

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



Co KATKILI ZnO NANOTOZLARININ SOL-JEL YÖNTEMİ İLE
SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

SEMİHA AŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOÇ. DR. ELİF AŞIKUZUN TOKEŞER

HAZİRAN - 2024
KASTAMONU

TEZ ONAYI

Semiha AŞIK tarafından hazırlanan “Co KATKILI ZnO NANOTOZLARININ SOL-JEL YÖNTEMİ İLE SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **11.06.2024** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Elif AŞIKUZUN TOKEŞER Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Hakan ADA Gazi Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü	Doç. Dr. Selçuk MEMİŞ	
----------------	-----------------------	-------

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Semiha AŞIK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Co KATKILI ZnO NANOTOZLARININ SOL-JEL YÖNTEMİ İLE SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

SEMİHA AŞIK

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. ELİF AŞIKUZUN TOKEŞER

Bu çalışmada, nano boyutlu malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan sol-jel yöntemi ile Co (Kobalt) katkılı ZnO tabanlı yarıiletken numuneleri üretilmiştir. Yapılan katkıların yapısall, manyetik ve mekanik özellikleri üzerine etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Karşılaştırma yapmak için aynı şartlarda katkısız numune de üretilmiştir. Üretilen nano toz numunelerin faz analizi ve örgü parametrelerinin belirlenmesi için X ışınları kırınımı analizi (XRD), mikroyapı incelemeleri için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapılmıştır. Manyetik özellikleri belirlemek için manyetizasyon, mekanik özellikleri belirlemek için ise mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Vickers mikrosertlik, elastik modülü, gerilme ve kırılma dayanımı değerleri de katkılı ve katkısız numuneler için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Ardından mikrosertlik ölçümlerinin deneysel sonuçları, Meyer yasası, PSR modeli, EPD modeli, Hays Kendall (HK) yaklaşımı ve IIC modeli kullanılarak analiz edilmiş ve IIC modeli en başarılı model olarak belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Sol-Jel Metodu, ZnO, Yarıiletken, VSM, Vickers

Haziran 2024, 65 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Co DOPED ZnO NANOPOWDERS USING THE SOL-GEL METHOD

SEMİHA AŞIK

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING**

SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ELİF AŞIKUZUN TOKEŞER

In this study, *Co* doped *ZnO* based semiconductor samples are produced by the sol-gel method is the most widely used method for preparing nano size materials. The effect of the *Co* (*Kobalt*) doping on structural, magnetic and mechanical properties of the *Co/ZnO* semiconductors is investigated in detail. For comparison, undoped sample is prepared in the same conditions. *X*-ray diffraction analysis (*XRD*) is used to determine phase analysis and lattice parameters of the superconducting samples and scanning electron microscope (*SEM*) measurements are made for microstructure properties. The magnetization measurement for magnetic properties and microhardness measurement for mechanic properties are carried out. Vickers microhardness, young modulus, fracture toughness and yield strength values are calculated separately for doped and undoped samples. And then experimental results of microhardness measurements are analyzed using the Meyer law, *PSR* model, *EPD* model, the Hays- Kendall (*HK*) approach and *IIC* model is determined as the most successful model.

KEYWORDS: Sol-Gel Method, *Zno*, Semiconductor, VSM, Vickers

June 2024, 65 Page

TEŞEKKÜR

Çalışma sürecim boyunca engin fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, gerekli şartların sağlanmasında her türlü desteği veren saygı değer hocam Sayın Doç. Dr. Elif AŞIKUZUN TOKEŞER'E çok teşekkür ederim.

Varlıkları benim için çok değerli olan canım anneme, babama ve abime desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasında bize fayda sağlayan Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı'na teşekkür ederim.

SEMİHA AŞIK

Kastamonu, 2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çinko Oksit (ZnO)' in Kristal Yapısı ve Temel Özellikleri	2
1.2 Kobalt Elementi'nin Yapısal Özellikleri	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri.....	4
2.2 Kristal Yapılar.....	6
2.3 Miller İndisleri	8
2.4 Kristallerde Dalga Kırınımı	9
2.5 Bragg Yasası	9
2.6 Manyetizma.....	10
2.6.1. Temel Manyetik Kavramlar	10
2.6.2. Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması	11
2.6.2.1. Diyamanyetik Malzemeler.....	11
2.6.2.2. Paramanyetik Malzemeler.....	12
2.6.2.3. Ferromanyetik Malzemeler.....	13
2.6.3. Seyreltik Manyetik Malzemeler (DMS).....	16
3. KULLANILAN CİHAZLAR	18
3.1 X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)	18
3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	18
3.3 Titreşimli Numune Magnetometresi (VSM).....	19
3.4 Enerji Ayırmalı X-ışını Spektrometresi (EDX)	20
3.5 Vickers Mikrosertlik Cihazı.....	20
3.5.1. Vickers Sertlik Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları.....	21
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
4.1 Sol-Jel Yöntemi	23
4.1.1. Sol-Jel Yönteminin Avantajları	24
4.1.2. Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları	24
4.2 Numunelerin Üretilmesi.....	24
5. ANALİZ VE BULGULAR	26
5.1 Co Katkılı ZnO Tabanlı Nanotozların XRD Analizi.....	26
5.2 Co Katkılı ZnO Tabanlı Nanotozların SEM ve EDX Analizi (EDX).....	30
5.3 Co Katkılı ZnO Tabanlı Nanotozların Vickers Mikrosertlik Analizi....	36
5.4 Co Katkılı ZnO Tabanlı Nanotozların VSM Analizi.....	50

6. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ.....	65



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 ZnO'ya ait farklı kristal yapılar	2
Şekil 1.2 Kobalt elementinin kristal yapısı	3
Şekil 2.1 İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri.....	5
Şekil 2.2 n-tipi ve p-tipi iletkenlerde bağ oluşumu	5
Şekil 2.3 Kristal kafes	6
Şekil 2.4 Kristal sistemlerin üç boyutta çizimleri	8
Şekil 2.5 .Kristali meydana getiren örnek birim hücreler	9
Şekil 2.6 Bragg Yasası	10
Şekil 2.7 Manyetik bir malzemede domenler ve domen duvarları	14
Şekil 2.8 Ferromanyetik bir malzemeye ait histerezis eğrisi	15
Şekil 2.9 a)Yumuşak ve b) Sert ferromanyetik malzemelere ait histerezis eğrileri	15
Şekil 3.1 Bruker D8 Advance model difraktometre.....	18
Şekil 3.2 FEI marka Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu	19
Şekil 3.3 Titreşimli numune magnetometresi	19
Şekil 3.4 HVM Mikrosertlik Cihazı (SHIMADZU).....	21
Şekil 4.1 Sol jel yöntemiyle elde edilen malzeme türleri	23
Şekil 5.1 Zn _{1-x} Co _x O nanoparçacıklarının XRD desenleri	28
Şekil 5.2 Numunelerin kristal boyutunun Co içeriğine göre değişimi.....	29
Şekil 5.3 Katkısız ZnO numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	31
Şekil 5.4 Co1 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	32
Şekil 5.5 Co2 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	33
Şekil 5.6 Co3 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	34
Şekil 5.7 Co4 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	35
Şekil 5.8 Co5 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği	36
Şekil 5.9 Numuneler için mikrosertliğin yüke göre değişimi	37
Şekil 5.10 Co katkılı numunelere ait InF-In d grafiği	42
Şekil 5.11 Co katkılı numunelere ait F-d ² grafiği	43
Şekil 5.12 Co katkılı numunelere ait F/d ve d grafikleri.....	45
Şekil 5.13 Co katkılı numunelere ait F ^{1/2} -d grafiği	47
Şekil 5.14 Co katkılı numunelere ait InH _v -InF ^{5/3} /d ³ grafiği.....	49
Şekil 5.15 Co katkılı numunelere ait M-H grafiği	51
Şekil 5.16 (a) %0 Co, (b) %1 Co, (c) %2 Co, (d) %3 Co, (e) %4 Co ve (a) %5 Co katkılı ZnO nanotozların histerisiz eğrileri.....	53
Şekil 5.17 Katkı miktarına göre H _c , M _r ve W _h değerlerinin değişimi.....	55

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 Kristal Sistemler	7
Tablo 5.1 Tüm numuneler için kristal boyutları ve kafes parametreleri.....	29
Tablo 5.2 Katkısız ZnO numunesine ait EDX verileri	31
Tablo 5.3 Co1 numunesine ait EDX verileri.....	32
Tablo 5.4 Co2 numunesine ait EDX verileri.....	33
Tablo 5.5 Co3 numunesine ait EDX verileri.....	34
Tablo 5.6 Co4 numunesine ait EDX verileri.....	35
Tablo 5.7 Co5 numunesine ait EDX verileri.....	36
Tablo 5.8 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait sertlik, elastik modülü ve gerilme değerleri.....	40
Tablo 5.9 Co katkılı numunelere ait n ve lnA değerleri.....	42
Tablo 5.10 HK yaklaşımına göre elde edilen A_{HK} ve W_{HK} değerleri	44
Tablo 5.11 PSR modeline göre elde edilen α ve β değerleri.....	46
Tablo 5.12 EPD modeline göre elde edilen A_2 ve d_0 değerleri.....	47
Tablo 5.13 $\ln H_v - \ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğine göre hesaplanan m, ln K, H_{IIC} ve H_v değerleri.....	49
Tablo 5.14 Tüm sertlik modellerine göre hesaplanan mikrosertlik değerleri	50
Tablo 5.15 Numunelere ait manyetizasyon parametreleri	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

H	: Manyetik alan
B	: Manyetik indüksiyon
M	: Manyetizasyon
μ_0	: Serbest uzayın manyetik geçirgenliği
λ	: Dalga boyu
d	: Düzlemler arası mesafe
$\text{\AA}$	: Angstrom
nm	: Nanometre
K	: Kelvin
C	: Celcius
χ	: Manyetik doygunluk
meV	: Mili elektron volt
GPa	: Gigapascal
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağılım spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraksiyonu
VSM	: Titreşimli numune magnetometresi
MEA	: Monoethanolamine

1. GİRİŞ

Oda sıcaklığındaki öz dirençleri $\rho = 10^{-2}-10^9$ ohm. cm aralığında olan malzemelere yarıiletken malzemeler denir. Yarıiletken malzemelere optik uyarma, ısı işlem, katkılama gibi farklı yöntemler uygulanarak onların elektriksel özellikleri değiştirilebilir. Bu avantajlarından dolayı yarıiletkenler anahtar, transistör, sensör, dedektör, diyot gibi pek çok aygıt yapımında kullanılır. Çinko oksit periyodik tablonun *II B – VI A* grubundan yarıiletken bir bileşiktir. Son zamanlarda ZnO tabanlı yarıiletken malzemelerle ilgili araştırmalardaki artış bu alanda yoğun bir ilginin var olduğunun bir ispatıdır (Gopalakrishnan ve Muthukumaran, 2012; Heiba vd., 2009; Vidyasagar vd. 2011; Zhao vd. 2012).

ZnO doğrudan bant aralıklı yapıdadır ve ~ 3.3 eV' luk geniş yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletkendir. Bu avantajından dolayı elektromanyetik dalga spektrumunun morötesi ve mavi bölgesinde çalışan *LED* yapımı için elverişli malzeme grubunda yer almaktadır.

ZnO yarıiletkeninin piezoelektrik, termoelektrik ve fotoelektrik özellikleri son derece iyidir. Bu nedenle de *UV* dedektörler, yüzey akustik devreleri, ince film transistörler, gaz sensörleri, *pH* sensörleri, güneş hücreleri, optoelektronik cihazlar, piezoelektrik güç çeviriciler, fotoelektrik cihazlar, biosensörler gibi pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır. (Schmidt vd. 2010). Bunun yanı sıra *ZnO*, *UV* ışığını absorbe edebildiği için bant geçişine yatkındır ve saydam-iletken-oksit ince film olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Meng vd. 2011; Sathyaseelan vd. 2015).

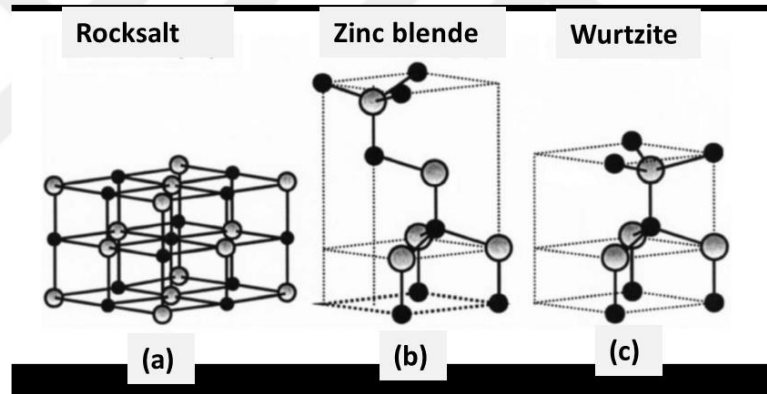
Bilim insanlarını en çok heyecanlandıran olayların başında malzemelerin nanoboyutta makroboyuttan farklı davranış sergilemesi ve özelliklerini önemli ölçüde değiştirmesidir. Böylece malzeme bilimciler atomları yeniden düzenleyerek istenen mekanik, optik, manyetik ve elektriksel özellikleri geliştirme olanağı bulmaktadır (Barick, 2010; Kaviyarasua, 2017; Kayani vd. 2014).

Sol-jel metodu ise nanoboyutlu malzemeleri elde etmek için çok uygun bir metottür. Bu yöntemin kullanılma sebeplerinden bazıları, yöntemin gerektirdiği sıcaklığın daha

düşük olması, sürecin kolaylığı ve düşük maliyettir. Bu nedenle çalışmalarımızda sol-jel yöntemini kullanarak kullanışlı malzemeler üretmeyi hedefledik.

1.1.Çinko Oksit' in (ZnO) Kristal Yapı ve Temel Özellikleri

II-IV grubu yarıiletkenlerin pek çoğu, tetrahedron adı verilen her bir anyonu bir dört yüzlü yapının köşelerinde bulunan dört katyon tarafından çevrelenen kübik zinc-blend veya hekzagonal wurtzit yapıda bulunmaktadır. Bu tetrahedral koordinasyon sp^3 kovalent bağlanmanın bir sonucu olup aynı zamanda bu malzemeler önemli iyonik karaktere sahiptirler. ZnO, iyoniklik bakımından iyonik ve kovalent yarıiletkenlerin ortasında bulunan II-IV grubu yarıiletkenidir. ZnO genellikle wurtzit, kaya tuzu ve çinko-blend yapılarda bulunmaktadır (Şekil 1.1). Şekilde gri küreler Zn, siyah küreler ise O atomlarını ifade etmektedir. Termodinamik olarak en kararlı fazı wurtzit yapısıdır.



Şekil 1.1 ZnO'ya ait farklı kristal yapılar

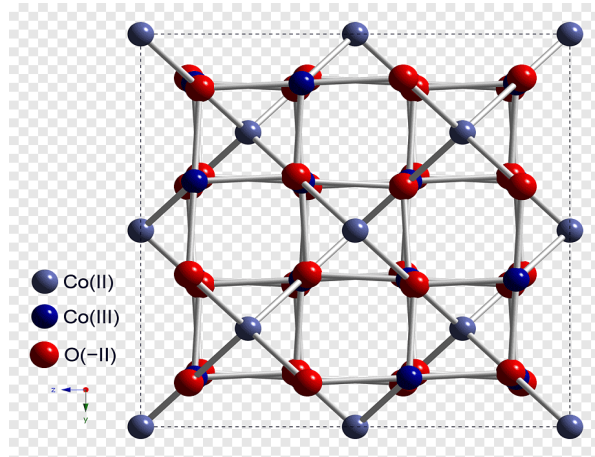
Oda sıcaklığında saf ZnO beyaz renge sahiptir. Fakat sıcaklık 300°C ' ye kadar artırıldığında rengi beyazdan sarıya döner. Farklı sıcaklıklarda ısıtıldığı zaman yeşil, sarı, kırmızı ve kahverengi gibi farklı renklere de geçebilir. Kristal yapısındaki boşluklardan dolayı bu renk farklılıkları olabilir (Kennedy vd. 2016; Liu vd. 2011).

Bir yarıiletken malzemenin hem aygıt uygulamalarında hem de elektronik devrelerde kullanımında kabul görebilmesi için bant yapısı ile ilgili bilgilerin netliği hayati bir öneme sahiptir. ZnO' nun yasak enerji aralığı yaklaşık olarak $3,37\text{ eV}$ ' dur. Bir yarıiletkenin uygulama potansiyeli bant yapısı ile belirlenir (Jin vd. 2001; Kennedy vd. 2018).

Eski bir tarihi geçmişe sahip olan ve çeşitli uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılan çinko oksit (ZnO), ZnO_4 minerali olarak yer kabuğunda mevcuttur. Toksik olmaması, radyasyona karşı dayanıklı olması ve doğada miktar olarak bol bulunması çinko oksitin endüstriyel uygulamalarda kullanışlı hale gelmesini sağlamaktadır. ZnO boyalarda renklendirici olarak kullanılır. Ayrıca cam, fotokopi kâğıdı, yapıştırıcı, lastik, çimento, beyaz mürekkep diş dolgusu ve kozmetik gibi malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu şekildeki farklı kullanım alanlarının olması çinko oksitin beyaz renkli olmasına, UV soğurma yeteneğine, ısı iletkenliğine, kimyasal aktivitesine ve biyoaktivitesine bağlıdır (Pan vd. 2008).

1.2.Kobalt Elementi' nin Yapısal Özellikleri

Kimyasal sembolü “Co” olan kobalt elementi, periyodik cetvelin 4. periyot 9B grubundaki geçiş metalidir. Atom numarası 27, atomik ağırlığı ise 58.9332 g/mol’ dür. Sertliği 5-5.5, yoğunluğu 8.90 g/cm³’tür. Kobaltın kristal yapısı genellikle kübik, kompakt, masif ve taneseldir (Şekil 1.2). Dövülebilir bir rijitliğe sahip, gri ve metalik parlaktır. Erime noktası 1495°C olup kaynama noktası 2927°C’dir. 300°C’de oksitlenir.



