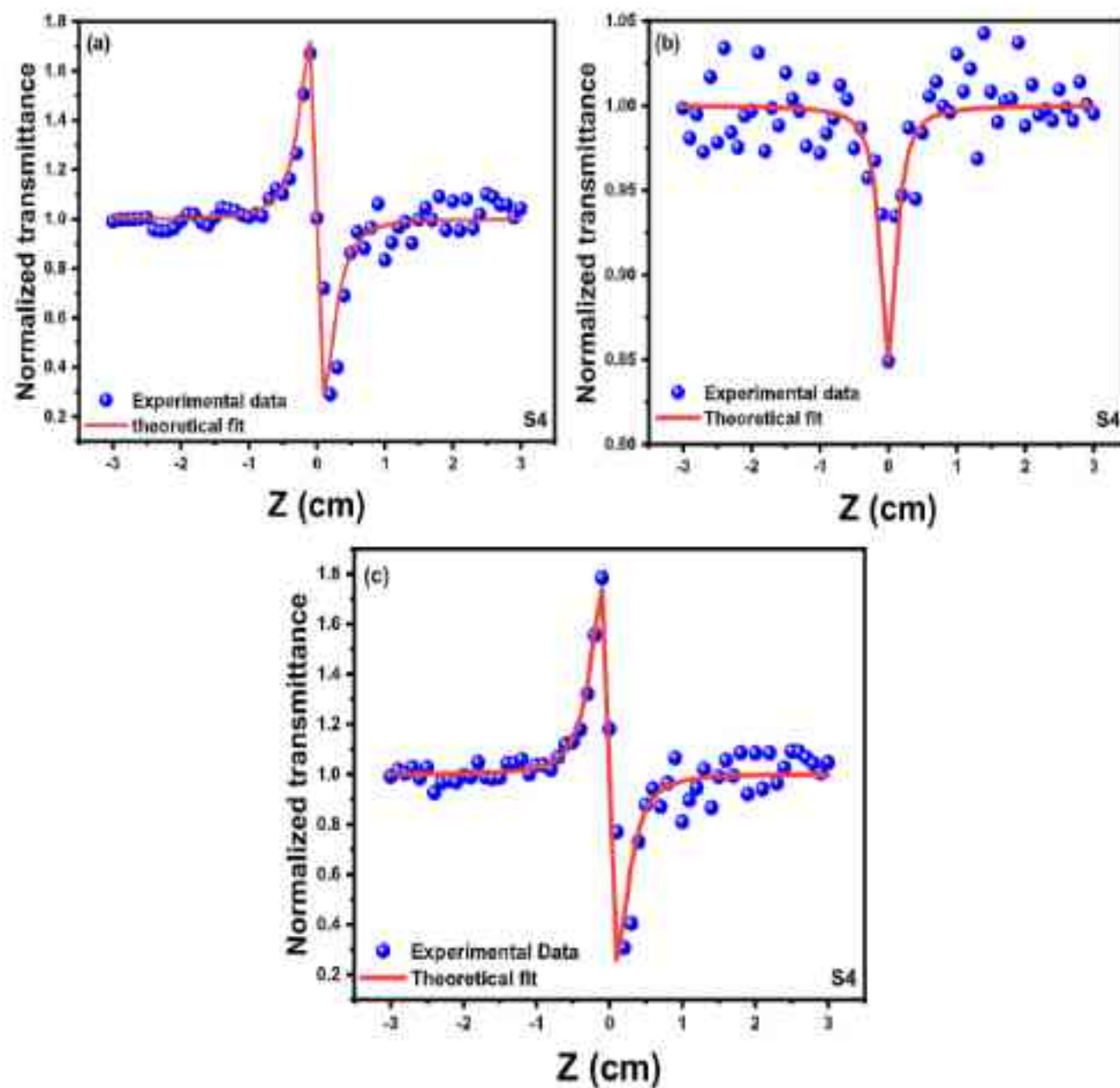


Fig. 10d. (a) Closed, (b) Open and (c) ratio of closed to open aperture Z-scan pattern of ZNA4.

Table 3.

Third order nonlinear parameters of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoparticles.

Sample Code	$n_2$ ( $cm^2/W$ )	$\beta$ ( $cm/W$ )	$Re \chi^{(3)}$ ( $cm^2/W$ )	$Im \chi^{(3)}$ ( $cm^2/W$ )	$\chi^{(3)}$ (a.u.)
ZA1	$2.47 \times 10^{-21}$	$0.00155 \times 10^{-4}$	$3.405 \times 10^{-7}$	$0.079 \times 10^{-7}$	$0.7 \times 10^{-4}$
ZNA2	$1.15 \times 10^{-20}$	$0.0451 \times 10^{-4}$	$1.678 \times 10^{-7}$	$2.970 \times 10^{-7}$	$3.41 \times 10^{-4}$
ZNA3	$1.84 \times 10^{-20}$	$0.129 \times 10^{-4}$	$2.995 \times 10^{-7}$	$8.853 \times 10^{-7}$	$9.35 \times 10^{-4}$
ZNA4	$2.27 \times 10^{-20}$	$0.131 \times 10^{-4}$	$4.014 \times 10^{-7}$	$0.788 \times 10^{-7}$	$1.05 \times 10^{-4}$

places in nonlinear absorption coefficient [ $\beta$ ]. Thus, the effectiveness of the optical limiting devices is enhanced by the phase transitions [40,42] from inverse to normal spinel (which specified the presence of excess  $Al^{2+}$  ions in octahedral). At higher concentrations of  $Ni^{2+}$  ions expose better nonlinear absorption (which is demonstrated in Table 3) and limiting threshold.