Şekil 1.2 Kobalt Elementinin Kristal Yapısı

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1.Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri

Yarıiletken madde, elektrik iletkenliği bakımından iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir (Şekil 2.1). Normal durumda yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Bu özellik elektronik alanda yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Yarıiletkenlerin değerlik yörüngelerinde dört elektron bulunur. Bu yüzden yarıiletkenler iletkenlerle yalıtkanlar arasında yer almaktadır.

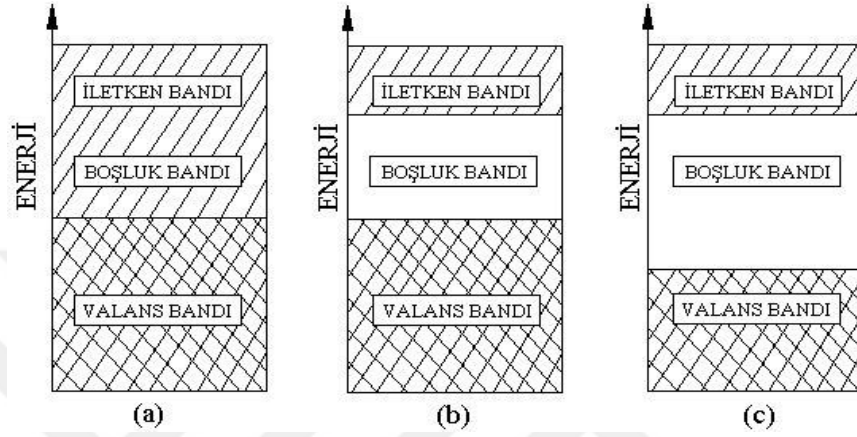
Yarıiletkenler, tabiatta basit eleman halinde bulunduğu gibi laboratuvarında bileşik eleman halinde de elde edilir. Yarıiletkenler kristal yapıya sahiptir. Yani atomları kübik kafes sistemi denilen belirli bir düzende sıralanmıştır. Yarıiletken maddelerin içlerine bazı özel maddeler katılarak iletkenlikleri artırılmaktadır.

Yarıiletkenler, son elli yılda elektronik ve bilgisayar endüstrisinde devrim yaratan mikroçiplerin ortaya çıkmasını mümkün kılmıştır. Yarıiletken teknolojisindeki gelişmeler, elektronik cihazları daha küçük, daha hızlı ve daha güvenilir hale getirmiştir. Yarıiletken malzemeler günlük hayatın vazgeçilmezi telefon, tablet, bilgisayarlar ve diğer elektronik cihazların içinde yer alan silikon tabanlı çiplerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yarıiletkenler, diyot, LED, transistör, gaz sensörü, işlemci ve güneş paneli yapımında kullanılmaktadır. Günümüzde yarıiletken maddeler adına tarihsel açıdan önce germanyum daha sonra da silisyum gelmektedir. Silisyum artık neredeyse tek kullanılan madde halini almıştır. Bunun nedeni hem doğada çok bulunması hem de germanyum kullanılan durumlara göre daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı diyot ve transistör yapılabilmesini sağlamaktadır.

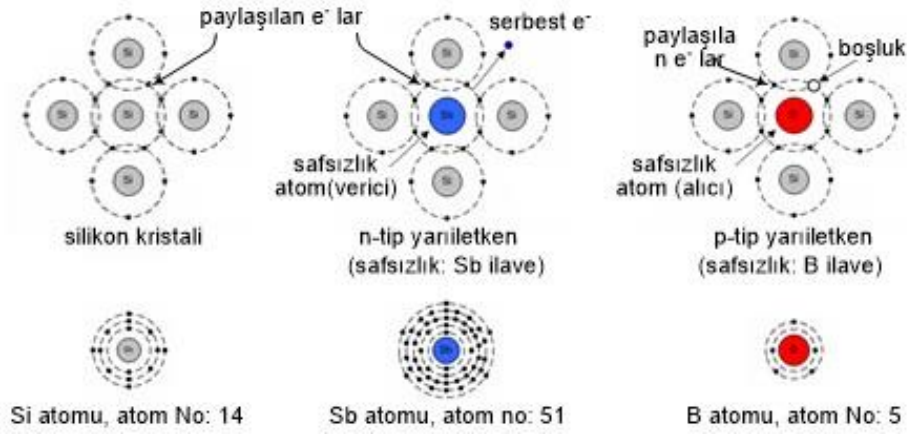
Yarıiletkenler n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler olmak üzere ikiye ayrılır. Serbest hale geçen beşinci arsenik elektronu kristal yapıdaki madde içinde dolaşır. Elektron yönünden zengin olan bu karışıma n-tipi yarıiletken denir. n-tipi yarıiletkenin oluşumunda kullanılan katkı maddeleri elektron çoğalmasına neden olduğundan

bunlara verici (donör) denir (Şekil 2.2). Ortama dış yörüngesinde üç elektron bulunan bir atomdan çok az miktarda eklendiği zaman p-tipi yarıiletken elde edilir. Bor maddesinin de valans yörüngesinde üç adet elektron bulunmaktadır. Silisyum maddesine bor maddesi enjekte edildiğinde atomların kurduğu kovalent bağlarda bir elektronluk eksiklik kalır.



Şekil 2.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri

a) İletken, b) Yarıiletken, c) Yalıtkan



Şekil 2.2. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerde bağ oluşumu

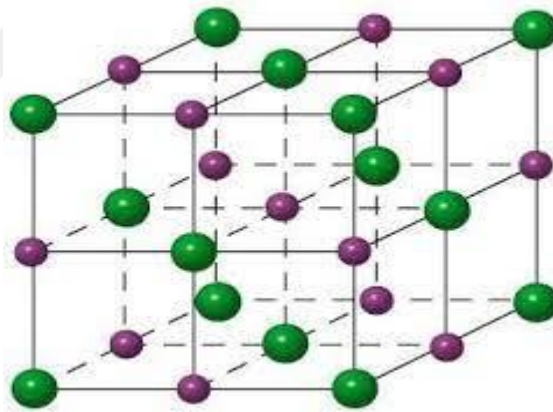
2.2. Kristal Yapılar

Kristal yapı, malzeme biliminde makroskopik olarak kristalli minerallerin yüzeyleri arasında, mikroskobik olarak ise çoğu katının atomları arasında görülen tekrarlı düzeni

ifade eder (Şekil 2.3). Mineraloji ve kristalografide kristaller, yüzey düzlemlerinin birbirlerine göre yerleşimi esas alınarak sınıflandırılırlar.

Kristal halin araştırmaları uzun bir tarihi geçmişe sahiptir. Johannes Kepler kar tanelerinin neden hep altı tane köşeye sahip olduğunu, neden hiç yedi veya beş köşeye sahip olmadığı sorusu üzerinde yaptığı çalışmalarla kristal yapıların varlığını tahmin etmiştir. Bu konuda geometrik kristalografi üzerine ilk makalesi yayınlanmıştır. Johannes Kepler kürelerin sıkı paketlenmesi ile nasıl altı köşeli bir numune oluşturduğunu göstermiştir.

Daha sonra Next Robert Hooke ve Rene Just Haüy çok sayıdaki kristal yapıları açıklamak için sıkı paketlenmiş argümanları kullandılar. Bu çalışmalar kristal yapıların matematiksel teorilerinin atılmasına yol açtı. Ancak çok zaman sonra, X-ışını ve elektron kırınımı teknikleri ile biyolojik nesneler, kristal yapılar ve diğer bazı malzemeler anlaşılabilir tarzda incelendi.



Şekil 2.3.Kristal Kafes

Maddelerin kristal özelliklerini inceleyen bilim dalı kristalografi olarak adlandırılır. X-ışını kırınımındaki gelişmelerle bilim, özellikle kristal malzemelerdeki atomların düzenlenme biçimleriyle ilgilenmeye başlamıştır. Tamamen mükemmel kristaller tabiatta asla oluşmazlar ve ancak aşırı dikkat edilerek sentezlenebilirler.

Katıhal fiziğinde üç boyutlu yedi kristal sistem vardır. Bunlar kübik, hegzagonal, tetragonal, rombohedral (trigonal), ortorombik, monoklinik ve triklinik sistemlerdir

(Tablo 2.1 ve Şekil 2.4). Üç boyutlu uzayda dört temel Bravais hücresi ile birlikte toplam 14 tane Bravais hücresi vardır.

Kristallerin bu yedi sistemi genellikle simetri eksenine göre gruplanır.

1. Kübik Sistem: Cisim köşegeni boyunca dört tane üçlü dönme eksenine sahiptir.
2. Tetragonal Sistem: İki kare yüzeylerinin merkezi boyunca bir tane dörtlü dönme eksenine sahiptir.
3. Ortorombik Sistem: Karşılıklı yüzeylerin merkezi boyunca üç tane ikili dönme eksenine sahiptir.
4. Rombohedral Sistem: Bir tane üçlü dönme eksenine sahiptir.
5. Hegzagonal Sistem: Bir tane altılı dönme eksenine sahiptir.
6. Monoklinik Sistem: Bir tane ikili dönme eksenine sahiptir.
7. Triklinik Sistem: Simetri ekseni yoktur.

Tablo 2.1.Kristal Sistemler

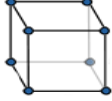
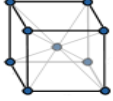
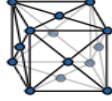
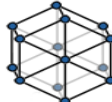
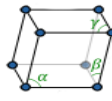
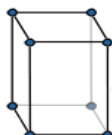
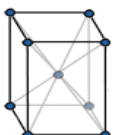
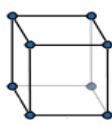
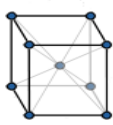
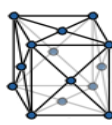
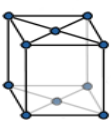
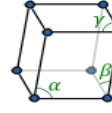
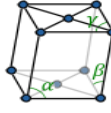
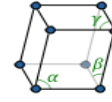
7 tür kristal yapı ve 14 birim hücre veya Bravais kafesi mevcuttur

Kristal yapı	Eksen	Açı	Birim hücre hacmi	Kafes türü
Kübik	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90$	a^3	Basit Hacim merkezli Yüzey merkezli
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90$	a^2c	Basit Hacim merkezli
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90$	abc	Basit Hacim merkezli Yüzey merkezli Taban merkezli
Hegzagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90, \gamma=120$	$0,866 a^2c$	Basit
Rombohedral ya da trigonal	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90$	$a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$	Basit
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90, \beta \neq 90$	$abc \sin\beta$	Basit Taban merkezli
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	$abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma}$	Basit

Uzayı üç takım düzleme bölünce, bu düzlemleri seçme şeklimize göre çeşitli şekilde birim hücreler elde edebiliriz. Birim hücre parametrelerinin alabileceği farklı değerlere bağlı olarak, doğada bulunan bütün kristalleri temsil edebilmek için birim hücrelerin yedi farklı şekilde ve büyüklükte olduğu görülür (Tablo 2.1. ve Şekil 2.4.).

7 Kafes Sistemi

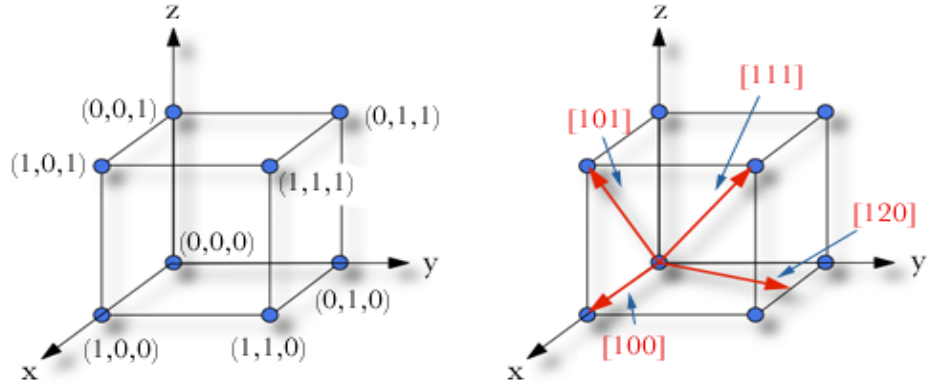
14 Bravais Kafes Yapı

	Temel yapılar	Hacim merkezli yapılar	Yüzey merkezli yapılar	Taban merkezli yapılar
Kübik				
Hegzagonal (altıgen)				
Rombohedral				
Tetragonal				
Ortorombik				
Monoklinik				
Triklinik				

Şekil 2.4. Kristal sistemlerin üç boyutta çizimleri

2.3. Miller İndisleri

Kristal yapıdan bahsederken birim hücrelerin farklı yönlerinin ve yüzeylerinin ifade edilebilmesi için miller indisleri adı verilen koordinasyon sayıları kullanılır (Şekil 2.5). Koordinat sisteminin başlangıç noktası olarak birim hücrenin bir köşesi alınır ve herhangi bir düzlemin (düzlem takımı) eksenleri kestiği noktalara ait koordinatların tersi alınarak indisler belirlenir. (hkl) şeklinde gösterilen miller indisleri tam sayılarla ifade edilir.



Şekil 2.5.Kristali meydana getiren örnek birim hücreler

2.4. Kristallerde Dalga Kırınımı

Malzemelerin kristal yapısı nötron, elektron ve foton kırınımı ile incelenir. Kırınım olayı kristalin yapısına ve kullanılan dalga boyuna bağlıdır. Atomik yapı düzeninin analizi için X-ışınları fazlaca kullanılır. X ışınlarının dalga boyunun ($0.154\text{\AA}$) atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir düzeyde olması bu avantajlı bir durumdur. Yani atomik düzen, X-ışınlarının dalga boyu olan 10^{-10} m mertebesindedir.

2.5. Bragg Yasası

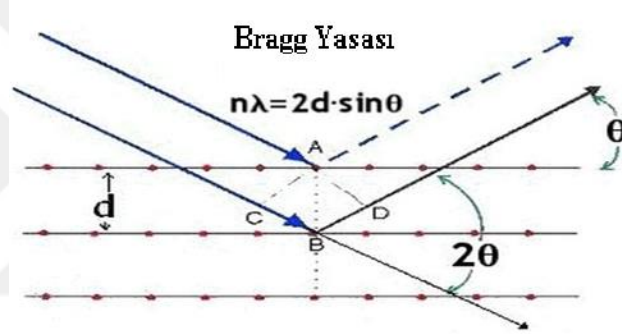
Bir kristalde kırınım olayının meydana gelebilmesi için gerekli olan geometrik koşullar ilk kez Bragg tarafından belirlenmiştir. Bragg, kırınım için bir kristalin üzerine gelen tek dalga boylu monokromatik X ışınları demetini kullanmıştır. Ayrıca, Bragg, ard arda gelen saçılma merkezlerinin X-ışınlarını yansıtan ya da kıran paralel düzlemler ile gösterileceğini ispatlamıştır. Burada beklenen durum, saçılan X ışınlarının yapıcı girişim oluşturması için ardışık düzlemlerden gelen (yansıyan) ışınların kristalin yüzeyinden ayrıldıktan sonra, aynı fazda olmalarıdır (Şekil 2.6).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Bragg yasası adı verilen bu ifade dalga boyu (λ) ile kristal düzlemler arası mesafe (d), (hkl) için kırınımına uğrayan ışınların açılal pozisyonunu tanımlar. İlgilendiğimiz çoğu örneklerde ilk kırınım mertebesi ($n=1$) alınır ve böylece $\lambda=2d_{(hkl)}\sin\theta$ olur.

Bragg yasası yalnızca $\lambda \leq 2d$ olması halinde geçerlidir. Bu şart neden görünür ışık kullanılmadığının bir açıklamasını verir (görünür ışık için $\lambda=380-700$ nm, X-ışını için $\lambda=0.1-0.09$ nm civarındadır). Bragg yansımasında ardışık düzlemlerden yansıyan dalgalar arasındaki faz farkı 2π 'nin tam katlarıdır. Bu durumda saçılan ışınlar birbirini kuvvetlendirir ve böylece maksimum şiddette kırınım meydana gelir.

Bragg yasasından elde edilen sonuçlar ikna edicidir. Gelen bir dalga'nın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalarından yansıması durumu için bir düzlem aynadaki gibi gelme açısının yansıma açısına eşit olduğunu kabul edelim. Yansıma sırasında X-ışınlarının elastik olarak saçıldığı, yani gelen ve yansıyan ışınlar için enerjinin değişmediği kabul edilir.



Şekil 2.6. Bragg Yasası

2.6. Manyetizma

2.6.1. Temel Manyetik Kavramlar

Manyetik indüksiyon (B), H manyetik alan uygulanan bir malzemenin uygulanan alana gösterdiği tepkisi tepki olarak adlandırılır. Bu tepkinin sebebi olarak dış bir manyetik alan uygulandığında küçük birer manyetik moment benzeri özellik sergileyen proton, elektron gibi atom altı parçacıklar gösterilmektedir (Tauxe vd. 2006). B (manyetik indüksiyon), M (manyetizasyon) ve H (uygulanan manyetik alan) arasındaki ilişki denklem (2.2) ile verilir.

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2.2)$$

SI birim sisteminde manyetik indüksiyonun birimi Tesla (T), CGS birim sisteminde ise Gauss (G)' dur. Denklemdaki μ_0 sabittir ve uzayın manyetik geçirgenliği olarak tanımlanır. μ_0 ' ın değeri $1.257 \times 10^{-6} \text{ H/m}$ ' dir. M ortamın manyetizasyon değeridir (Eerenstein vd., 2006).

$$M = \frac{m}{V} = \text{emu/cm}^3 \quad (2.3)$$

Manyetizasyon değeri malzemelerin atomlarının ve iyonlarının tek tek manyetik momentleri ile doğrudan orantılıdır. Aynı zamanda bu dipol momentlerinin birbirleriyle olan etkileşimine göre değişmektedir (Eerenstein vd., 2006). Manyetizasyonun CGS birim sistemindeki birimi emu/cm³ olarak verilmektedir.