#### 4. Conclusion

$Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoaluminates were prepared by microwave assisted combustion technique. The structural analysis of synthesized samples was obtained from XRD and XPS studies which confirmed that the prepared pure and  $Ni^{2+}$  ion substituted zinc aluminate system exhibits cubic structure and matches well with JCPDS. SAED pattern confirms the crystalline behavior of the samples with FCC lattice. The HR-SEM images reveal that the synthesized spinel-aluminates

were well-crystallized spherical grains with uniform distribution. The EDX spectra exactly point out the existence of Zn, Ni, Al and O peaks alone which confirms the purity of synthesized aluminate samples. The values of optical band gap start to linearly decrease from 5.45 to 3.32 eV as the  $Ni^{2+}$  dopant fraction increases. The existence of absorption bands corresponding to metal oxygen ions in octahedral and tetrahedral complexes is confirmed by the FTIR spectra. The values of  $n_2$  (nonlinear refraction) and  $\beta$  (nonlinear absorption) are observed through Z-scan method and results were compared. It was observed that there is an increasing trend in third-order susceptibility which can be ascribed to a greater degree of application in NLO devices. Especially the confirmation of the superior optical limiting property of nickel doped zinc aluminate system give rise to wider and new possibilities to employ the material in optical device fabrication and for commercial use.

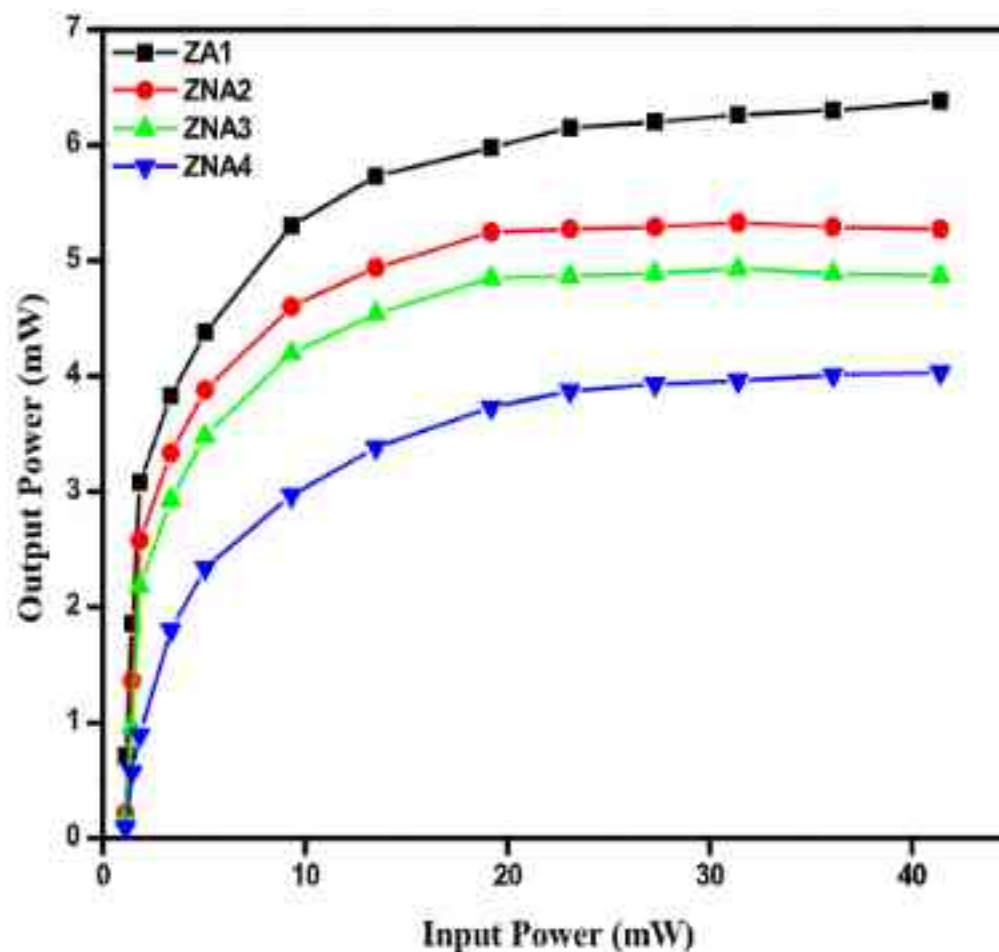


Fig. 11. Optical limiting characteristic of  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanoparticles.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### References

- [1] P. Hood, B. Pochter, K. Lewis, J.W. Perry, D. Hagan, R. Sutherland, *Materials for optical limiting II*, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 479 (Unseeded Source).
- [2] Richard C. Hollins, *Materials for optical limiters*, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (2) (1999) 189–196, [https://doi.org/10.1016/S1368-0336\(99\)00009-1](https://doi.org/10.1016/S1368-0336(99)00009-1).
- [3] Junpeng Gao, Tallir Y. Chang, Ian Mc Michael, Jian Ma, John H. Hong, Light-controlled electro-optic power limiter with a  $Bi_2O_3$  crystal, *Opt. Lett.* 24 (1999) 981–983, <https://doi.org/10.1364/OL.24.000981>.
- [4] Lihao Kang, Rodrigo Sato, Boyi Zhang, Yoshihiko Takeda, Jia Tang, Broadband and comparative third-order nonlinearities in reduced graphene oxide with CVD graphene, *Opt. Mater.* 110 (2020) 110463, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110463>.
- [5] J. Svanda, Y. Kalchayova, A. Ajami, W. Husinsky, P. Macháček, J. Siegel, Z. Kolář, P. Štěpánek, V. Švorčík, O. Lyutakov, Nonlinear optical properties and markedly higher two-photon absorption of ordered e-shaped plasmon-active metal nanostructures, *Opt. Mater.* 112 (2021) 110695, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110695>.
- [6] Yungchun Dai, Tingzhan Yan, Ruijin Hong, Chunshan Tao, Hui Lin, Qi Wang, Dawei Zhang, Graphene oxide induced the enhancement of nonlinear optical response of ITO films, *Opt. Mater.* 113 (2021) 110841, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110841>.
- [7] K.B. Manjunatha, Deepak Ramakrishna, B.J. Rudresha, Albin Antony, P. Poornesh, Design, synthesis and nonlinear optical characterization of novel mixed ligand ruthenium metal-organic complex, *Opt. Mater.* 107 (2020) 110068, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110068>.
- [8] C. Babesha, Mohammed A. Aziz, TC Sabari Girish, Genuine two-photon absorption and excited state absorption in Fe nanowires decorated  $\beta$ -BaWO<sub>4</sub> nanoplatelets, *Opt. Mater.* 95 (2019) 109267, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109267>.
- [9] Longfei Guo, Noriyuki Okamoto, Lihua Zhang, Seichi Watanabe, Molten salt-assisted shape modification of  $CaFe_2O_4$  nanorods for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue, *Opt. Mater.* 119 (2021) 111295, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111295>.
- [10] B. Karthikeyan, R. Vennampersal, Structural and optical characterization of  $Mg_2SiO_4$  and  $Mg_2SiO_4$ - $Pr_2O_3$  nanocomposites for optical devices, *Opt. Mater.* 123 (2022) 111878, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111878>.
- [11] Fahimeh Abolmaji, Salimeh Kimiagar, Samira Zolghadr, Hydrothermal synthesis of hematite-GO nanocomposites at different GO contents and potential application in nonlinear optics, *Opt. Mater.* 95 (2019) 109285, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109285>.
- [12] Robert Frey, Christof Flytzanis, Optical limiting in resonant Faraday media, *Opt. Lett.* 25 (11) (2000) 838–840, <https://doi.org/10.1364/OL.25.000838>.
- [13] E.V. Becker, E.A. Romanova, L.A. Melnikov, T.M. Benson, P. Sewell, All-optical power limiting in waveguides with periodically distributed Kerr-like non-linearity, *Appl. Phys. B* 73 (5–6) (2001) 531–534, <https://doi.org/10.1007/s003400100672>.
- [14] Lee W. Tutt, Thomas F. Boggess, A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials, *Prog. Quant. Electron.* 17 (1993) 299–338, [https://doi.org/10.1016/0079-6727\(92\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0079-6727(92)90004-5).
- [15] Van Stryland, W. Eric, H. Vanherzeele, M. Am Woodall, M.J. Scifano, Arthur L. Smil, Shikhar Gupta, Thomas F. Boggess, Two-photon absorption, nonlinear refraction and optical limiting in semiconductors, *Opt. Eng.* 24 (1985) 244613, <https://doi.org/10.1117/12.7073638>.
- [16] Mukesh P. Joshi, J. Sviatkiwicz, Fuming Xu, Pooja N. Prasad, B.A. Reinhardt, Ram Kannan, Energy transfer coupling of two-photon absorption and reverse saturable absorption for enhanced optical power limiting, *Opt. Lett.* 23 (1998) 1742–1744, <https://doi.org/10.1364/OL.23.001742>.
- [17] S. Yuvaraj, N. Manikandan, G. Vinitha, Effect of  $Zn^{2+}$  ions on third-order nonlinear optical behavior and power limiting properties of manganese ferrite nanoparticles, *Photonics Nanostructures - Fundam.* 45 (2021) 100022, <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2021.100022>.
- [18] T. Soffa Nirmala, N. Jayandurai, S. Yuvaraj, M. Sundararajan, Effect of  $Cr^{3+}$  ions on structural, morphological, optical and magnetic behaviors of  $ZnAl_2O_4$  spinel, *Mater. Res. Express* 7 (2020), 046104, <https://doi.org/10.1016/j.mrex.2020.046104>.
- [19] Debanis Dinkar, Panchanan Pramanik, Particle size comparison of soft-chemically prepared transition metal (Co, Ni, Cu, Zn) aluminate spinels, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1014–1022, <https://doi.org/10.1111/j.1551-0918.2005.80760.x>.
- [20] Sergio Lucchesi, A. Della Giura, U. Russo, Cation distribution in natural Zn-aluminate spinels, *Mineral. Mag.* 62 (1998) 41–54, <https://doi.org/10.1180/002646198547450>.
- [21] Thamir Tangcharoen, T. Jiraraj, Chamapa Kongmark, Optical properties and versatile photocatalytic degradation ability of  $MAI_2O_4$  ( $M = Ni, Cu, Zn$ ) aluminate spinel nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 8996–9006, <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8024-4>.
- [22] Thamir Tangcharoen, T. Jiraraj, Chamapa Kongmark, Effect of calcination temperature on structural and optical properties of  $MAI_2O_4$  ( $M = Ni, Cu, Zn$ ) aluminate spinel nanoparticles, *J. Adv. Ceram.* 8 (2019) 352–366, <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0317-5>.
- [23] M. Saleem, Dinah Varshney, Influence of transition metal  $Cr^{3+}$  doping on structural, electrical and optical properties of  $Mg-Zn$  aluminate, *J. Alloys Compd.* 706 (2017) 397–403, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.016>.