2.6.2. Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması

Bir malzemenin sergilediği manyetik davranışların farklılıklarını belirlemek için malzemeye dış bir manyetik alan uygulanmalıdır. Bu alan etkisinde sergilediği karakterizasyon incelenmektedir. Genelde malzemelerin manyetik tepkilerine bakılarak malzemeler 3 temel manyetik davranış göstermektedir. Bunlar diyamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik davranışlardır.

2.6.2.1 Diyamanyetik malzemeler

Diyamanyetiklik bütün maddelerin temel bir özelliğidir. Bu özellik malzemenin uygulanan bir dış manyetik alan altında yörüngesindeki elektronlarının tek tip bir davranış göstermemesinden kaynaklanmaktadır. Net bir manyetik momente sahip olmayan atomlardan oluşan diyamanyetik maddeler bir manyetik alana maruz bırakıldığında negatif bir manyetizasyon sergiler. Bu nedenle de diyamanyetik malzemelerin doygunluğu (χ) negatiftir (Vonsovskii vd., 1962).

Uygulanan manyetik alanın sıfır olduğu durumda manyetizasyonun da sıfır olduğu bilinmelidir. Yani, diyamanyetik bir malzemeye manyetik alana uygulandığında manyetik momentleri alanın tersi yönünde yönelmiş olur. Manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik moment tekrar sıfır olur. Diyamanyetik malzemelerde

manyetik doygunluk (χ) sıcaklığa bağılı değildir (Fujita vd., 2006; O'Reilly vd., 2010; Paolo ve Barrera, 2016).

2.6.2.2 Paramanyetik malzemeler

Paramanyetik malzemeler, atomların bazılarının kısmen dolu yörüngelerinde eşleşmemiş elektronlarından dolayı net bir manyetik moment sergiler. Manyetik alanın varlığında paramanyetik malzemelerin manyetik momentleri uygulanan alan ile aynı yönde kısmen yönelim gösterirler. Bu yönelim pozitif manyetizasyon ve pozitif doygunluğa yol açar. Uygulanan manyetik alan kaldırıldığında manyetizasyonu diyamanyetik malzemeler gibi sıfır olur (Eerenstein, 2006).

Paramanyetik malzemelerin sıcaklığa bağılı bir doygunluk söz konusudur. Bu durum Curie Yasası olarak ifade edilir. Orta dereceli alanlarda ve normal sıcaklıklarda paramanyetik doygunluk küçüktür. Alan çok yüksek ya da sıcaklık çok düşük ($\ll 100K$) değilse, paramanyetik doygunluk uygulanan alandan bağımsızdır denilir.

Paramanyetik malzemeler, diyamanyetik malzemelerden farklı olarak, sıcaklığa bağılıdır. Alınganlık değerlerinin sıcaklıkla ilişkisi Langevin teorisi ile ifade edilir. Bu teoriye göre, manyetik momentler birbiri ile etkileşime girmez ve termal dalgalanmaların bir sonucu olarak rastgele dizilmişlerdir. Sıcaklıkla birlikte termal dalgalanmalar artar, uygulanan alan ile manyetik momentlerin aynı yöne yönelmesi daha da zorlaşır. Bunun sonucu olarak ise alınganlık azalır. Curie yasası olarak bilinen bu davranış aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$X = \frac{C}{T} \quad (2.4)$$

Burada T, sıcaklığa karşılık gelir. C ise Curie sabitidir. Bu yasada mutlak sıcaklıkla manyetik alınganlık birbiriyle ters orantılı olmakla birlikte tüm paramanyetik malzemelerin manyetik alınganlıklarının Curie teorisine uymadığı da bilinmektedir. Çünkü bu teoride manyetik momentlerin birbirleri ile etkileşime girmediği kabul edilmiştir. Halbuki malzemelerdeki her bir manyetik moment, kısmen de olsa,

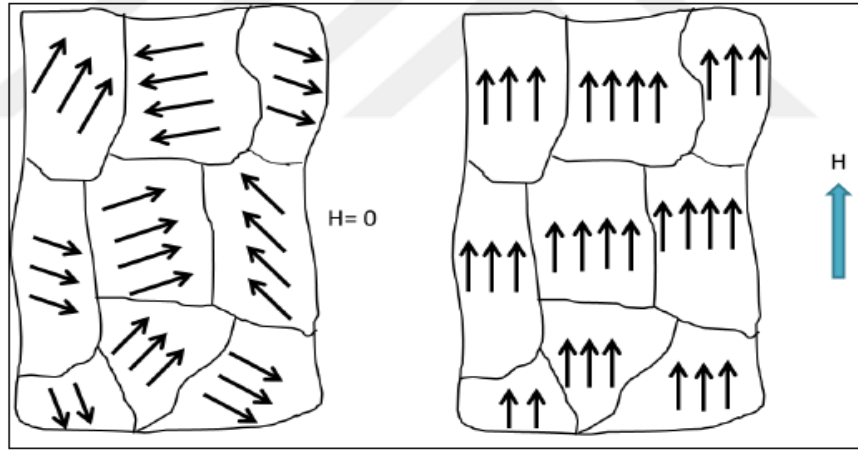
birbirleri ile bir manyetik etkileşime girmektedir. Bu sebepten dolayı pek çok malzeme için geçerli olan Curie-Weiss bağıntısı geliştirilmiştir.

$$X = \frac{C}{T} - \theta \quad (2.5)$$

Denklemden θ , Weiss sabiti olarak tanımlanır ve bir düzeltme terimidir, sıcaklıkla aynı birime sahiptir. θ ; pozitif, negatif ya da sıfır değer alabilir. $\theta=0$ için Curie yasası Curie-Weiss yasasının özel bir hali olarak ifade edilir. $\theta \neq 0$ için, manyetik momentler arasında bir etkileşim vardır ve malzeme sadece belirli bir sıcaklığının üstünde paramanyetiktir. $\theta > 0$ ise belirli bir geçiş sıcaklığının altında iken malzeme ferromanyetiktir. Bu durumda θ , bu geçiş sıcaklığın ifade eder ve T_c (Curie sıcaklığı) olarak adlandırılır. $\theta < 0$ durumunda ise Neel sıcaklığı denilen bir geçiş sıcaklığından bahsedilir ve malzeme bu sıcaklığın altında antiferromanyetik olur.

2.6.2.3 Ferromanyetik malzemeler

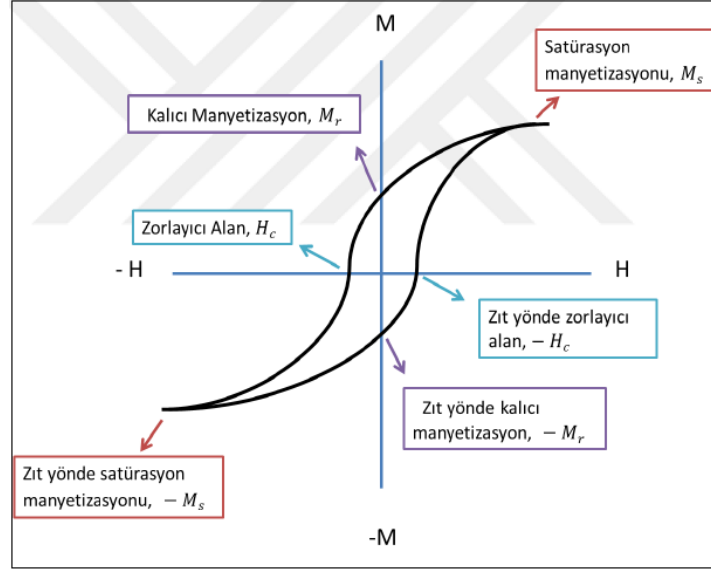
Manyetik malzemeler denildiğinde akla ilk gelen nikel, demir veya mıknatıstır. Paramanyetik malzemelerin tersine ferromanyetizma özelliği gösteren malzemelerin atomsal momentleri birbiriyle çok güçlü bir etkileşim sergiler. Elektronik değişim kuvvetleri tarafından üretilen bu etkileşimler atomik momentlerin paralel veya anti paralel dizilimine sebep olur. Değişim kuvvetleri yaklaşık 100 Tesla'nın üzerinde bir alana eşdeğer olup oldukça büyüktür. Bu değişim kuvveti, iki elektronun spinlerinin göreceli yönelimlerinden dolayı kuantum mekaniksel bir olaydır. Ferromanyetik bir malzemenin manyetik momentleri paralel olarak sıralanır (Şekil 2.7). Bu nedenle de uygulanan manyetik alan sıfır olduğunda dahi büyük bir net manyetizasyon gösterirler (Serway ve Jewett, 2000).



Şekil 2.7 Manyetik bir malzemede domenler ve domen duvarları

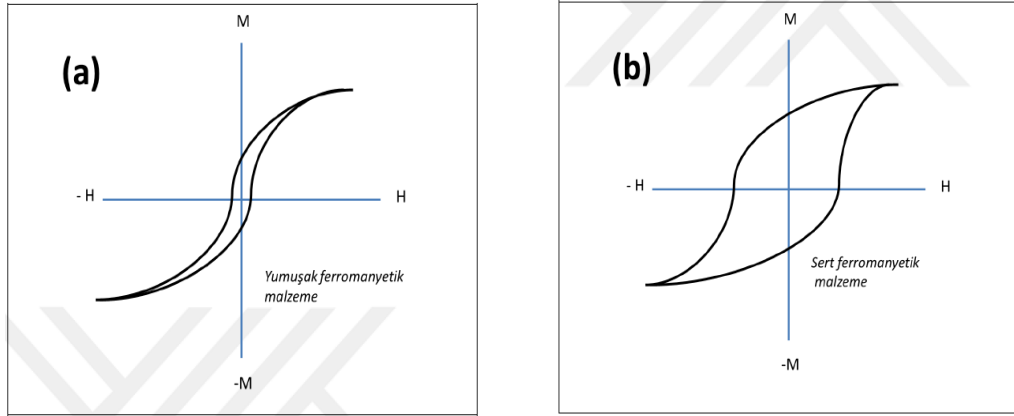
Eğer malzemeye uygulanan dış manyetik alan kaldırılırsa ferromanyetik malzeme içindeki net mıknatıslanma devam edebilir. Bu malzemelere uygulanan dış manyetik alanın manyetizasyona karşı grafiğine ya da eğrisine histerezis eğrisi denir. Şekil 2.8’ de ferromanyetik bir malzemenin tipik bir histerezis grafiği verilmiştir. Görüldüğü gibi uygulanan manyetik alanın artışıyla birlikte manyetizasyon önce yavaş sonra ise hızlıca artar.

Uygulanan alan ile birlikte manyetik momentlerin aynı yönde yönlenmesi ile manyetizasyon doyuma (M_s) (satürasyon) ulaşmıştır denilir. Alan kaldırıldığında manyetizasyon sıfır olmayacaktır. Böylelikle kalıcı bir manyetizasyon (M_r) oluşur. Kalıcı manyetizasyonun sıfır olması için uygulanan alanın tersi yönünde zorlayıcı bir alan (H_c) uygulamak gerekir. Zıt yönde uygulanan manyetik alanın giderek artırılması zıt yönde bir saturasyona ($-M_r$) sebep olur ve ile gösterilir.



Şekil 2.8 Ferromanyetik bir malzemeye ait histerezis eğrisi

Ferromanyetik malzemeleri zorlayıcı alanla ilişkili olarak sert ve yumuşak ferromanyetik malzemeler olarak isimlendirmek mümkündür (Şekil 2.9 a ve b). Sert ferromanyetik malzemeler kalıcı magnet olarak kullanılmaktadır. Yumuşak ferromanyetik bir malzemeler daha kısa sürede saturasyona uğrar ve kolaylıkla demanyetize edilebilir. Genellikle yüksek saflığa ve daha az kusura sahip malzemeler yumuşak ferromanyetizmayı gösterirler.



Şekil 2.9 a) Yumuşak ve b) sert ferromanyetik malzemelere ait histerezis eğrileri

2.6.3 Seyreltik Manyetik Yarıiletkenler (DMS)

Seyreltik manyetik yarıiletkenler (DMSs) taşıyıcıların yük ve spininin aynı anda kullanılabilirdiği gelecek nesil yarıiletken cihazları için spin polarize kaynağı olarak dikkat çekmektedir. GaMnAs ve InMnAs ile kıyaslandığında oda sıcaklığı ferromanyetizması olasılığı nedeniyle geçiş metali katkılı ZnO oldukça önemlidir. Teorik olarak, Dietl ve grubu ilk kez p tipi Mn katkılı ZnO' nun oda sıcaklığı üzerinde T_c ile ferromanyetik özellik gösterdiğini bulmuşlardır. Bunun tersine, Co katkılı ZnO teorik olarak n tipi katkı ile ferromanyetik olmuştur (Rani vd. 2016).

Bazı durumlarda ferromanyetizm kontrol edilemeyen ferromanyetik kümeler ya da ikincil fazlara atfedilir. Bunlar single fazlı numunelerde yoktur. Bazı durumlarda, yüksek sıcaklık ferromanyetizması bound magnetic polaron (BMP) modeli kullanılarak açıklandığı gibi geçiş metali katkılı ZnO' da mevcut oksijen boşlukları, H kirliliği ve Zn bölgeleri gibi kusurlar ile oluşmuş olabilir (Morkoç ve Özgür, 2009).

Ayrıca bazı çalışma grupları TM katkısız ZnO ince film ve nanoparçacıklarda farklı ferromanyetik sinyaller gözlemlemişlerdir. Ancak tüm bu durumlar DMS' ler için doğru değildir. DMS' deki doğru manyetik dopantların spinleri spin polarize serbest taşıyıcıların etkisi altında kalıcı hizalamayı korur. Son zamanlarda, dikkatli teorik çalışmalara göre ZnO içerisinde Co ile n tipi katkı elde edilebilir.

Behan ve grubu gerçek bir manyetik yarıiletken olduğu iddia edilen yüksek taşıyıcı yoğunluğu ile metalik Al katkılı ZnCoO filminde güçlü magneto-optik sinyaller ve taşıyıcı kaynaklı ferromanyetizma gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte Kapsar ve grubu çok yüksek taşıyıcı yoğunluğu ile ZnO:CoAl filmlerinde ferromanyetizm eksikliği gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmalar arasındaki belirgin farkın nedenleri şimdiye kadar netleşmemiştir. Aslında bu filmlerin çoğu tipik polikristaldir ve tekrarlanılabilirliği zayıftır. Bu nedenle yüksek kaliteli single kristal filmler, yapısal ve manyetik karakteristiklerinin daha dikkatli çalışılmasının yanı sıra iyi bir şekilde tekrar edilebilir olmalıdır ve bu filmler Co katkılı ZnO filmlerdeki ferromanyetizmanın mekanizmasını açıklamak zorundadır.

Son zamanlarda ZnO ucuzluğu, çokluğu ve çevre ile uyumlu olması nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. Ayrıca 3,3 eV geniş bant boşluk enerjisine ve 60 meV geniş eksiton

bağlanma enerjisine sahiptir. Bu nedenle optoelektronik malzemeler için en umut verici malzemelerden biridir. III-V yarıiletken tabanlı DMS' lerde geçiş metali atomlarının düşük çözünürlüğü ile büyük manyetizasyon meydana getirmek için elverişsizdir. II-VI yarıiletkenler taşıyıcı kontrolündeki zorluklardan dolayı fonksiyonel DMS' lerin üretimi için uygun değildir. Daha öncede belirtildiği gibi bu zorluk co-doping yöntemi ile aşılmıştır. Dolayısıyla ZnO tabanlı DMS' lerde ferromanyetizmanın incelenmesi önemlidir (Csontos vd., 2005; Ning vd., 2015; Sato vd., 2002; Ueda vd., 2001; Yu vd., 2016).



3. KULLANILAN CİHAZLAR

3.1.Toz Kırınım Difraktometresi (XRD)

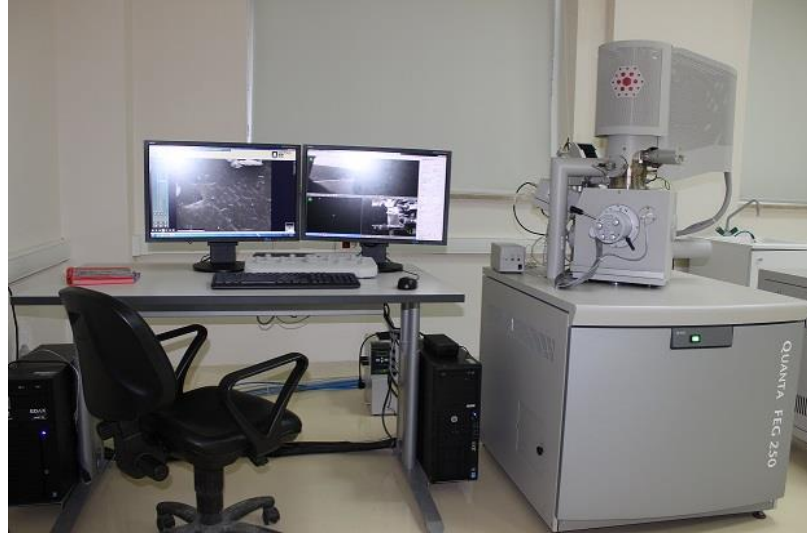
Katı bir kristal örneğinden x-ışını kırınımı için kullanılan bir cihazdır. Bilinmeyen bir malzemeyi tanımlamak için veya bilinen malzemenin atomik boyutlardaki yapısını tayin etmek için kullanılır. x-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır (Şekil 3.1). X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar.