- [24] M. Sundararajan, V. Sallaja, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, Photocatalytic degradation of thodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: kinetics and mechanism, *Ceram. Int.* 43 (2017) 540–548, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.191>.
- [25] Markéta Chermá, Jiří Pátek, Fakhriddina Irma, Aldona Beganská, Alvaraz Karsiva, Processing and characterization of sol-gel fabricated mixed metal aluminates, *Ceram. Int.* 31 (2005) 1123–1130, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.11.012>.
- [26] M.L. Bortz, R.H. French, D.J. Jones, R.V. Kasowski, F.S. Olivachi, Temperature dependence of the electronic structure of oxides: MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Scripta* 41 (1990) 537, <https://doi.org/10.1088/0031-8949/41/4/036>.
- [27] Kodigala Sobha Kamalah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, Anil-Kumar Bhattacharya, Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique, *Mater. Chem. Phys.* 68 (2001) 22–30, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00281-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00281-0).
- [28] S. Yuvaraj, N. Manikandan, G. Vinitha, Structural and nonlinear optical properties of nickel substituted manganese ferrite nanoparticles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 22592–22600, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.025>.
- [29] G.T. Anand, L.J. Kennedy, U. Arudhan, J.J. Vijaya, Structural, optical and magnetic properties of Zn<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 < x < 0.5) spinel nanostructures by one-pot microwave combustion technique, *J. Mol. Struct.* 1084 (2015) 244–253, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.054>.
- [30] Ana Madajová, Juraj Bujdák, Marika Janek, Peter Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 54 (1998) 1397–1406, [https://doi.org/10.1016/S1306-1425\(98\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S1306-1425(98)00040-7).
- [31] R.J. Lähde, A. Chimentão, T. Kallunen, M.G. Álvarez, J. Llorca, F. Medina, J. Jokinen, L.B. Modesto-López, Co-Al spinel-based nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis for glycerol conversion, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 3296–3306, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.10.000>.
- [32] M. Jafari, S.A.H. Tabrizi, Preparation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofiber pigment via polyacrylamide gel method, *Powder Technol.* 266 (2014) 236–239, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.018>.
- [33] S. Wang, G.Z. Sun, L. Pang, L. Lei, X. Xiang, X. Du, A comparative study of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials, *Sci. Rep.* 5 (2015) 12549, <https://doi.org/10.1038/srep12546>.
- [34] X. Peng, J. Cheng, J. Yuan, N. Jin, J. Kang, Y. Hou, Q. Zhang, Environmental blue CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment co-doped by Zn<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>: synthesis, structure and optical properties, *Adv. Appl. Ceram.* 117 (5) (2018) 303–311, <https://doi.org/10.1080/17430753.2017.1410941>.
- [35] L. Zhao, S. Bi, J. Pei, X. Li, B. Yu, J. Zhao, C.J. Martyniuk, Adsorption performance of SO<sub>2</sub> over ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres, *J. Ind. Eng. Chem.* 41 (2016) 151–157, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.019>.
- [36] D. Gingapu, I. Mindru, I. Paton, G. Marinica, A. Ianculescu, Y.A. Surdu, S. Somareanu, S. Preda, O. Oprea, Synthesis of cobalt aluminate nanoparticles by combustion methods using cinnamon bark extract, *Rev. Roum. Chim.* 63 (5–6) (2018) 459–466, <https://doi.org/10.1016/j.rcc.2019.05.031>.
- [37] L. Zhang, J. Yan, M. Zhou, Y. Yang, Y. Liu, Fabrication and photocatalytic properties of sphere-in-sphere ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite hollow microspheres, *Appl. Surf. Sci.* 266 (2013) 237–245, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.069>.
- [38] A.S. Bhat, D.K. Bhat, C. Tai, M.S. Samath, Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 347–350.
- [39] C. Ragupathi, J.J. Vijaya, L. John Kennedy, M. Bouadina, Combustion synthesis, structure, magnetic and optical properties of cobalt aluminate spinel nanocrystals, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13067–13074, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.013>.
- [40] S. Yuvaraj, N. Manikandan, G. Vinitha, Structural and nonlinear optical properties of nickel substituted manganese ferrite nanoparticles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 22592–22600, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.025>.
- [41] Panit Chantharangwong, Reji Philip, Tamiro Endo, Jayan Thomas, Enhanced optical limiting in nanosized mixed zinc ferrites, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 221108, <https://doi.org/10.1063/1.4724194>.
- [42] S. Yuvaraj, N. Manikandan, G. Vinitha, Influence of copper ions on structural and non-linear optical properties in manganese ferrite nanomaterials, *Opt. Mater.* 73 (2017) 428–436, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.08.027>.

தமிழ்ச்சுடர்களைப்  
போற்றுவோம்

பன்னாடு தழிற் ஆய்வுக் கருத்தரங்கம்  
ஆய்வுக்கோவை


வள்ளலார் 200



தமிழ்ச்சுடர்களைப்  
போற்றுவோம்

வள்ளலார் 200

வள்ளலார் என்ற பெயர் பெற்றவர் வாய்மையின் பரிசீலனை தீர்மானம் தீர்மானம்  
விடும் தீர்மானம் பரிசீலனை தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம்  
தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம்  
தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம் தீர்மானம்

  
PRINCIPAL  
LOYOLA COLLEGE  
OF ARTS & SCIENCE (Co. Ed.)  
METTALA, OULPATTY-635 202.  
Tamil Nadu (Tn), Namakkal (Dt.)

## கருத்தரங்க அமைப்புகளும்

- கருத்தரங்க முன்னையம்  
க. வானியல் முன்னையம் எம்.எஸ். சந்திரசேகர்  
தலைவர், எஸ்.எஸ்.எம்.கல்வி நிறுவனங்கள்  
கருத்தரங்கத் தலைவர்  
முன்னவர், கு.மாநாடு  
இயக்குநர், எஸ்.எஸ்.எம்.கல்வி அறிவியல் கல்லூரி  
கருத்தரங்கச் செயலாளர்  
முன்னவர், கு.மாநாடு  
முதல்வர், எஸ்.எஸ்.எம்.கல்வி அறிவியல் கல்லூரி  
கருத்தரங்க முதன்மை ஒருங்கிணைப்பாளர்  
முன்னவர், ப.பா.மஞ்சளம்  
பொறுப்பாளர், மாநாடுகளை சன்மார்க்க சந்திய ஆய்விடுக்கை  
உலகத் தமிழராய்ச்சி நிறுவனம்  
தமிழ்த்துறைத் தலைவர், எஸ்.எஸ்.எம்.கல்வி அறிவியல் கல்லூரி  
கருத்தரங்க ஒருங்கிணைப்பாளர்  
முன்னவர், நா.சங்கராஜன்  
தமிழ்த்துறைப் பேராசிரியர்  
கருத்தரங்க உறுப்பினர் குழு  
முன்னவர், வி.இந்திரா தமிழ்த்துறை உதவிப் பேராசிரியை  
க.கார்த்திகேயன், தமிழ்த்துறை உதவிப் பேராசிரியர்  
முன்னவர், க.மகாபாஜன், தமிழ்த்துறை உதவிப் பேராசிரியர்  
ந.புவராணி, தமிழ்த்துறை உதவிப் பேராசிரியை  
ஆ.இவ்வா, தமிழ்த்துறை உதவிப் பேராசிரியை  
வ.லலிதாரசினி, தமிழ்த்துறை உதவிப் பேராசிரியை  
செ.யசோதர், தமிழ்த்துறை உதவிப் பேராசிரியை  
எஸ்.எஸ்.எம்.கல்வி அறிவியல் கல்லூரி  
குமாரசாஸ்யம்  
நாமக்கல் மாவட்டம் தமிழ்நாடு, இந்தியா

## பெருமைக்கம்

1. வள்ளலார் காட்டுத் தன்னம்பிக்கை.....01  
முன்னவர் ப.பா. மஞ்சளம்.....01  
2. சோதியில் சோதி வள்ளலார்.....05  
முன்னவர் கோ. விசயநாதன்.....05  
3. அருள்நிலை வாழ்வியல் பற்றிய ஒரு முன்னோட்டம்  
தயவுத்திரு. நான்சன்.....12  
4. அன்பு அருட்பெருஞ்சேரதி  
டாக்டர். செல்வமாதா.....19  
5. தமிழ்ச் கடர்களைப் போற்றுவோம்  
பிரியதர்வினி முத்தச்சிக்குஷ்ணன்.....29  
6. தனிமனித ஒழுக்க நெறியில் வாழ்ந்த மகான்கள்  
தயவுத்திரு. ரோசினி.....34  
7. தமிழ் - தந்தை மொழியாகிய வரலாறு  
த. கங்காதரன்.....38  
8. வள்ளலார் நோக்கில் வள்ளுவம்  
செந்தெறி ப.பா. தண்டபாணி.....47  
9. கருணைக் கடலோசையே திருவருட்பா  
முன்னவர். வெ. அருட்பாமணி.....61  
10. சுந்த சன்மார்க்கத்தின் சாகசக்கல்வி  
தயவுத்திரு. சத்தியமூர்த்தி.....66  
11. யார் வள்ளலார்? எது சன்மார்க்கம்?  
தாமல் கோ. சரவணன்.....74  
12. சன்மார்க்க அரசியல்  
பா. எழில்செல்வன்.....80  
13. வள்ளலாரின் சன்மார்க்க நெறிகள்  
முன்னவர் ப.பா.லதா.....89  
14. வள்ளலாரின் மறுமலர்ச்சி சிந்தனைகள் - பெண்கள்  
முன்னவர். க. சிவசாமசுந்தரி.....95



PRINCIPAL  
LOYOLA COLLEGE  
OF ARTS & SCIENCE (Co. Ed.)  
METTALA, OILPATTY-636 702  
P.O. METTALA (Tk), Nellore Dist.

உதைந்த இடமே சித்திவளம் திருமானிகை. சித்திவளம் என்பது அடிகளே இட்டெயர் 30-01-1874 ஆம் நாள் பெருமான் சித்தியடைந்த இடமும் ஆகவே ஆகும்.

கிணைச் சாலைகள்

வள்ளற் பெருமான் நிறுவத் திட்டமிட்ட நிறுவனங்கள் பின்வருமாறு:

1. வைத்திய சாலை, 2. சாஸ்திர சாலை, 3. உபகார சாலை, 4. விருத்தி சாலை, 5. உபாசனா சாலை (தியான மண்டபம்), 6. யோக சாலை (யோகம் செய்யுமிடம்), 7. விவகார சாலை

இவ்வேழும் கிணைச்சாலைகள் என அழைக்கப்படுகிறது. இச்சாலைகள் தருமசாலை நிறுவிய காலமாகிய 1867 ம் ஆண்டு திட்டமிடப்பட்டது.

முடிவுரை

சமணர்கள் மற்றும் கிறித்தவர்கள் தங்கள் சமயத்தை பரப்புவதற்காக, கல்வி, இலக்கியம், மருந்துவம் என பல துறைகளை கையில் எடுத்துக்கொண்டு தங்களது சமயங்களை பரப்பினார்கள். வள்ளலாரும் தமது மார்க்கத்தை வளர்ப்பதற்காகவும், பரப்புவதற்காகவும் பல சாநனங்களை மேற்கொண்டார். பல நிறுவனங்களை நிறுவினார். கல்விச்சாலை நிறுவினார், பலமொழி பயிலும் வாய்ப்புகளை ஏற்படுத்தினார். முதியோர்க்கும் கல்வி பயில வசதி செய்தார். கல்வி உதவித் தொகை வழங்கினார். மருத்துவ சாலை, உபகார சாலை, விருத்தி சாலை, விவகார சாலை, யோக சாலை, சாஸ்திர சாலை முதலிய சாலைகளை நிறுவ ஏற்பாடு செய்தார்.