Şekil 3.1. BRUKER D8 ADVANCE model difraktometre

3.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numune yüzeyine gelen yüksek enerjili elektronların kullanılmasıyla, yüksek çözünürlüklü ve üç boyutlu görüntülerin elde etmeye yarayan sistemdir (Şekil 3.2). Cihazda elektron elde etmek için filament bir lamba kullanılarak elektromıknatıslar yardımıyla elektronlar numune yüzeyine yönlendirilir. Dedektöre gelen görüntü ekrana yansıtılır.



Şekil 3.2. FEİ marka QUANTA FEG model taramalı elektron mikroskobu

3.3. Titreşimli Numune Magnetometresi (VSM)

VSM, malzemelerin manyetik özelliklerini belirleyebilmek amacıyla kullanılmıştır. Cihaz temelde dış bir manyetik alana konulan malzemenin manyetizasyon değerlerini ölçmektedir. Çalışmamızda 7407-S model, Lake Shore Cryotronics VSM kullanılmıştır (Şekil 3.3). Tüm ölçümler (-1 000) - (+1 000) Orsted aralığında ve oda sıcaklığında alınmıştır.



Şekil 3.3. Titreşimli numune magnetometresi (Lake Shore Cryotronics, 7407-S)

3.4. Enerji Ayırmalı X-Işını Spektrometresi (EDX)

Taramalı elektron mikroskobuna tümleşik şeklinde çalışan EDX, malzeme yüzeyi ve elektron etkileşmesi sırasında saçılan x-ışınlarını tespit ederek malzemenin atomik içeriği hakkında veren bir dedektör sistemidir. Bir katı içerisine gönderilen elektron demeti elektronlar ile saçılmaya uğrarlar. Eğer gönderilen elektronlar, malzemenin elektronlarının orbitallere bağlanma enerjilerinden daha büyükse buradan bir elektron koparılır. Kopan elektron yerine bir üst yörüngeden başka bir elektronun geçer ve böylelikle karakteristik bir x-ışını oluşur. Oluşan x-ışınları EDX detektörü tarafından belirlenir. Yayınlanan ışının şiddeti ve dalga boyu malzemenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir (Çölmekçi, 2016; Şahin, 2014).

3.5.Vickers Mikrosertlik Test Cihazı

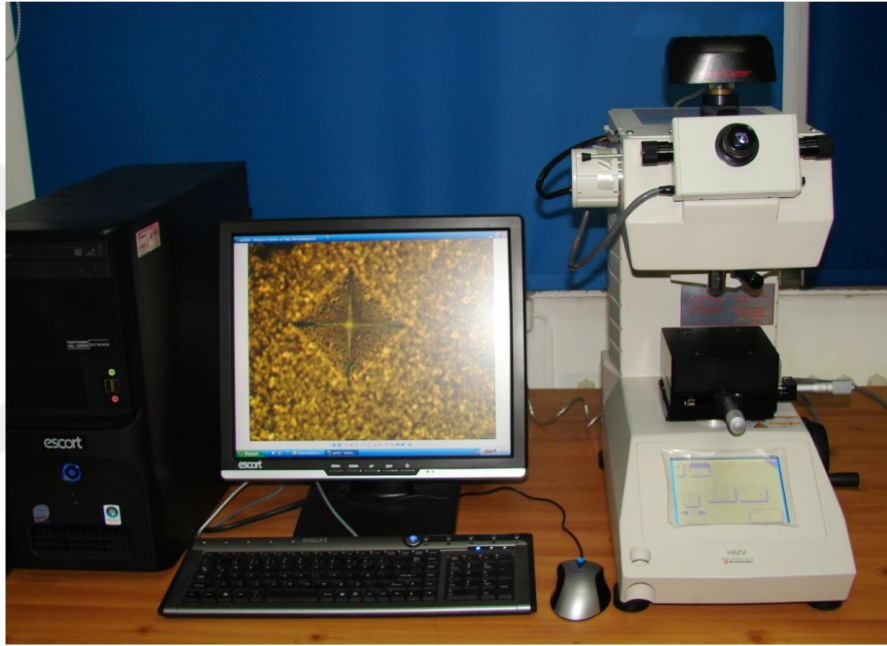
Bu tezde nanomalzemelerin mekanik karakterizasyonları Shmadzu marka HVM-2 model dijital mikrosertlik test cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.4). Ölçümlerde Vickers mikrosertlik testi kullanılmaktadır. Vickers sertlik testinde piramit şeklindeki girintili çentici kullanılır. Elmaştan yapılmış piramidin tepe açısı $\alpha=136^\circ$ 'dir.

Vickers sertlik testinde uç, malzemeye göre seçilen bir yük (10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 g ve 1 kg gibi) altında belirli bir süre (10,15 s gibi) ve diyagonal olarak malzeme yüzeyine batırılır, girinti uzunluğu ölçülür. Vickers mikrosertlik değeri Denklem (3.1) ile hesaplanır.

$$H_v = \frac{F}{A} \approx 1854.4 F/d^2 \quad \text{GPa} \quad (3.1)$$

Burada H_v , GPa cinsinden Vickers mikrosertliğidir, F, N cinsinden uygulanan yük tür ve d mikron cinsinden girintinin köşegen uzunluğudur. Katkı oranının mekanik özelliklere etkisini araştırmak amacıyla numune yüzeylerinde oda sıcaklığında Vickers mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Uygulanan yük 10 saniye boyunca 0,245-2,940 N aralığında değiştirilmektedir. Mikrosertlik değerleri, numune yüzeylerinin farklı yerlerinde, girintilerin üst üste gelmemesine dikkat edilerek ortalama 7 okuma ile belirlenir.

Vickers mikrosertlik testi, malzemelerin sertliğini ölçmek amacıyla Brinell yöntemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Temel prensip, sertliğin tüm genel prensiplerinde olduğu gibi, malzemeye standart bir kaynaktan uygulanan yük ile oluşan plastik deformasyona karşı malzemenin gösterdiği tepkiyi belirlemektir. Vickers testi tüm malzemeler için kullanılabilen ve sertlik testleri arasında en geniş skalalardan birine sahip olan testtir. Sertlik birimi Pascal birimine dönüştürülür ancak Pascal birimi olan basınçla karıştırılmamalıdır. Sertlik, çenticiinin malzemenin yüzey alanına uyguladığı kuvvet ile belirlenir. Çalışmamızda sertlik birimi GPa olarak alınmıştır.



Şekil 3.4.HMV Mikrosertlik Cihazı (SHIMADZU)

3.5.1.Vickers Sertlik Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Faydalar:

- Oldukça doğru ve hassas bir yöntemdir.
- Malzemenin sertliği sınırlayıcı değildir.
- Kontrol parçasının kalınlığı veya kontrol parçasının yüzey boyutu sonucu etkilemez.
- Kontrol yüzeyinde çok az bozulma meydana gelir.
- Çok az kontrol kuvveti ile başarılı sonuçlar elde edilir.
- En çok kullanılan etkili yöntemlerdir.

Zararlar:

- Sonuçların değerlendirilmesi diğer yöntemlere göre daha fazla zaman alır.
- Darbe ve sallanmaya karşı hassastır.
- Çok hassas işlem yapıldığı için optik olarak pahalıdır.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

- Hammaddeye göre daha iyi homojenlik sağlanır.
- Mikronun altında toz boyutu elde edilir.
- Düşük sıcaklıklar üretim için yeterlidir.
- Yeni malzeme ve özellikler üretmek mümkündür.
- Hava kirliliğine neden olmaz.

4.1.2 Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları

- Bu yöntemle üretilen tozların maliyeti yüksektir.
- İşlem sırasında çekme miktarı fazladır.
- Yapı küçük gözenekler içerebilir.
- Yapısında hidroksil ve karbon atomları bulunabilir.
- Organik solventler sağlığa zararlıdır.
- İşlem süresi uzundur.

4.2. Numunelerin Üretilmesi

$Zn_{1-x}Co_xO$ sistemi, sol-jel teknikleri kullanılarak çeşitli bileşimlere ($0.0 < x < 0.05$) sahip polikristalin nanopartiküller halinde hazırlanmıştır. Çinko asetat dihidrat ve kobalt asetat tetrahidrat öncü maddeler olarak kullanılmıştır. Homojen bir çözelti hazırlamak için çözücü olarak metanol ve etanolamin kullanılmıştır. Uygun oranlarda tartım yapıldıktan sonra beherlerin kapakları kapatılır ve prekürsörler ve solventler ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılarak $60^{\circ}C$ 'de 8 saat boyunca şeffaf bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra beherlerin kapağı açılıp ve solüsyonlar ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılarak $60^{\circ}C$ 'de jelleşme gözlenene kadar buharlaştırılmıştır. Son olarak jelasyonlar, kül fırın kullanılarak 30 dakika boyunca $300^{\circ}C$ 'de ilk ısıl işleme tabi tutulmuştur. Son ısıl işlem için ise optimum sıcaklık belirlenmiştir.

- **Katkılı nano malzemelerin üretiminden önce:**

Öncelikle sol-jel teknikleri kullanılarak $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ tozları hazırlanmıştır. Daha sonra tozlar 350°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca kalsine edilir. Kalsine edilen tozlar optimum tavlama sıcaklığının belirlenmesi için 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C'de 30 dakika boyunca tavlınmıştır ve ardından XRD analizi yapılarak optimum sıcaklık 550°C olarak belirlenmiştir. Son olarak farklı katkı oranlarında ($0.0 < x < 0.05$) hazırlanan numuneler 550°C'de 30 dakika tavlınmıştır. Bu işlemten sonra tozlar elde edilir. Toz nanopartiküller 4 tonun altında 5 dakika boyunca 2 mm kalınlığında ve 10 mm çapında disk şeklindeki kompaktlara preslenmiştir. Numuneler Co1, Co2, Co3, Co4 ve Co5 olarak adlandırılmıştır. Ayrıca katkısız ZnO numunesi de sol-jel tekniği kullanılarak aynı şartlarda hazırlanmıştır.

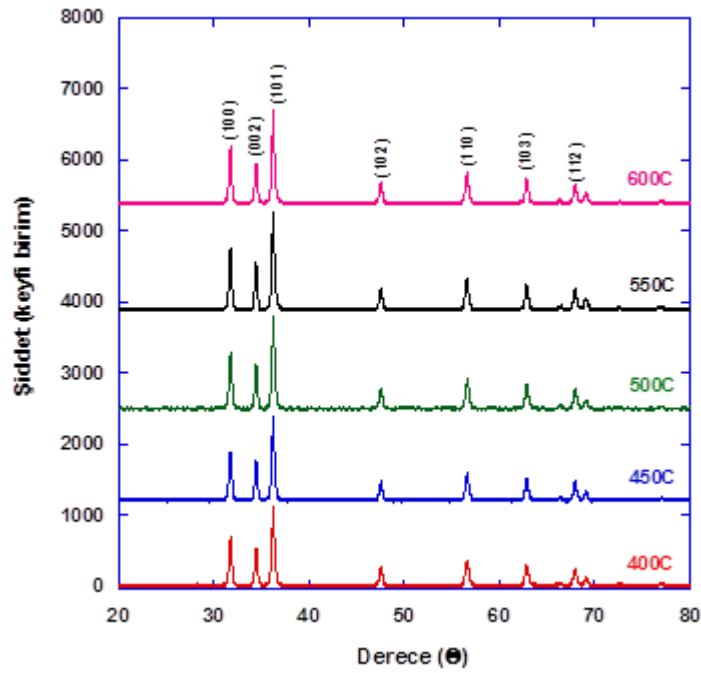
5. ANALİZ VE BULGULAR

5.1 Co Katkılı ZnO Tabanlı Nanotozların XRD Analizi

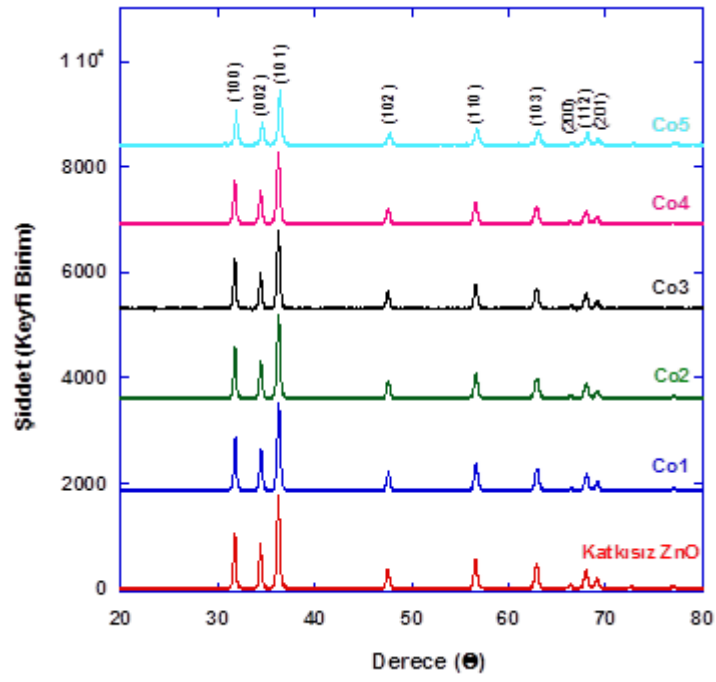
İlk olarak sol-jel metodu kullanılarak $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0,05$ için) tozları hazırlandı. Preslenen numuneler optimum tavlama sıcaklığının belirlenmesi için 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C'de 30 dakika tavlانmıştır. Farklı sıcaklıklarda tavlanan numunelerin XRD grafikleri Şekil 5.1 a' da verilmiştir. Gerek pik şiddetinin daha yüksek değerde olması gerekse tanecik boyutunun katkısız ZnO numunesi ile oldukça yakın olması nedeniyle optimum sıcaklık **550°C** olarak belirlenmiştir. Numunelerin tanecik boyutları Warren-Scherrer denklemi (Denklem 5.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C için sırasıyla 24,41; 25,03; 25,07; 26,25 ve 25,53 nm' dir. Son olarak farklı katkı oranlarında ($x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ ve $0,5$) hazırlanan numuneler 550°C'de 30 dakika tavlانmıştır. Numuneler Co1, Co2, Co3, Co4 ve Co5 olarak adlandırılmıştır.

$$D = 0,94\lambda/\beta \cos \theta \quad (5.1)$$

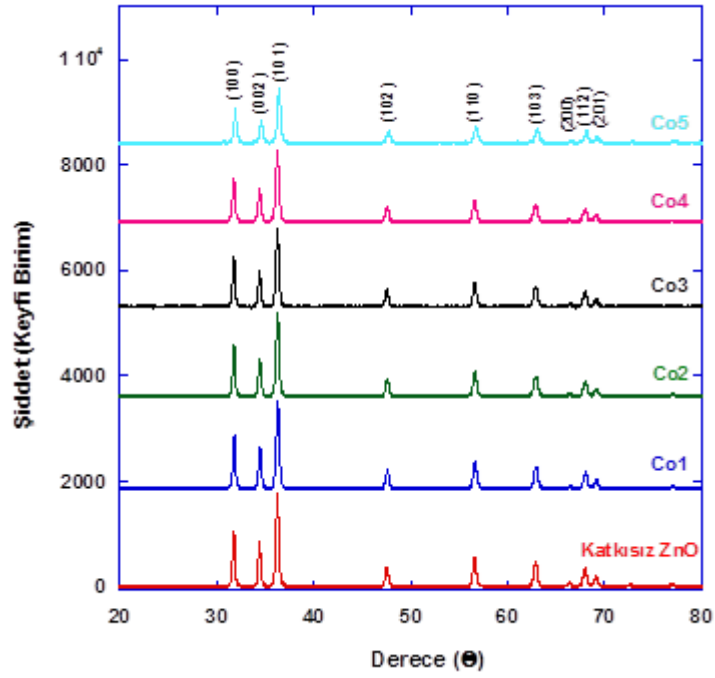
Denklemde D , kristal boyutu olup, λ , x-ışınının dalga boyudur. β , FWHM değeri, θ ise bu pike ait açıyı göstermektedir.



a)



b)



c)

Şekil 5.1 $Zn_{1-x}Co_xO$ nanoparçacıklarının XRD desenleri

Co katkılı ZnO tabanlı nano tozların XRD desenlerinden ZnO'nun tek fazlı wurtzite yapısını gösterdiğini gözlemleyebiliriz. Tüm kırınım zirveleri, güçlü kırınım zirvelerinin sırasıyla (100), (002) ve (101)'de görüldüğü altıgen faz ZnO'ya işaret

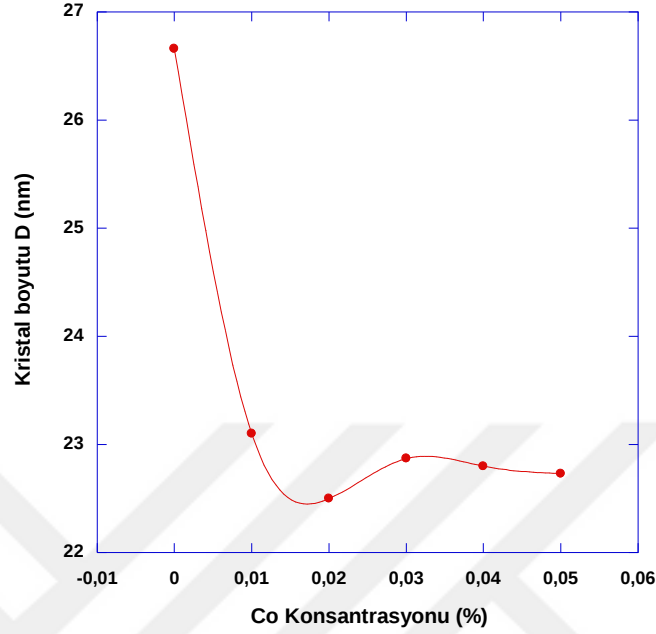
edilebilir (Şekil 5.1 b). Numunelerde Co^{+2} ye ait herhangi bir iz veya başka karakteristik pik gözlemlenmemiştir, dolayısıyla Co^{+2} 'nin yapıyı değiştirmeden Zn^{+2} 'yi ikame edebileceğine inanılmaktadır. Bunun yanı sıra Co katkısının artmasıyla pik şiddetleri azalmıştır. Pik şiddetlerinin azalması tanecik boyutunun azaldığının bir göstergesidir. FWHM değerleri kullanılarak Warren-Sherrer bağıntı ile hesaplanan tanecik boyutu hesaplamaları da bu sonucu desteklemektedir. Aynı zamanda pik şiddetlerinin azalmasıyla ZnO örgü yapısının deforme olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca c örgü parametrelerindeki azalma XRD piklerinin daha büyük açılara kaydığının bir göstergesidir. Şekil 5.1 c' de (002) pikine ait kayma grafiği verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi Co katkısı ile pikler daha büyük açılara kaymıştır.

Tüm örneklerin kristalit boyutları, Tablo 5.1'de gösterildiği gibi kristal boyutunun 26,66-22,50 nm arasında olduğu en yoğun tepe noktaları (100), (002), (101), (102) ve (110) kullanılarak Scherrer denklemi ile hesaplandı. Ayrıca altıgen (hegzagonal) yapının a ve c kafes parametreleri (Denklem 5.2) yardımıyla (100), (002), (101), (110), (102) ve (103) tepe noktaları kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

Tablo 5.1 Tüm numuneler için kristal boyutları ve kafes parametreleri

<i>Numune</i>	<i>D (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>c/a</i>
<i>Katkısız ZnO</i>	26,66	3,24	5,20	1,60
<i>Co1</i>	23,10	3,24	5,19	1,60
<i>Co2</i>	22,50	3,24	5,20	1,60
<i>Co3</i>	22,87	3,24	5,20	1,60
<i>Co4</i>	22,80	3,24	5,20	1,60
<i>Co5</i>	22,73	3,23	5,18	1,60



Şekil. 5.2 Numunelerin kristal boyutunun Co içeriğine göre değişimi

Yukarıdaki Tablo 5.1'den, Co içeriği arttıkça ZnO' nun kristal boyutunun 26,66 nm' den 22,73 nm' ye azaldığı görülmüştür. Şekil 5.2 Co²⁺ ilavesinin ZnO kristal taneciklerinin büyümesini bastırdığını göstermektedir.

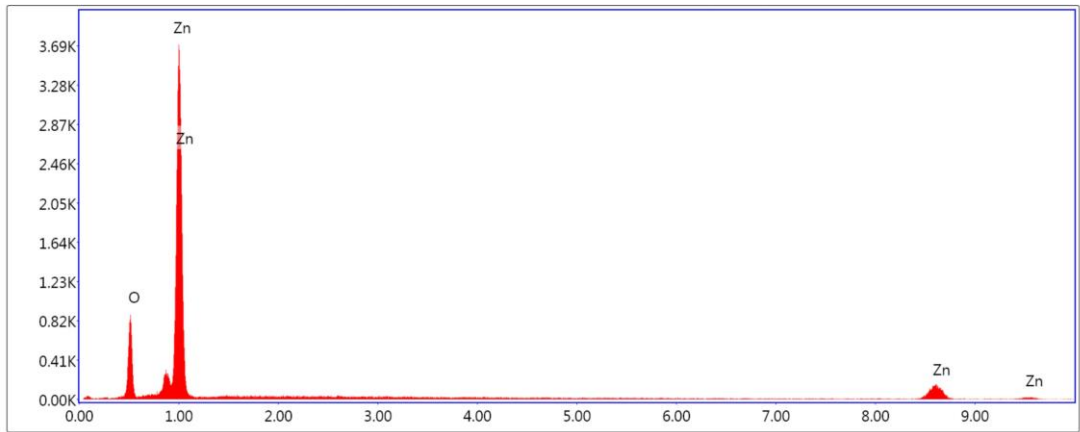
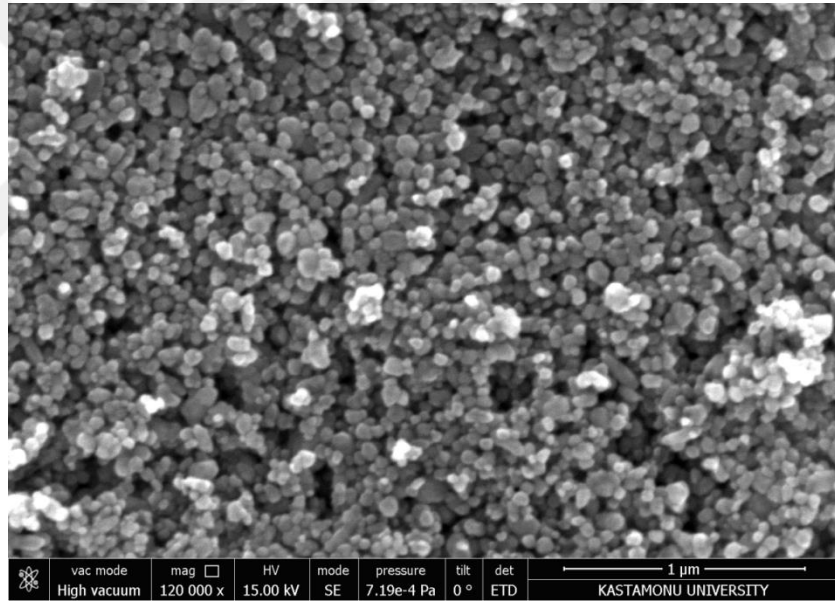
Co²⁺ içeriğindeki artışla birlikte örgü parametrelerinde dikkate değer bir değişim görülmemiştir; bu, Co²⁺ (0,70 Å) ve Zn²⁺ (0,74 Å) iyonik yarıçaplarının karşılaştırılabilir düzeyde olmasından kaynaklanabilir. Ancak kristal boyutlarındaki azalma, (101) kırınım zirvesinin yoğunluğunun giderek azalması ve genişliğin genişlemesinden kaynaklanmaktadır, bu da kafes bozukluğunun artmasına neden olabilir.

5.2 Co Katkılı ZnO Tabanlı Nanotozların SEM ve EDX Analizi

Zn_{1-x}Co_xO nano toz serisinin 120000 büyütmede SEM görüntüleri ve EDS analizi Şekil 5.3-5.8'de verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde Co katkısı arttıkça tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca XRD verileri kullanılarak Warren-Scherer değerleri hesaplanmış ve Co katkısı arttıkça tane boyutlarının azaldığı

görülmüştür. Ayrıca katkısız ZnO ile karşılaştırıldığında Co katkısıyla tane boyutu küçülmüştür. Boyut farkı, katkılı elementin ($\text{Co}^{+2}=0,72\text{\AA}$) ve konakçı elementin ($\text{Zn}^{+2}=0,74\text{\AA}$) iyonik yarıçapı arasındaki farktan kaynaklanıyor olabilir.

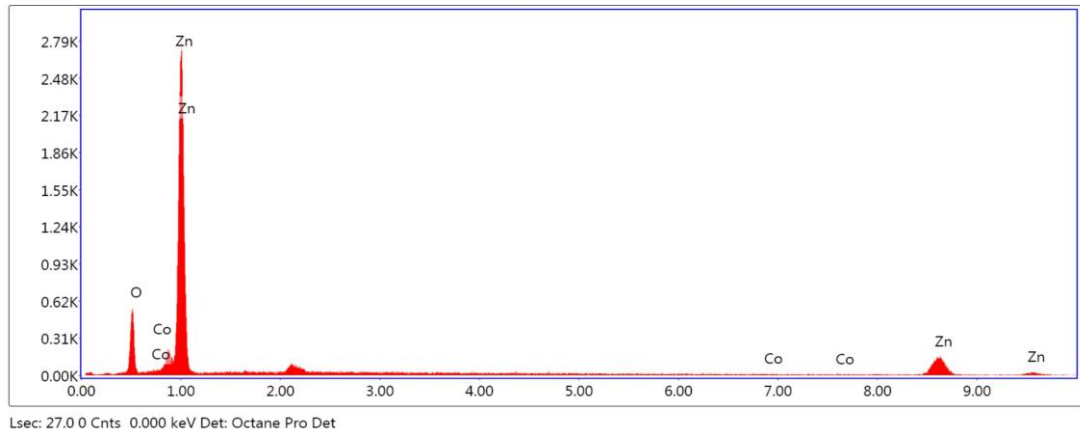
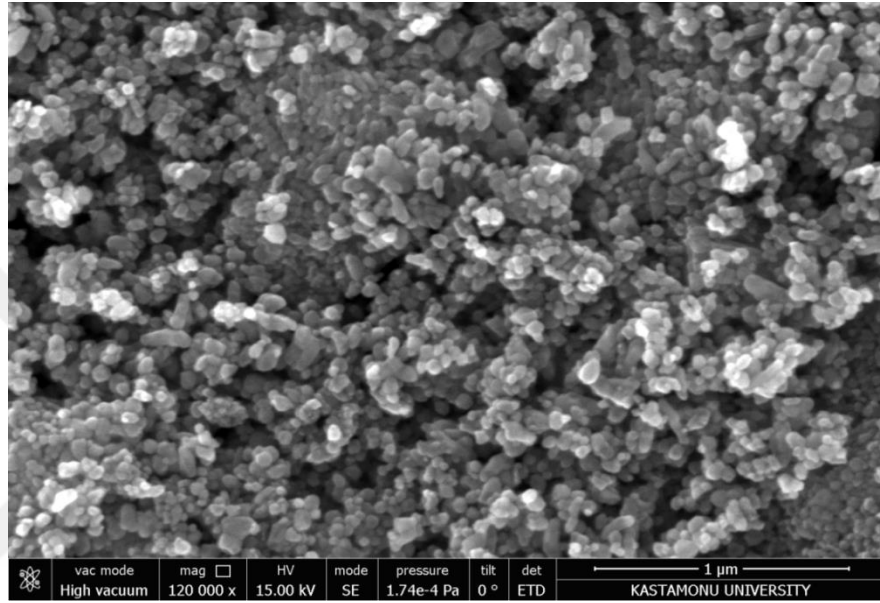
Nano toz örneklerinin kimyasal saflığı ve stokiyometrilere EDS ölçümü ile analiz edilir. Co katkılı ZnO nano örneklerinin EDS analizleri Şekil 5.3-5.8'de gösterilmektedir. Zn, Cu ve O gibi bileşim elemanlarının ağırlığı, atomik yüzdesi ve yoğunluğu Tablo 5.2-5.8' de verilmektedir. EDS verileri ZnO tabanlı nano tozlarda Co' nun varlığını göstermiştir. Çinkonun atomik yüzdesi $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.01}\text{O}$ nano örneğinde en yüksek değerdir. Ayrıca $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ nano numunesinde oksijen varlığı diğer katkılı numunelere göre yüksektir. Bu davranış, bu örnekte kusur varlığının daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.3 Katkısız ZnO numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği

Tablo 5.2 Katkısız ZnO numunesine ait EDX verileri

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Şiddet
O K	21,89	53,38	286,73
ZnK	78,11	46,62	166,63

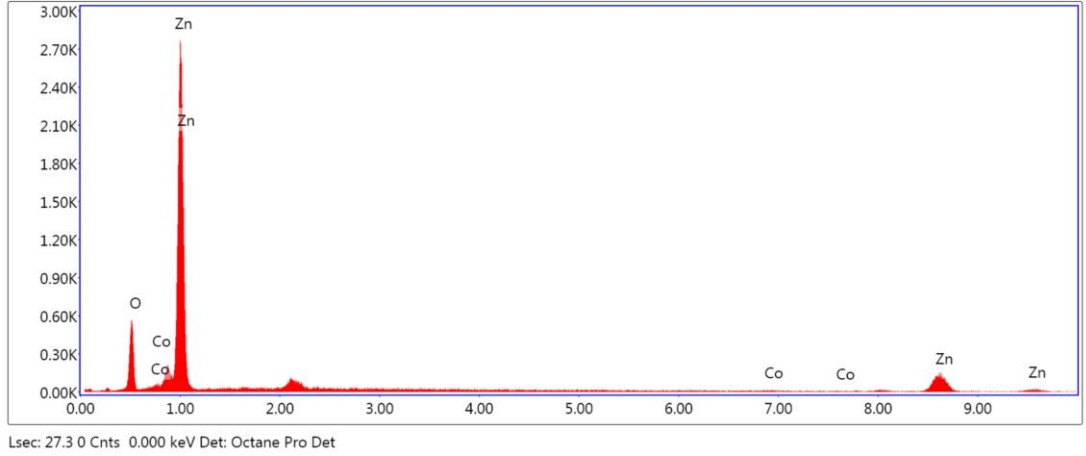
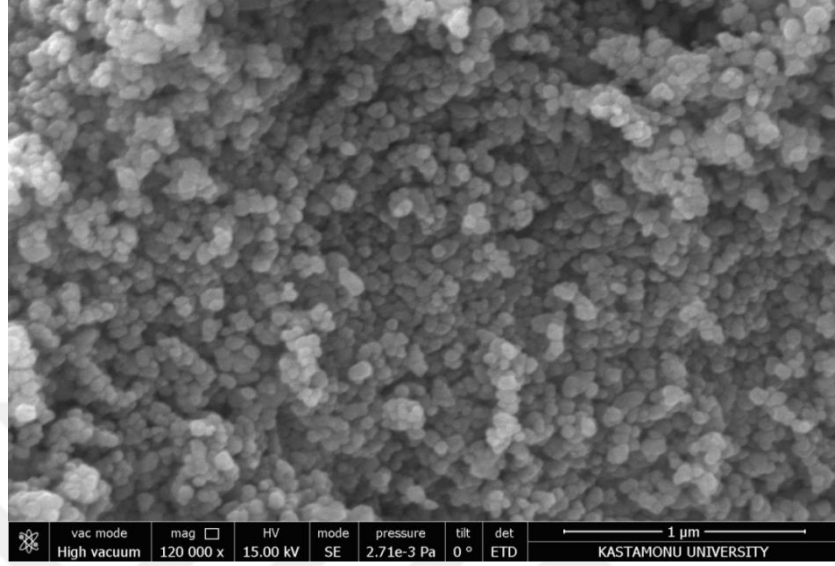


Şekil 5.4 Co1 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği

Tablo 5.3 Co1 numunesine ait EDX verileri

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Şiddet
O K	15,17	42,19	180,14
CoK	0,65	0,49	4,32

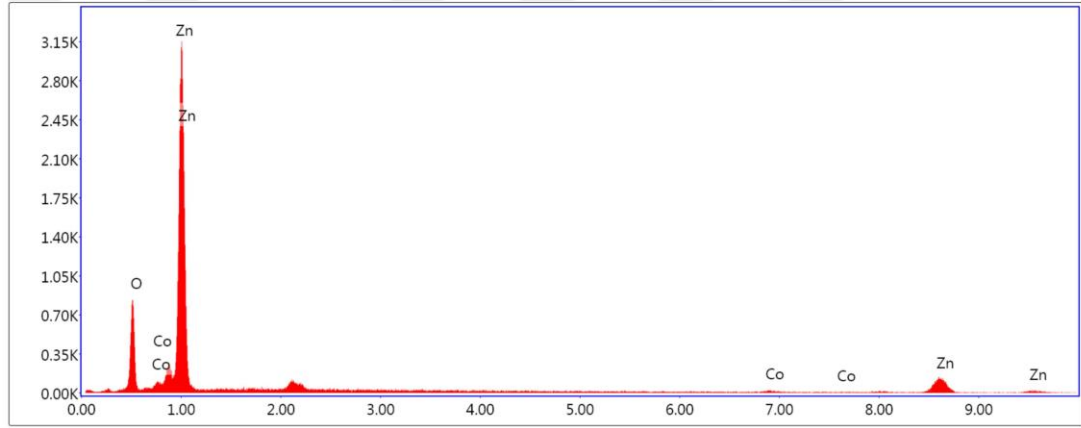
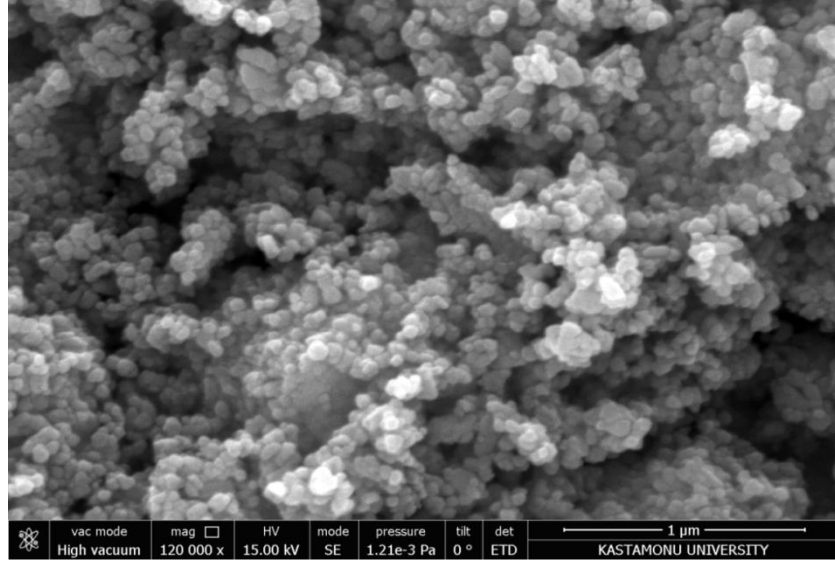
ZnK	84,18	57,31	172,45
-----	-------	-------	--------



Şekil 5.5 Co₂ numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği

Tablo 5.4 Co₂ numunesine ait EDX verileri

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Şiddet
O K	16,65	44,89	189,57
CoK	1,47	1,08	9,04
ZnK	81,88	54,03	158,07