நூற்றாண்டுக்கு முன்பாகவே சமயப்பணியோடு மக்கள் பயிரையும் பெருமான் செய்துள்ளார். வள்ளலார் நிறுவிய இன்றுள்ள நிறுவனங்களோடு நிறுவத் திட்டமிட்டும் ஏற்பாடு செய்தும் நின்றுபோன நிறுவனங்களும் இன்றிருந்தால் வடலூர், நானந்தா, காஞ்சிப் பல்கலைக்கழகங்களைவிட சிறந்த பல்கலைக் கழகமாக விளங்கி இருக்கும்.



## வள்ளலாரின் சன்மார்க்க நெறிகள்

முனைவர் பா. லதா உதயர் பேராசிரியர் - தமிழ்த்துறை, இலயோலா கல்லூரி, மெட்டாலா, இராசிபுரம், தாமக்கல் யாவட்டம்.



### சன்மார்க்க நெறி

சன்மார்க்கம் என்பது நாடு, மொழி, இனம், மதம், ஆரியவற்றைக் கடந்து அனைவரும் ஒன்றே என்று கருதும் உயரிய நெறி. திருமூலர் காலத்தில் திருமந்திரத்தில் அரும்பிய சன்மார்க்கம் அந்நாடு, மாணிக்கவாசக சுவாமிகள், தாயுமானசுவாமிகள், போன்ற மகான்களின் காலத்தில் சமரசம், சுத்தம், சத்தியம், என்ற முத்திரம் தொண்ட சன்மார்க்கமாக மலர்ந்தது. நன்மார்க்கமாக உள்ள சன்மார்க்கமாகிய புனித நெறி நுன்மார்க்கம் ஆகிய எல்லாம் தொலைந்து போகச் செய்திடும். நன்மார்க்கமாகிய சன்மார்க்கத்தில் நல்லொழுக்கம் இடம் கொள்ளும் என்கிறார் திருமூலர். வள்ளலார் தமது சமரச சுத்த சன்மார்க்க நெறிக்கு உயிரிக்க உணர்வே இன்றியமையாதது எனக் கருதியதை.

“ஜீவகாருண்யமே சன்மார்க்கம் அல்லாத வழி எல்லாம் நுன்மார்க்கம்”

எனக் கூறியவழி அறிய முடிகின்றது. எனவே சன்மார்க்கம்?

மார்க்கம் என்றால் வழி. சன்மார்க்கம் என்பது ஞானவழி ஆகிய வழியில் பின்பற்றி நடத்தல் என்பது பொருள். மார்க்கங்கள் பலவகை. அவை, தாசமார்க்கம், சற்புத்திர மார்க்கம், சமரசமார்க்கம், சன்மார்க்கம் என்று சமயம் நான்கு மார்க்கங்களைக் கூறுகிறது. வள்ளலார் இவற்றிலுள்ளதும் விளக்கம் சமய நூல்கள்

சேருவதற்காக அமைக்கப்பட்ட ஒரு அமைப்பே சன்மார்க்க சங்கம் என்பதாகும். சமரசம் என்னும் சொல் ஒற்றுமையை உணர்ந்து கின்றது. சுத்தம் என்னும் சொல் தூய்மையைக் குறிக்கிறது. வேதம் என்னும் சொல் எல்லா சமயங்களுக்கும் பொதுவான அறிவு நூல் என்பதைக் குறிக்கிறது. சத்தியம் என்னும் சொல் உண்மை, தூய்மை, மெய்மை என்னும் பொருளைத் தருவதாகும்.

எனவே மனம், மொழி, மெய் ஆகிய மூன்றிலும் தூய்மை உள்ளவர்களே இச்சங்கத்தில் சேர வேண்டும். என்பது வள்ளலாரின் கொள்கையாகும். சுத்த சன்மார்க்க இலட்சிய அனுபவமுடைய வர்களுக்கு மண்ணாசை, பெண்ணாசை, பொன்னாசை, முதலிய மூன்றும் இருத்தல் கூடாது.

சுத்த சன்மார்க்கத்தினர் நெய் முதலிய உணவுப் பொருட்களை உட்கொள்ளாதல் கூடாது. சுத்த சன்மார்க்கத்தினர் எல்லா உயிரையும் தன்னுயிர் போலப் பார்க்கும் உணர்வை வரவழைத்துக் கொள்ள வேண்டும். சிவமே பொருளைக் காணும் காட்சியைப் பெற வேண்டும். மற்ற காட்சிகள் எல்லாம் மருள் நெறி என எண்ண வேண்டும். இவையே இறைவன் அறிவித்த நெறிகள் என்கிறார் வள்ளலார்.

சமுதாயத்தில் மக்கள் சங்கத்தின் நிகழ்ச்சிகளை மிடிவல், மந்தளம், நாதஸ்வரம் போன்ற இன்வீசைக் கருவிகளைக் கொண்டு நடத்தக்கூடாது என்பது வள்ளலாரின் கொள்கை. அவர் வாழ்ந்த காலத்தில் சங்கக் கூட்டங்கள் பல்வேறு இன்வீசைக் கருவிகளோடு பிறரால் நடத்த ஆரம்பமாயிற்று.