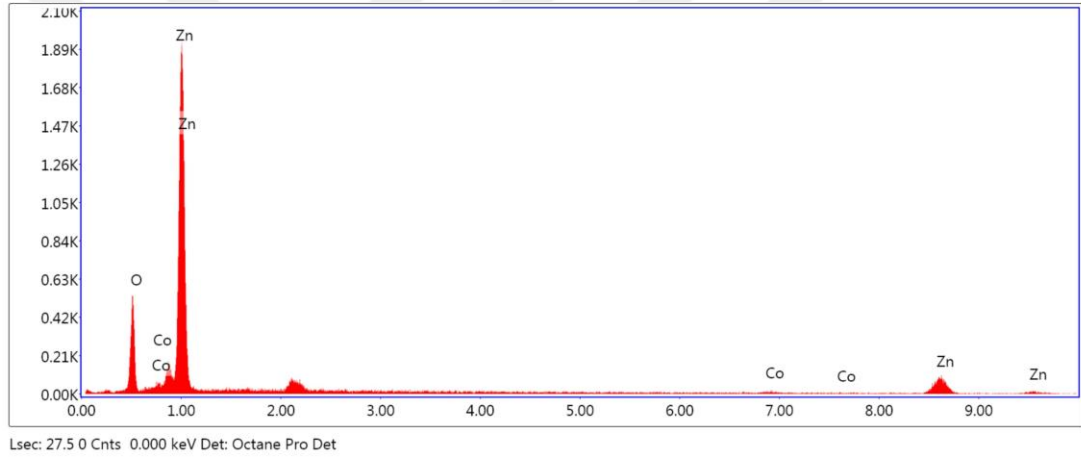
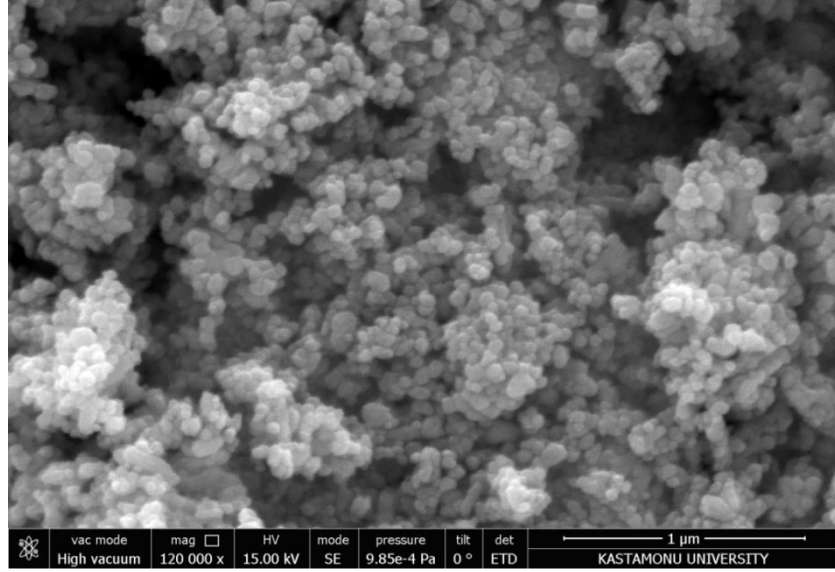


Lsec: 26.9 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Şekil 5.6 Co3 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği

Tablo 5.5 Co3 numunesine ait EDX verileri

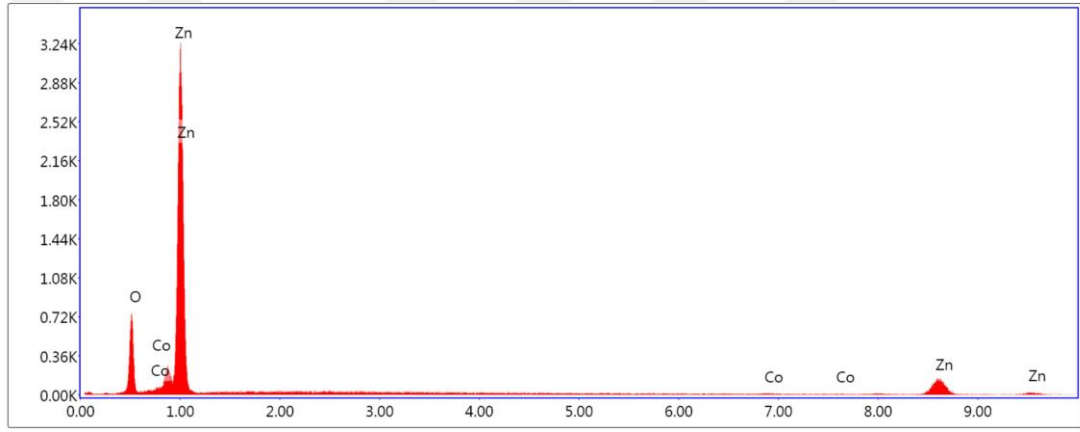
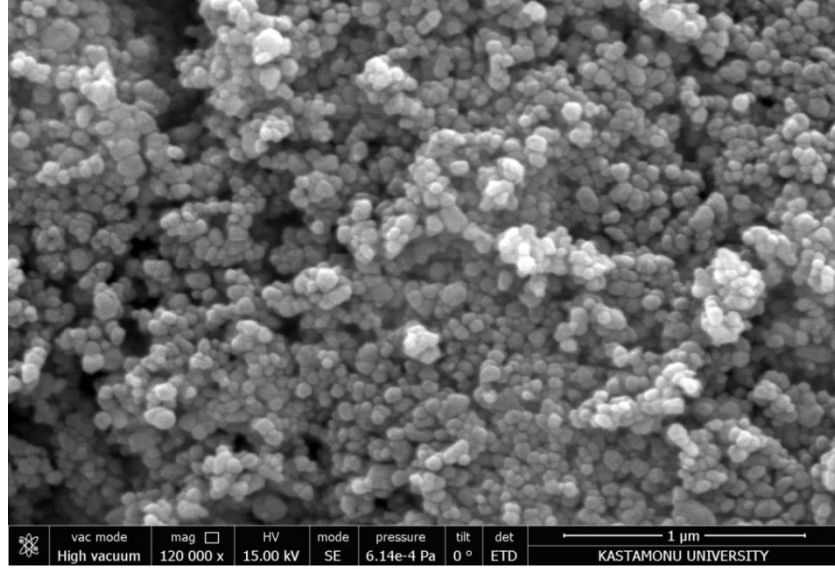
Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Şiddet
O K	21,10	52,18	257,17
CoK	1,02	0,68	6,48
ZnK	77,88	47,13	154,89



Şekil 5.7 Co4 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği

Tablo 5.6 Co4 numunesine ait EDX verileri

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Şiddet
O K	22,26	53,81	177,99
CoK	2,80	1,84	11,06
ZnK	74,95	44,35	95,97



Lsec: 27.1 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Şekil 5.8 Co5 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği

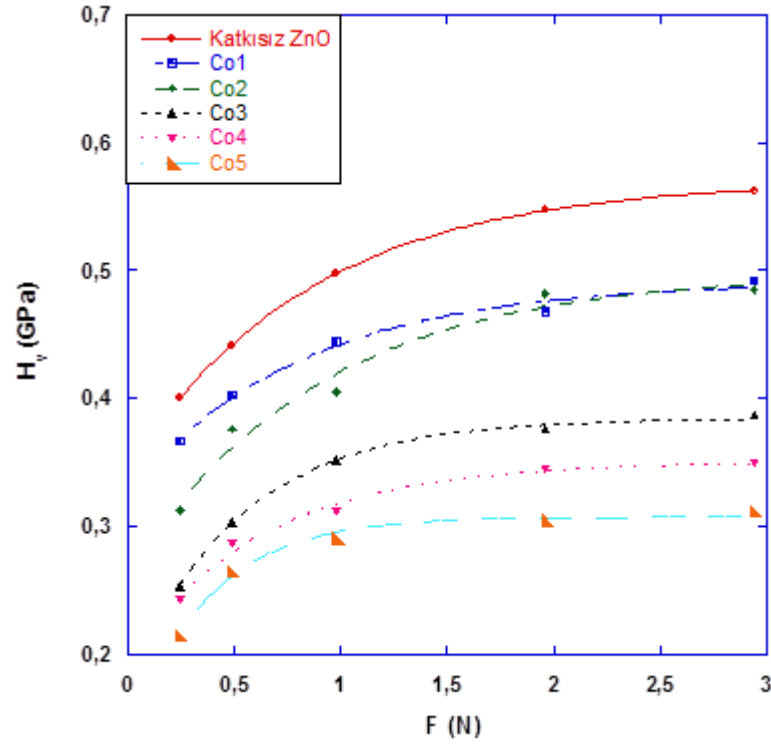
Tablo 5.7 Co5 numunesine ait EDX verileri

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Şiddet
O K	23,28	55,27	294,38
CoK	2,33	1,50	14,57
ZnK	74,40	43,24	149,61

5.3 ZnO tabanlı Nano Toz Malzemelerin Vickers Mikrosertlik Ölçümleri

Sertliğin katıların içeriği ve yapısıyla ilgili mekanik bir parametre olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bir maddenin karakterizasyonunda mikrosertlik testlerinin önemi giderek artmaktadır (Aşıkuzun vd., 2012; Aydın vd., 2009; Khalil, 2001; Öztürk

vd., 2015; Quinn vd., 1997). Bu çalışmada, yaygın kullanımı ve numuneye ilişkin tahribatsız ölçüm koşulları nedeniyle Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılarak yüzeylerin mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Malzemenin yüzeyine 25 N' dan 300 N' a kadar kuvvet uygulanır. Vickers mikrosertliği denklem 5.2'de verilen bağıntı kullanılarak hesaplanır.



Şekil 5.9 Numuneler için mikrosertliğin yüke göre değişimi

Şekil 5.9' dan mikrosertlik değerlerinin uygulanan yükle birlikte arttığı görülmektedir. Mikrosertlik değerleri yaklaşık 1 N civarında platoya (doygunluk bölgesi) ulaşmıştır. Bu demektir ki doygunluk bölgesine giren bir malzemenin mikrosertlik değeri uygulanan yükten bağımsız hale gelmiştir. Burada 1 N üzerinde ne kadar yük uygulanırsa uygulansın mikrosertlik değerinde önemli bir değişim görülmez.

Mikrosertlik yorumlanırken literatürde malzemelerin 2 farklı tip davranışından bahsedilmektedir (Elmustafa vd., 2003; Gong vd., 1999). Bunlardan birincisi çentik boyutu etkisi (ÇBE) olarak bilinen ve yüzeye uygulanan yükün artırılmasıyla mikrosertlik değerinin azalması şeklinde bilinen bir davranış şeklidir (yani elastik ve plastik deformasyonun birlikte görüldüğü durum). İkincisi ise ters çentik boyutu etkisi (TÇBE) şeklinde tanımlanan ve yükün artırılmasıyla mikrosertlik değerinin arttığı bir

davranıştır. TÇBE davranışı sergileyen malzemelerde sadece plastik deformasyonun görülmektedir. Grafikte (Şekil 5.9) Co katkısının artmasıyla mikrosertlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Mikrosertlik değeri en küçük olan numune en yüksek katkı oranına sahip Co05 numunesidir. Bunun yanı sıra katkısız ve Co katkılı tüm numunelerde uygulanan yük arttıkça mikrosertlik değerlerinin arttığı TÇBE etkisi izlenmektedir.

Mekanik parametrelerden biri olan elastik modülü (E), kuvvet altındaki malzemenin elastik deformasyonunun bir ölçüsüdür. Bazı kaynaklarda Young modülü olarak da anılır ve aşağıda verildiği gibi hesaplanır. E' nin artmasıyla malzemeler daha sert hale gelir. Yani malzeme gerinimle daha az deformasyon gösterir. Elastik modülü küçük olduğunda malzeme daha esnek /elastik davranır.

$$E = 81.9635 H_v \quad (5.3)$$

Kırılmalık (B_i), bir malzemenin teknik kullanımda çok az kırılmaya uğramış veya kırılması önceden belirlenmiş bir deformasyona uğramamış olma eğilimidir. Bu, malzemenin plastik deformasyona uğrama kabiliyetine sahip olmadığı anlamına gelir. B_i sünekliğin zıttıdır. Süneklik (D), bir malzemenin kalıcı deformasyona uğrama yeteneğidir.

$$B = H_v/K_{IC} \quad (5.4)$$

$$D = 1/B_i \quad (5.5)$$

Malzemenin tokluğu (K_{IC}) kırılmadan önce absorbe ettiği maksimum enerji miktarıdır. Aynı zamanda malzemenin plastik deformasyon yeteneği olarak da tanımlanmaktadır. Elastik ve plastik deformasyon, enerjinin çoğunluğunun malzeme tarafından emilmesine izin verdiğinden, kırılmalık malzemelerde tokluk küçük olabilir. Malzeme biliminde kırılma tokluğu, kırılma sonucu oluşan toklukları içeren malzemenin yeteneğini tanımlayan bir özelliktir ve birçok tasarım uygulamasında herhangi bir malzemenin önemli özelliklerinden biridir. Bir malzemenin doğrusal elastik kırılma tokluğu, malzemede büyümeye başlayan bir çatlak oluşmasıyla belirlenir. Kırılma tokluğu K_{IC} olarak gösterilir ve birimi $\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$ 'dir.

$$K_{IC} = \sqrt{2E\alpha} \quad (5.6)$$

Gerilme (Y), elastik deformasyondan plastik deformasyona geçiş noktasını temsil eder.

$$Y \approx H_V/3 \quad (5.7)$$

Malzemelerin sertliği kadar önemli olan başka mekaniksel parametreler de vardır. Bunlar esneklik modülü (E), kırılğanlık (B_i), kırılma dayanımı (K_{IC}) ve gerilme (Y) gibi parametrelerdir. Hesaplanan değerler Tablo 5.8’ de özetlenmiştir. Tablodan yararlanarak E, B_i, K_{IC} ve Y değerlerinin arttığını söyleyebiliriz. Bu beklenen bir durumdur, çünkü bu parametreler mikrosertlikle doğrudan ilişkilidir.

Co katkılı numunelerde katkı oranı arttıķa elastik modülü değeri azalmıştır. Dolayısıyla bu sonuçlar SEM görüntülerinden elde edilen katkı oranının artması ile birlikte gözenekliliğin artması ve tanecik boyutunun azalması sonuçlarını destekler niteliktedir.

Tablo 5.8 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait sertlik, elastik modülü ve gerilme değerleri

Numune	F (N)	d (µm)	H _v (GPa)	E (GPa)	Y (GPa)	K _{IC} x10 ² (GPa/m ^{1/2})	B _i x10 ² (m ^{1/2})	D (1/m ^{1/2})	H _v (Saturasyon Bölgesi)
Katkısız ZnO	0,245	33,66	0,401	32,87	0,133	18,00	2,227	44,89	0,498-0,562
	0,490	45,39	0,441	36,15	0,147	18,87	2,336	42,80	
	0,980	60,41	0,498	40,82	0,166	20,06	2,482	40,28	
	1,960	81,44	0,548	44,92	0,182	21,04	2,604	38,40	
	2,940	98,49	0,562	46,06	0,187	21,31	2,637	37,92	
Co01	0,245	35,18	0,367	30,08	0,122	14,93	2,456	40,70	0,444-0,492
	0,490	47,48	0,403	33,03	0,134	15,65	2,574	38,84	
	0,980	63,98	0,444	36,39	0,148	16,43	2,702	37,01	
	1,960	88,13	0,468	38,36	0,156	16,87	2,774	36,04	
	2,940	105,27	0,492	40,33	0,164	17,29	2,844	35,15	
Co02	0,245	38,10	0,313	25,65	0,104	17,33	1,805	55,39	0,405-0,485
	0,490	49,16	0,376	30,82	0,125	19,00	1,978	50,54	
	0,980	66,99	0,405	33,20	0,135	19,72	2,053	48,70	
	1,960	86,84	0,482	39,51	0,160	21,51	2,240	44,64	
	2,940	106,02	0,485	39,75	0,161	21,58	2,247	44,50	
Co03	0,245	42,29	0,254	20,82	0,084	13,74	1,847	54,12	0,352-0,387
	0,490	54,67	0,304	24,92	0,101	15,04	2,021	49,47	
	0,980	71,85	0,352	28,85	0,117	16,18	2,174	45,98	
	1,960	98,32	0,376	30,82	0,125	16,72	2,247	44,48	
	2,940	118,69	0,387	31,72	0,129	16,97	2,280	43,85	
Co04	0,245	43,24	0,243	19,92	0,081	12,30	1,975	50,63	0,312-0,350
	0,490	56,27	0,287	23,52	0,095	13,37	2,146	46,58	
	0,980	76,32	0,312	25,57	0,104	13,94	2,238	44,68	
	1,960	102,64	0,345	28,28	0,115	14,65	2,353	42,49	
	2,940	124,81	0,350	28,69	0,116	14,76	2,370	42,18	
Co05	0,245	45,97	0,215	17,62	0,071	10,60	2,027	49,31	0,291-0,312
	0,490	58,56	0,265	21,72	0,088	11,77	2,251	44,42	
	0,980	79,03	0,291	23,85	0,097	12,33	2,359	42,39	
	1,960	109,16	0,305	25,00	0,101	12,62	2,415	41,40	
	2,940	132,19	0,312	25,57	0,104	12,77	2,442	40,93	

Modellemeler

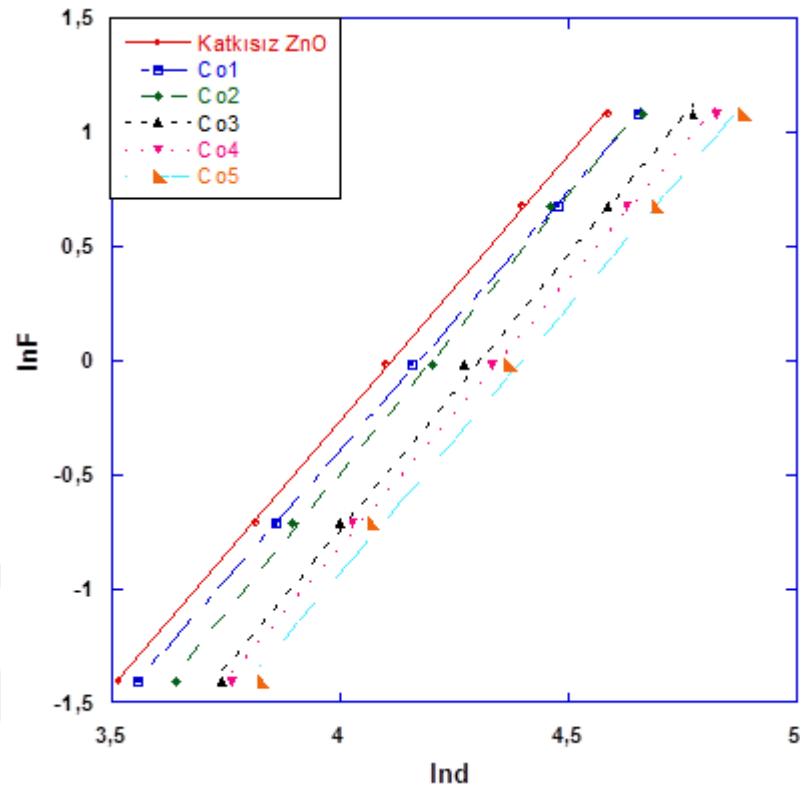
- **Meyer yasası**

Basit deneysel bir ifade olan Meyer yasası, ÇBE (Girinti Boyutu Etkisi) veya TÇBE (Ters Girinti Boyutu Etkisi) 'nin malzemelerin davranışlarıyla açıklanabilmesidir (Tosun vd. , 2014).

$$F = Ad^n \quad (5.8)$$

Burada A, sertlik sabiti olup, n ise ÇBE/TÇBE karakterizasyonunu belirleyebilmek için gereken Meyer üssüdür. n değeri 2' den büyükse, TÇBE davranışı elde edilir. N değeri 2' den küçükse ÇBE davranışı elde edilir (Çetinkara vd., 2009; Öztürk vd 2011; Türköz vd., 2013). n değeri 1-1,6 aralığında ise malzeme sert olarak adlandırılır. n>1,6 olduğunda malzeme yumuşak malzemedir. n = 2 için ise sertliğin uygulanan yükten bağımsız olduğu söylenebilir.

Şekil 5.10' daki $\ln F - \ln d$ grafiğinin eğimi Meyer üssünü verirken, grafiğin y eksenini kestiği nokta $\ln A$ değerini verir. Şekil 5.10' dan elde edilen değerler Tablo 5.9 da verilmiştir. Tüm nano malzemeler için n>2 bulunmuştur. Bu sonuç TÇBE davranışının sergilendiğini ispatlamaktadır. Bunun yanı sıra tüm numunelerde n>1,6 olarak bulunduğu için bu malzemeler yumuşak malzeme grubuna girebilirler.



Şekil 5.10 Co katkılı numunelere ait $\ln F$ - $\ln D$ grafiği

Tablo 5.9 Co katkılı numunelere ait n ve $\ln A$ değerleri

Numuneler	Meyer	
	n	$\ln A$
Katkısız ZnO	2,32	-9,59
Co01	2,26	-9,44
Co02	2,43	-10,22
Co03	2,39	-10,34
Co04	2,33	-10,17
Co05	2,32	-10,22

- Hays-Kendall Yaklaşımı**

Hays-Kendall, bir malzemede kalıcı deformasyon oluşabilmesi için minimum bir yük değerinin (W) olması gerektiğini söylemişlerdir (Hays ve Kendall, 1973). Eğer malzeme yüzeyine uygulanan yük iz oluşturmak için gereken bu direnci aşamazsa

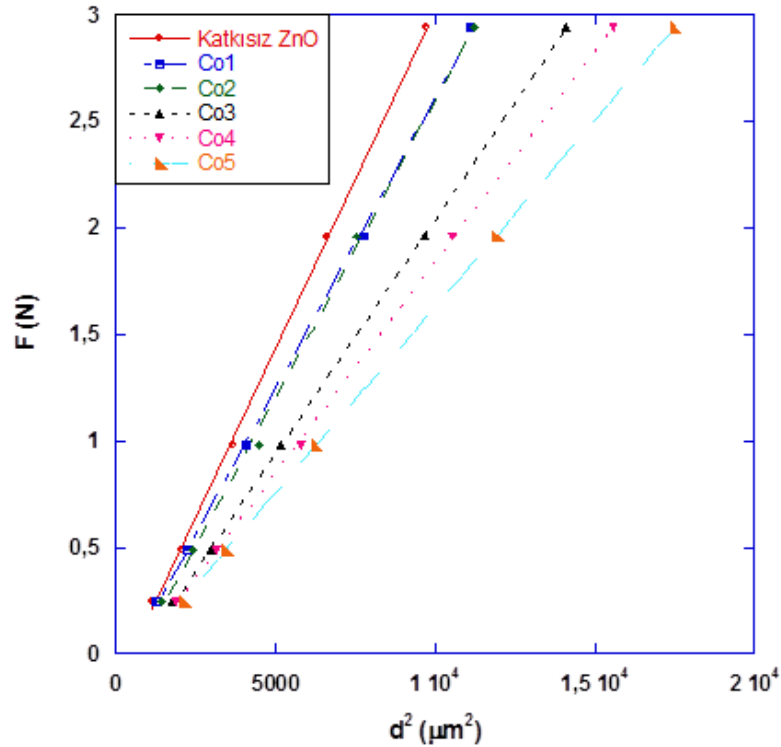
kalıcı deformasyon meydana gelmeyecektir. Bu durumda ise sadece elastik deformasyon oluşabileceği öne sürülmüştür. Yani belirli bir sınır değer altında bir test yükü yalnızca elastik deformasyon, kritik değer aşıldığında ise elastik ve plastik deformasyonun birlikte oluşabileceği ifade edilmiştir (Gane ve Bowden, 1968). HK yaklaşımına göre uygulanan F yükü yerine etkin yük $F_{eff} = F - W_{HK}$ kullanılır.

$$F - w_{HK} = A_{HK}d^2 \quad (5.9)$$

Burada uygulanan yükten bağımsız bir sabit olan A_{HK} ve minimum yük değeri olan W_{HK} değerleri $F - d^2$ grafiğinden elde edilir (Şekil 5.11). Bu modele göre yükten bağımsız mikrosertlik değeri hesaplanır (Denklemler 5.10).

$$H_{HK} = 1854.4 A_{HK} \quad (5.10)$$

Grafiğin eğimi yükten bağımsız sertlik sabiti A_{HK} değerini ve grafiğin y eksenini kestiği nokta da numunede iz oluşturmak için uygulanan minimum basınç olan W_{HK} değerini verir.



Şekil 5.11 Co katkılı numunelere ait $F-d^2$ grafiği

Tablo 5.10 HK yaklaşımına göre elde edilen A_{HK} ve W_{HK} değerleri

Numuneler	HK		H_{HK} (GPa)
	W (N)	$A_1 \times 10^4$ (N/ μm^2)	
Katkısız ZnO	-0,14	3,17	0,587
Co01	-0,12	2,73	0,506
Co02	-0,19	2,79	0,517
Co03	-0,15	2,19	0,406
Co04	-0,13	1,97	0,365
Co05	-0,11	1,74	0,322

Tablo 5.10’da W_{HK} , A_{HK} ve H_{HK} değerlerinin değerleri özetlenmiştir. W_{HK} değerleri tüm numuneler için negatiftir. Bu sonuç, uygulanan yükün, plastik deformasyon oluşturmak için yeterli ve fakat elastik deformasyon oluşturmak için ise yetersiz olması şeklinde yorumlanabilir (Awad vd., 2011). Bu sonuca göre yığın numunelerin tamamında sadece plastik deformasyon gözlemlenmiştir. HK modeline göre elde edilen mikrosertlik değerleri plato bölgesindeki mikrosertlik değerleri ile kıyaslandığında, sonuçların beklenen aralıkta (plato bölgesinde) olmaması nedeniyle bu modelin gerçek sertliğin belirlenmesi için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır.

• Orantılı Numune Direnci (PSR) Modeli

Bu modelde numune direncinin sabit olmadığı ve Hays Kendall yaklaşımında olduğu gibi girinti derinliği arttıkça arttığı ifade edilmektedir.

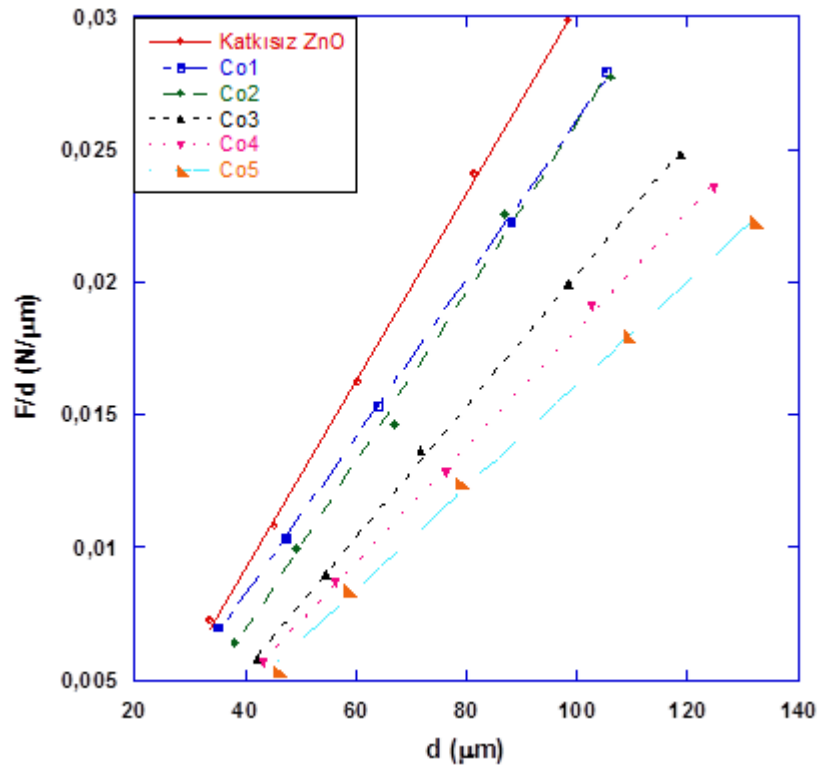
$$F = \alpha d + \beta d^2 \quad (5.11)$$

Bu parametreler (F/d)-d grafiğinden elde edilmektedir (Şekil 5.12). α , grafiğin y eksenini kestiği nokta ve β grafiğin eğimidir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.11’ de gösterilmektedir. Bu modelde yükten bağımsız sertlik değerleri denklem (5.13) ile hesaplanır.

$$H_{PSR} = 1854.4 \beta \quad (5.12)$$

Tablo 5.11' den α değerinin numuneler için negatif olduğu görülmektedir. Co katkılı ZnO seyreltilmiş manyetik yarıiletken toz numunelerdeki negatif α değerleri, bu malzemelerin yerdeğiştirme karakterinin TÇBE davranışı şeklinde olduğunu doğrulamaktadır. Bu durum TÇBE davranışı gösteren bu numunelerde plastik deformasyonların meydana geldiğini doğrulamaktadır. Quinn ve Quinn (1997) sertlik-yük değişim eğrilerinde belirli bir yük değerinden sonra sertliğin değişmeden kaldığı platoya geçiş bölgesi olduğunu göstermektedir.

Plato bölgesi olarak adlandırılan bu bölgedeki sertliğe karşılık gelen sertlik değerinin gerçek sertlik olduğunu belirtirler. Üretilen ZnCoO yarıiletkenlerin H_v değerleri incelendiğinde (Tablo 5.11), sertliğin 1 N sonrasında plato bölgesine ulaştığı görülmektedir. H_{PSR} sertlik değerleri plato bölgesine karşılık gelen değer ile karşılaştırıldığında bu değerlerin net bir şekilde görülebileceği görülmektedir. Mikrosertlik değerleri plato bölgesinden oldukça uzaktır. Bu nedenle PSR modelinin gerçek mikrosertlik değerlerini belirlemede yetersiz olduğu görülmektedir.



Şekil 5.12 Co katkılı numelere ait F/d ve d grafikleri

Tablo 5.11 PSR modeline göre elde edilen α ve β değerleri

Numuneler	PSR		H_{PSR} (GPa)
	$\alpha \times 10^3$ (N/ μ m)	$\beta \times 10^4$ (N/ μ m ²)	
Katkısız ZnO	-4,93	3,53	0,654
Co01	-3,71	2,98	0,552
Co02	-5,86	3,18	0,589
Co03	-4,54	2,48	0,459
Co04	-3,80	2,20	0,407
Co05	-3,19	1,93	0,357

- **Elastik/Plastik Deformasyon (EPD) Modeli**

Çentici ya da girinti adı verilen testlerde genel olarak oluşan izin boyutu, çentici uç malzeme yüzeyinden kaldırıldıktan sonra ölçülür. Çentici uç numune yüzeyinden kaldırıldıktan sonra girinti iz formlarının çevresinde elastik iyileşme gözlenir. Böylece girintinin boyutu bir miktar küçülür. Bu nedenle yükten bağımsız sertliğin hesaplanması için ölçülen girinti büyüklüğüne yeni bir terimin eklenmesi uygun görülmüştür (Bull vd., 1989; Öztürk vd., 2015; Tarkanian vd., 1973; Upit ve Varchenya, 1966). Önerilen EPD (elastik/plastik deformasyon) modeline göre uygulanan yük ile çentik boyutu arasındaki ilişki denklem (5.13)' de verilmiştir.

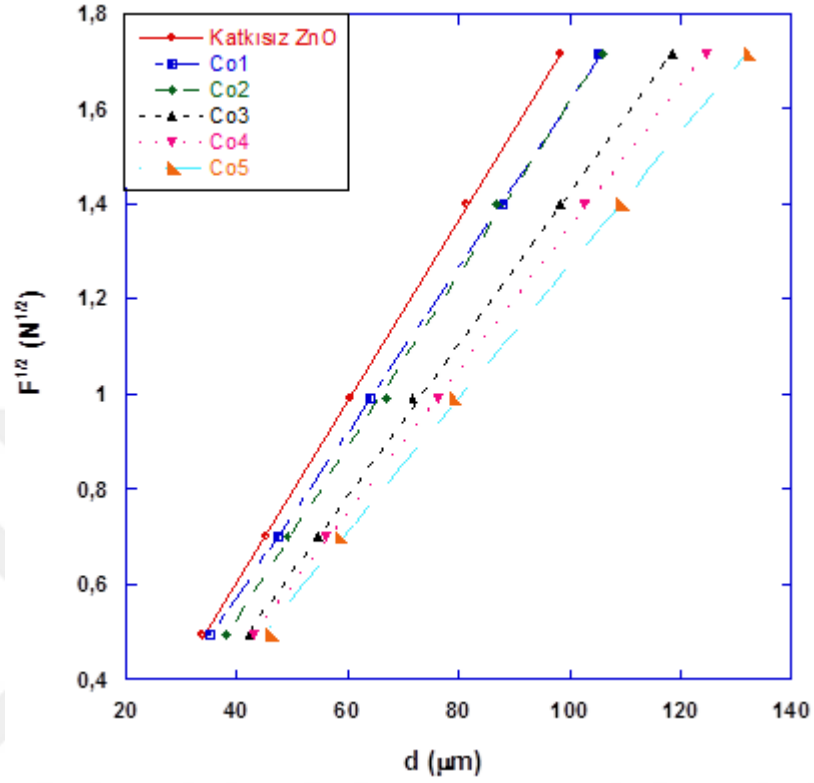
$$F = A_2(d + d_0)^2 \quad (5.13)$$

A_2 bir sabit iken d_e plastik deformasyon (d_p) ile ilgilidir. d_e ve A_2 değerleri $F^{1/2}$ - d_p grafiğinden elde edilir (Şekil 5.13).

$$H_{EPD} = 1854.4 A_2 \quad (5.14)$$

Bu model kullanılarak hesaplanan (Denklem 5.14) yükten bağımsız mikrosertlik değeri Tablo 5.12'de verilmiştir. Grafiğin y eksenini kestiği noktayı veren d_e değerleri tüm örnekler için negatiftir. Yani uygulanan yüklerde elastik deformasyon görülmez.

Mikrosertlik değerleri plato bölgesine oldukça uzaktır. Sonuç olarak bu model gerçek sertliğin belirlenmesinde yeterli değildir.



Şekil 5.13 Co katkılı numunelere ait $F^{1/2}$ -d grafiği

Tablo 5.12 EPD modeline göre elde edilen A_2 ve d_0 değerleri

Numuneler	EPD		H_{EPD} (GPa)
	$A_2^{1/2}$ ($N/\mu m^2$)	d_0 (μm)	
Katkısız ZnO	0,018	-0,15	0,600
Co01	0,017	-0,12	0,535
Co02	0,018	-0,19	0,600
Co03	0,015	-0,17	0,417
Co04	0,014	-0,14	0,363
Co05	0,014	-0,13	0,363

• Çentici Kaynaklı Yarıılma (IIC) Modeli

Li and Bradt tarafından *TÇBE* davranışını açıklamak için geliştirilen bir modeldir (Li ve Bradt, 1996). Burada, maksimum derinliğe ulaşıldığında uygulanan yük malzemenin toplam direnci tarafından dengelenir. Bu direnç ise dört sebepten ortaya çıkabilir.