வள்ளலார் இத்தகைய ஆடம்பரங்களை ஆரம்பத்திலேயே தடுத்துவிட்டார். வெடிச்சத்தம் மனதிற்கு அமைதியை தருவதில்லை. மாறாக மன அமைதியைக் கெடுக்கின்றது. தேங்காய் உடைப்பதும் உயிர்க்கொலைக்கு இணையானது. மன அமைதியை கெடுக்கின்றது என இத்தகைய செயல்களை வெறுத்தார் வள்ளலார்.

சன்மார்க்கத்தில் சேர அழைப்பு

“ஆடாமல், அசையாமல் வேறொன்றை நாடாது, வாடாது மக்கள் எல்லாம், சன்மார்க்கச் சங்கத்தைச் சார வருமாறு அழைக்கின்றார் வள்ளலார். இதனையே,

ஆடாதிர் சற்று மசையாதிர் வேறொன்றை நாடாதிர் பொய்யுலகை நம்பாதீர் - வாடாதிர் சன்மார்க்க சங்கத்தைச் சார்வீர்”

என்கிறார்.

புன்னிரு ஆழ்வார்களில் ஒருவரான ஆண்டாளும் தனது நிரப்புவையில், பெண்களை வழிபாட்டிற்கு அழைக்கும்போது,

“வையத்து வாழ்வீர்கள் நாமும் நம் பாவைக்கு செய்யும் நிரிசைகள் கேளீரோ பாற்கடலுள் பையத் துயின்ற பரமனடி பாடி நெய் யுண்ணோம் பாலுண்ணோம் நாட்காலே நீராடி மையிட்டு எழுதோம் மலரிட்டு நாம் முடியோம் செய்யாதன செய்யோம் தீக்குறவைச் சென்றோதோம்”

என்பதில் தூய்மை மற்றும் மனத்தூய்மையோடு, செய்யக் கூடாத செயல்களைத் தவிர்த்து இறைவனை வழிபடுதல் வேண்டும் என நினைக்கிறார்.

சன்மார்க்கமே நித்திய வாழ்வு

சன்மார்க்கம் ஒன்றே பிணி, மூப்பு, மரணஞ்சேராமல் தடுக்க வல்லது. இதனை அறிந்து கொண்டால் இவ்வுலக வாழ்விலேயே நித்திய மெய்வாழ்வியைப் பெற்று விடலாம். இதன் காரணத்தால் பேரின்ப பெருவாழ்வு எய்திடலாம் என்கிறார் வள்ளலார்.

“சிறந்திடு சன்மார்க்க மொன்றே பிணி மூப்பு மரணஞ்சேராமற் றவிர்த்திடுங்காண் தெரிந்து விம்மினிய்கே பிறந்த பிறப்பிற்றானே நித்திய மெய்வாழ்வு பெற்றிடலாம் பேரின்ப முற்றிடலாம் விரைந்தே”

என்று உறுதிபடக் கூறியுள்ளார். நித்திய மெய் வாழ்வு பெற்றுப் பேரின்ப வாழ்வு எய்த சன்மார்க்க சங்கம் ஒன்றே துணை செய்யும் என்பது வள்ளலாரின் கருத்தாகும்.

தொகுப்புரை

மனதால் இயங்குபவன் மனிதன். மனம் பயன்பட வேண்டுமானால் முதலில் அது பயன்பட வேண்டும். வள்ளலார் மனதைப்







“உன்னிடைய ஊரெகட்டு, சாதிக்கெட்டு, கொள்கைகெட்டு எல்லாம்  
 மூட்டைக்கட்டு வைத்திட்டு, மனிதாபிமானக்கண்ணோடு பாடு, புதை மண்ணில்  
 அடுத்தது, சேற்றில் மனிதர்கள் என்ற நாவலில்

“இளமையில் அன்புகூர் ஏங்கிய உளம் அதைப் பெறத்தோது ஊமமாகப்  
 போகிறது” என்பதும் அன்பு மட்டுமே எங்கும் சிதிராவின மனிதையை  
 வெளிப்படுத்துகிறது

“அன்பு என்பது வாய்ப்பாக வந்தால் தானே? அந்த ஆறுதலும், சந்தோ’மும்  
 தனியான இடம்தான். இது சித்தியின் அன்பான கருதும் கண்ட சிதிராவின  
 சிந்தனை” என்பதும்

இரண்டும் கிருஷ்ணனின் மலர்கள் என்ற நாவலில் சிதிரா என்ற கதைமாந்தர்  
 சில அன்பின் விளக்கத்தினை அறியலாம்.

அன்பு ஒரு ஆக்க சக்தி. உயிர்களை நோய்த்தான் இணைக்கும் மூலமந்திரம்.  
 அன்பு இடத்தில் அமைதி இருக்கும். அமைதி இருக்கும் இடத்தில்  
 இடமும் இருக்கும்.

“அன்பு சிவமாய் அமர்ந்திருந்தாரே” எனத் திருமந்திரம் விளக்குகிறது.

அன்பு சிவமாவ தாமும் அறிந்தபின்

அன்பு சிவமாவ தாமும் அறிவிலார்

“அன்பும் சிவமும் இரண்டென்பர் அறிவிலார்

பெருவாழ்வு பெறத் திணையாக இருப்பது அன்பாகும். அன்பின் சிறப்பினை,  
 கொள்வதும், அதனைச் செயற்படுத்துவதும் அன்பாகும். தன்னாமல்லாப்  
 ஒருவர் மற்றொருவர் மகிழ்வும், நலத்திலும், மேம்பாட்டிலும் அக்கறை

அன்பு:

2. மலர்
3. பண்பாடு
4. தியாகம்
5. நாட்டுப்பற்று
6. அகிம்சை
7. பொன்ற மனிதமண்புகள் குறித்து இக்கட்டுரையில்  
 காணலாம்.

கீழ்க்கண்டவாறு கருவியாகக் கருவியாகக்

தமிழ்நாட்டின் மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்

“...மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்”

புத்தகங்கள் மூலம் மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்  
கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக்

மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்

புத்தகங்கள் மூலம் மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்  
கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக்

மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்

புத்தகங்கள் மூலம் மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்  
கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக்

மக்களின்

புத்தகங்கள் மூலம் மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்  
கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக்

மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்

புத்தகங்கள் மூலம் மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்  
கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக்

மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்

புத்தகங்கள் மூலம் மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்  
கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக்

மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்

புத்தகங்கள் மூலம் மக்களின் உரிமைகளைப் பேசும் வகையில்  
கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக் கருவியாகக்





PRINCIPAL  
LOYOLA COLLEGE  
OF ARTS & SCIENCE (Co. Ed.)  
METTALA, OILPATTY-636 202  
Rasipuram (Tk), Namakkal (Dt.)



1. இராஜம் கிருஷ்ணன், அலைவாய்க் கரையில் ப.223
2. திருமால், திருமந்திரமலை, ப.45.
3. இராஜம் கிருஷ்ணன் மலர்கள், ப. 10
4. மெலி, ப. 578.
5. மெலி ப. 198.
6. இராஜம் கிருஷ்ணன் அலைவாய்க் கரையில் ப. 223.
7. இராஜம் கிருஷ்ணன் வெடுக்கு நீர், ப. 110.

**சான்றென் விளக்கம்**

இராஜம் கிருஷ்ணனின் சமுதாயப் பொறுப்பானவரோடு சமய இலக்கியப் பணியை அவர்தம் படைப்புகள் வழி காண முடிந்திருக்கிறது என்பதும் அவ்வாறு படைப்புகள் எண்ணிறவதால் இவ்வாறும் நிகழி அன்பால் சமத்தீவியம் உருவாகும் தன்மை, மனித வாழ்க்கை வெப்பப்படுத்து அடிப்படை கல்வி, சமுதாயத்தின் ஆணியோர் பண்பாடு, தியாகத்தின் மண்புகள், நாட்டுப்பற்றின் பெருமை, அகிம்சையின் சிறப்பு, போன்ற மனித மானப்புகளையும் பொற்றினால் நமநாடு உலக அரங்கில் தலை நிமிர்ந்து நிற்கும் எனும் சம பதிவுகளின் வழி மொய்ப்பித்தினால் அசியியர் இராஜம் கிருஷ்ணன்

**தொடர்புரை:**

அகிம்சை என்பதற்கு பிற உயிர்களுக்குத் தீயம் செய்யாதிருத்தல் என்று பொருள்படும். இவரது லக்ஷணம் என்னும் புதிமை கோவா விடுதலைப் போராட்டத்தை பின்னணியாகக் கொண்டது. காந்திய செறியில் நடைபெறும் அகிம்சை வழிப் போராட்டமே இறுதியில் வெற்றி தரும் என்பதைக் சுறுகிற்றது.

**அகிம்சை:**

இச்சப்பற்றை நினைவுபடுத்தினால்  
 செல்வதை பாக்கியமாய்க்கக் கருதிவதும் இவன் கருத்தின்படி போராட்ட தியாகிகளின் கொண்ட மனைவியிடம்கூட படுக்காமல் விரகம் இருக்கலும், நாட்டிற்காக சிறைக்கு செல்லிவதும் போன்றும் எந்த ஒரு பாக்கியம் "நாட்டு விடுதலைக்காக மணந்தீர் பாரமல் ஸ்பரிசம் இல்லாமல் இருந்ததும், அவர்களும் சத்யாகிரகம் பண்ணி "பாலயத்தில் விவாகம் கழிக்கும் ரொம்பக் காலம் பார்வதியின் முகம்

7. திருமூலர், திருமந்திரமாலை, உமா பதிப்பம், தி.நகர், சென்னை - 01  
பதிப்பு - 1974.
6. இராஜம் கிருஷ்ணன், மலர்கள், தாகம் பதிப்பம், தி.நகர், சென்னை, 2 - ஆம்  
- 17. முதல் பதிப்பு - 1989
5. இராஜம் கிருஷ்ணன், அலைவாய்க் கரையில், தாகம் பதிப்பம், தி.நகர், சென்னை  
முதல் பதிப்பு - 2001.
4. இராஜம் கிருஷ்ணன், உத்திரகாண்டம், தாகம் பதிப்பம், தி.நகர், சென்னை,  
பதிப்பு - 1989.
3. இராஜம் கிருஷ்ணன், வேடுகடு நீர், தாகம் பதிப்பம், தி.நகர், சென்னை, 4ஆம்  
முற்றாம் பதிப்பு - 1987.
2. இராஜம் கிருஷ்ணன், கரிப்பு மணிகள், தாகம் பதிப்பகம், தி. நகர், சென்னை - 17.  
முதல் பதிப்பு - 1982.
1. இராஜம் கிருஷ்ணன், சேற்றில் மனிதர்கள், தாகம் பதிப்பகம் தி.நகர், சென்னை.

குணை நிறப்படியல்:

13. இராஜம் கிருஷ்ணன், உத்திரகாண்டம் ப. 45.
12. இராஜம் கிருஷ்ணன், உத்திரகாண்டம், ப. 28.
11. வைரமுத்து, தமிழ்ச்சிறுகதைகளில் வாழ்வியல் மதிப்பும் மாற்றமும் ப - 11
10. இராஜம் கிருஷ்ணன் கோபுரபொம்மைகள், ப. 86.
9. இராஜம் கிருஷ்ணன், உத்திரகாண்டம் ப - 71
8. இராஜம் கிருஷ்ணன், சேற்றில் மனிதர்கள் ப - 238