- Numunenin ya da ucun ara yüzeylerde kayması
- Oluşan elastik deformasyon
- Oluşan plastik deformasyon
- Numune oluşan ya da var olan yarıklar

Li ve Bradt' e göre, elastik etkiler ve sürtünme çentik boyutu etkisi davranışına sebep olurken, çentik kaynaklı yarıklar ise numunenin ters çentik boyutu etkisi davranışı göstermesine neden olmaktadır. Li ve Bradt, *PSR* modelinde de elastik ve sürtünme etkilerinin önemini belirtmişlerdir. Bu model ile hesaplanan sertlik değeri;

$$H_v = \lambda_1 K_1 (F/d^2) + K_2 (F^{5/3}/d^3) \quad (5.15)$$

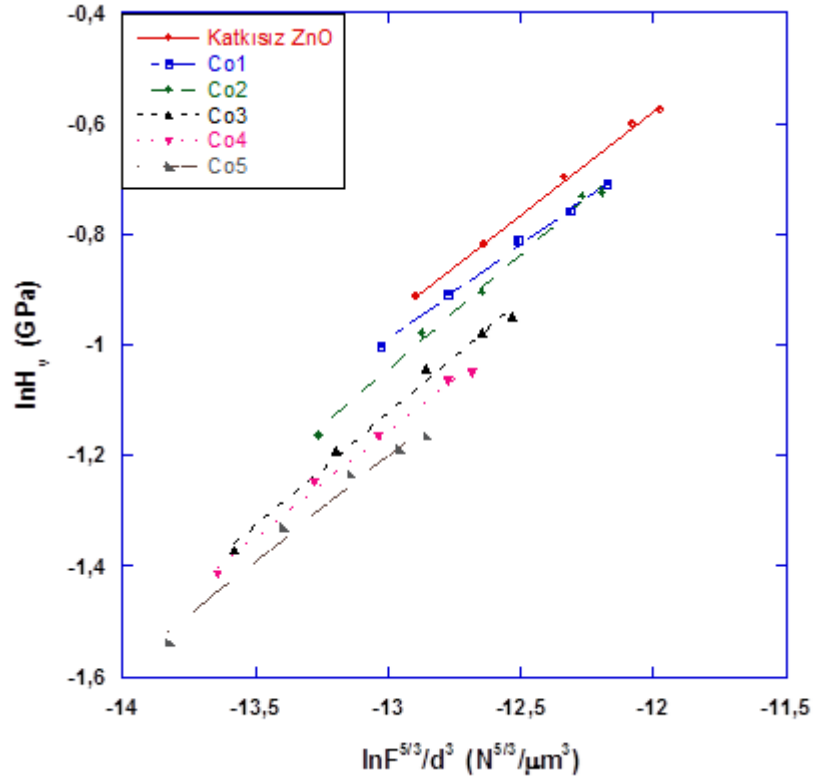
Burada λ_1 , malzeme ile ilgili bir sabit iken d ; girinti boyutunu göstermektedir. K_1 ve K_2 ise sırasıyla girintinin geometrisine ve uygulanan yüke bağlıdır.

İdeal bir plastik malzeme için $H_v = K_1 (F/d^2)$, $\lambda_1 = 1$ ve $K_2 (F^{5/3}/d^3) = 0$ ' dır. Mükemmel gevrek katılar için $H_v = K_2 (F^{5/3}/d^3)$ ve $\lambda_1 = 0$ ' dır. Yükten bağımsız mikrosertlik değerleri denklemin ikinci tarafından da bulunabilir:

$$H_v = K (F^{5/3}/d^3)^m \quad (5.16)$$

K ve m değerleri yüke bağlı olmayan sabitlerdir. m üssü malzeme davranışını belirlemede kullanılır. $m > 0,6$ olduğunda malzeme *ÇBE* davranışı sergilerken, $m < 0,6$ durumunda ise *TÇBE* davranışı sergiler (Bull vd., 1989; Sangwal, 2000). Modele ait grafiğin (Şekil 5.14) eğiminden bulunan m üssü değerleri Tablo 5.13' de verilmiştir.

Uygulanan tüm modellemeler sonucunda elde edilen mikrosertlik değerleri Tablo 5.14’ de verilmiştir. Sonuç olarak Co katkılı ZnO tabanlı numunelerinin mikrosertlik analizinde en iyi sonuç veren modelin *IIC* model olduğu net bir şekilde anlaşılmaktadır.



Şekil 5.14 Co katkılı numunelere ait $\ln H_v$ - $\ln F^{5/3}/d^3$ grafiği

Tablo 5.13 $\ln H_v - \ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğine göre hesaplanan m , $\ln K$, H_{IIC} ve H_v değerleri

Numuneler	m	$\ln K (N^{(3-5m)/3}/\mu m^{(2-3m)})$	H_{IIC} (GPa)
Katkısız ZnO	0,37	3,91	0,508
Co01	0,34	3,45	0,438
Co02	0,41	4,34	0,428
Co03	0,40	4,16	0,358
Co04	0,38	3,80	0,308
Co05	0,38	3,79	0,288

Tablo 5.14 Tüm sertlik modellerine göre hesaplanan mikrosertlik değerleri

Numuneler	H _{PSR} (GPa)	H _{EPD} (GPa)	H _{HK} (GPa)	H _{IIC} (GPa)	H _v (GPa)
Katkısız ZnO	0,654	0,600	0,587	0,508	0,498-0,562
Co01	0,552	0,535	0,506	0,438	0,444-0,492
Co02	0,589	0,600	0,517	0,428	0,405-0,485
Co03	0,459	0,417	0,406	0,358	0,352-0,387
Co04	0,407	0,363	0,365	0,308	0,312-0,350
Co05	0,357	0,363	0,322	0,288	0,291-0,312

5.4 Co Katkılı ZnO Tabanlı Nanotozların VSM Analizi

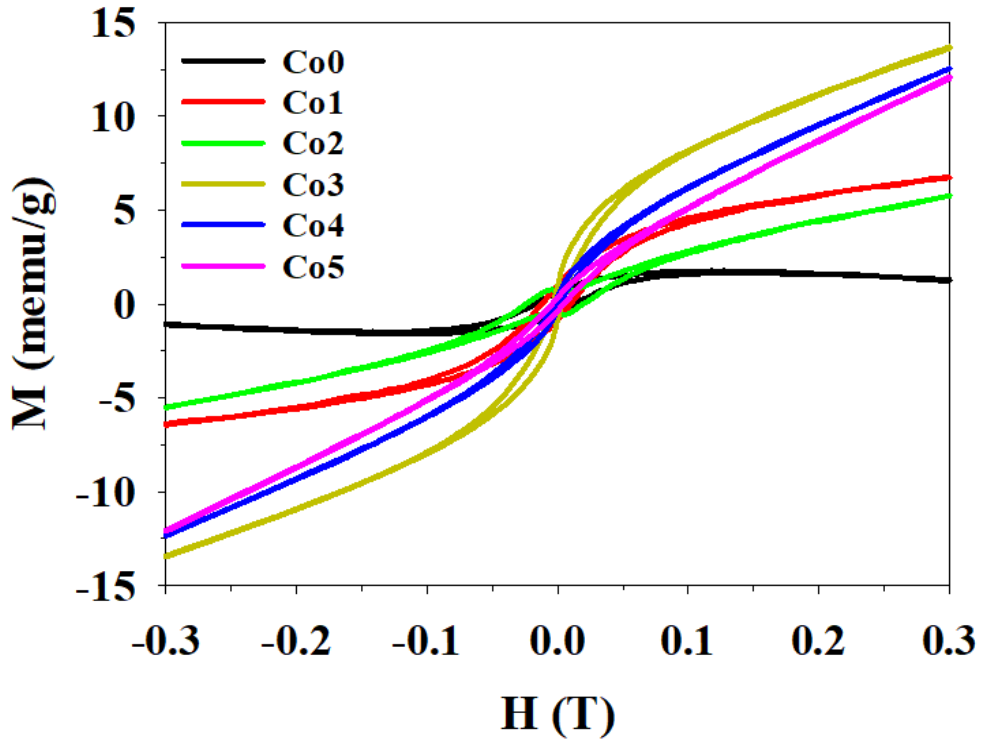
Demir oksit ve içeriğinde demir olan bileşikler çoğunlukla yüksek manyetik alan üretir ve ferromanyetik davranış sergiler. Uygulanan dış manyetik alan bu malzemelerin mıknatıslanmalarının şiddetini, yönünü ve büyüklüğünü etkiler. Ferromanyetik malzemelerdeki pek çok elektronun manyetik dipol momentleri aynı yöne yönelir ve geniş manyetik etkiler oluştururlar.

Manyetik olmayan bir malzemedeki atomların bir kısmının manyetik atomlarla rastgele yer değiştirerek oluşturduğu yarıiletkenlere seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler denir. IIB–VIA gruplarındaki bileşikler (CdTe, ZnSe, ZnO...) ile 3d–geçiş ve 4f–lantanit metallerinin oluşturdukları bileşikler en yaygın seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlerdir. Bu bölümde, geçiş metallerinden olan Co elementi ve IIB – VIA grubundan olan ZnO bileşiği kullanılarak oluşturulan seyreltilmiş manyetik yarı iletken numunelerin manyetik özellikleri incelenmiştir.

M-H analizleri tüm örnekler için ± 3000 Oe manyetik alan aralığında VSM (Titreşimli Örnek Manyetometresi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen manyetizasyon (M) - manyetik alan (H) grafikleri Şekil 5.15'de sunulmuştur. Beklenenin aksine, katkısız ZnO nanotozları (Co0) da ferromanyetik davranış sergilemiştir. Genellikle, ZnO gibi yarı iletkenlerin ferromanyetik özellik göstermesi için geçiş metalleri ile katkılanması gerekmektedir. Ancak bu çalışmada, katkısız ZnO'nun da ferromanyetik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, literatürde de rapor edildiği gibi,

kristal yapıdaki ara yerleşik Zn atomları ve oksijen (O) boşluklarının neden olduğu çiftlenmemiş elektron spinleri arasındaki etkileşimlerle açıklanabilir (Garcia vd., 2007; Hong vd., 2006; Majumder vd., 2009; Sundaresan vd., 2006). Bu bulgu, saf ZnO'nun manyetik özelliklerinin daha önce düşünülenlerden daha karmaşık olduğunu ve geçiş metali katkılanması olmaksızın da ferromanyetizma sergileyebileceğini göstermektedir.

Co katkılanması, ZnO nanotozların ferromanyetik özelliklerini ve doygunluk manyetizasyonunu belirgin şekilde artırmaktadır (Song vd., 2007). Bu artış, ZnO kristal yapısına daha fazla Co iyonunun dahil olmasıyla manyetik momentlerin artmasına bağlanabilir (Ahmed vd., 2012; Basith vd., 2014; Lakshmi vd., 2019). Ayrıca, O boşluklarının varlığı, ZnO'nun bant yapısını değiştirerek Co atomlarının manyetik momentlerinin hizalanmasını kolaylaştırır ve böylece ferromanyetik davranışı teşvik eder (Pal ve Giri, 2011; Pal vd., 2014). Şekil 5.15'deki tüm numunelerin sergilediği ferromanyetik davranış, hem Co iyonlarının yapıya başarılı bir şekilde entegre olduğunu hem de O boşluklarının varlığını desteklemektedir.

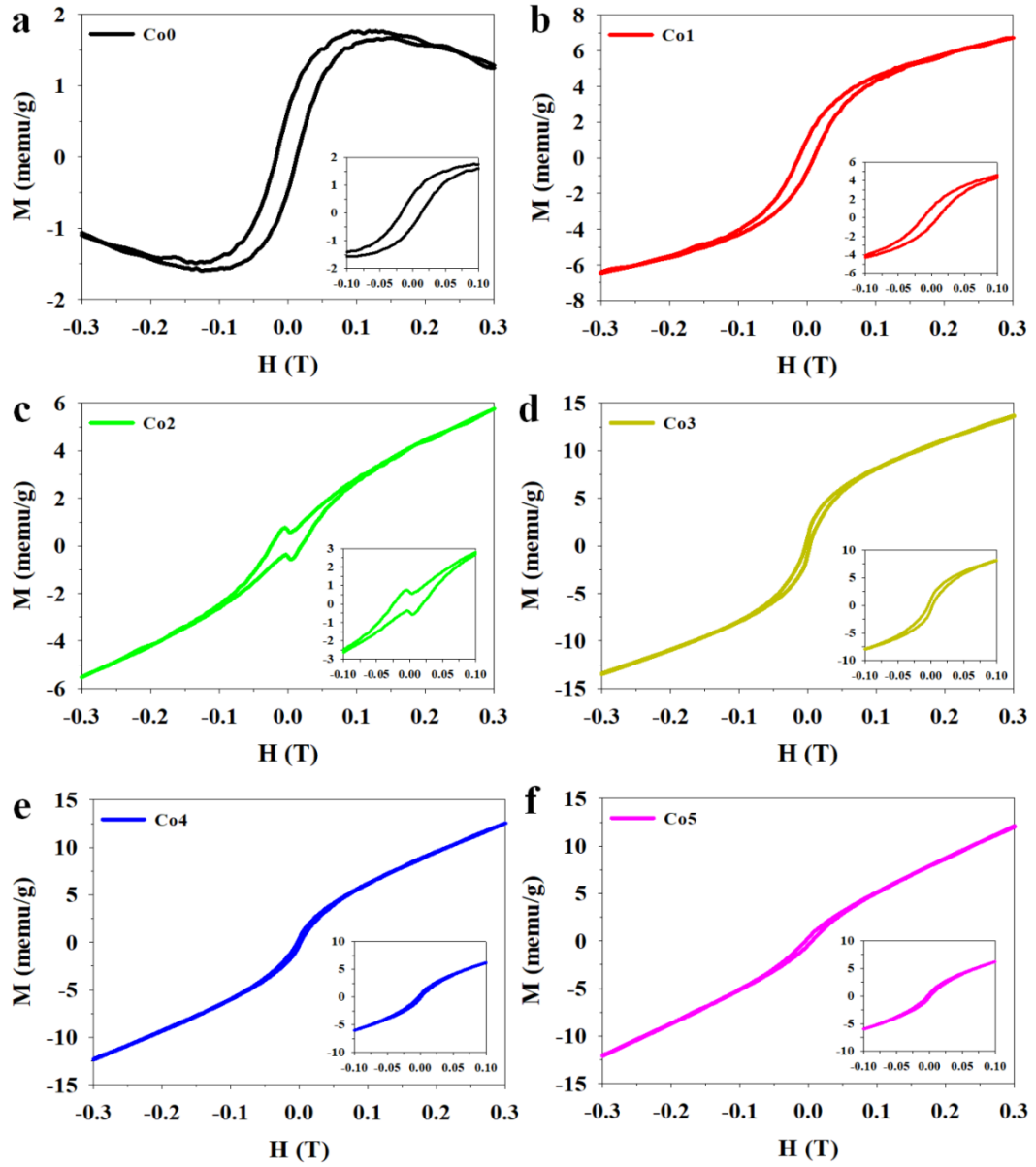


Şekil 5.15 Co katkılı numunelere ait M-H grafiği

Katkısız ve Co katkılı ZnO nanotozların histerezis eğrileri Şekil 2'de sunulmuştur. Bu eğrilerden elde edilen koersif alan (H_c), doygunluk manyetizasyonu (M_s), kalıcı manyetizasyon (M_r) ve enerji kaybı (W_h) değerleri Tablo 5.15'de özetlenmiştir. Ayrıca, Co katkı miktarına bağlı olarak H_c , M_r ve W_h değerlerinin değişimini gösteren grafik Şekil 5.17'de sunulmuştur.

Şekil 5.16a'da gösterilen katkısız ZnO (Co0) numunesinin M-H eğrisi, 14,96 mT'lik bir H_c değeri, 0,65 memu/g'lık bir M_r değeri ve 0,13 $\mu\text{J/g'lık}$ bir W_h değeri sergilemektedir. 117,59 mT'lik H_s değerinde, M_s değeri 1,68 memu/g'a ulaşır ve bu noktadan sonra manyetizasyon azalmaya başlar. Bu durum, anyon boşluklarının (Zn^{+2} veya Co^{+2}) antiferromanyetik etkileşimleri artırdığına işaret etmektedir. Bu bulgular, ZnO nanotozlarının manyetik özelliklerinin, katkılama ve anyon boşlukları gibi faktörlerden önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir.

%1 Co katkılı ZnO nanotozlarının M-H eğrisi Şekil 2b'de gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, %1 Co katkısı ile manyetizasyon değerleri 3 kat artmaktadır. Ancak, $\pm 0,3$ T gibi nispeten düşük bir alan aralığında doyuma ulaşılmamakta ve daha yüksek doygunluk değerlerine doğru bir kayış gözlenmektedir. Bu durum, Co'nun lokalize d-spinleri ile ZnO'nun serbest yük taşıyıcıları arasındaki değişim etkileşimlerinin bir sonucu olarak açıklanabilir (Elilarassi vd., 2013). Co katkılanmasının bir diğer etkisi ise H_c değerini düşürmektir. Tablo 5.15'de görülebileceği gibi, %1 Co katkılı numunenin H_c değeri (11,04 mT), katkısız ZnO numunesine göre (Co0: 14,96 mT) daha düşüktür. Buna karşın, M_r ve W_h değerleri artmaktadır (%1 Co: $M_r = 0,65$ memu/g, $W_h = 0,21 \mu\text{J/g}$). M_r değerindeki artış, Co^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyon yerlerine düzenli bir şekilde yerleştiğini ve Co atomlarının ZnO kristal yapısına iyi bir şekilde dahil olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.16 (a) %0 Co, (b) %1 Co, (c) %2 Co, (d) %3 Co, (e) %4 Co ve (a) %5 Co katkılı ZnO nanotozların histerisiz eğrileri

%2 Co katkılı ZnO nanotozlarının M - H eğrisi Şekil 2c'de gösterilmektedir. H_c değeri 21,96 mT'ya yükselerek önemli ölçüde artmıştır. Buna karşın, M_r ve W_h değerleri sırasıyla 0,65 memu/g ve 0,13 $\mu\text{J/g}$ 'a düşmüştür. Numune, $\pm 0,005$ T gibi düşük alanlarda diyamanyetik davranış sergilemekte, daha yüksek alanlarda ise ferromanyetik davranışa geçiş yapmaktadır. Bu gözlem, Co^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyonlarının yerlerine düzenli bir şekilde yerleşmemesinin yanı sıra, Zn atomları ve oksijen boşluklarından kaynaklanan çiftlenmiş elektron spinlerinin varlığının bir

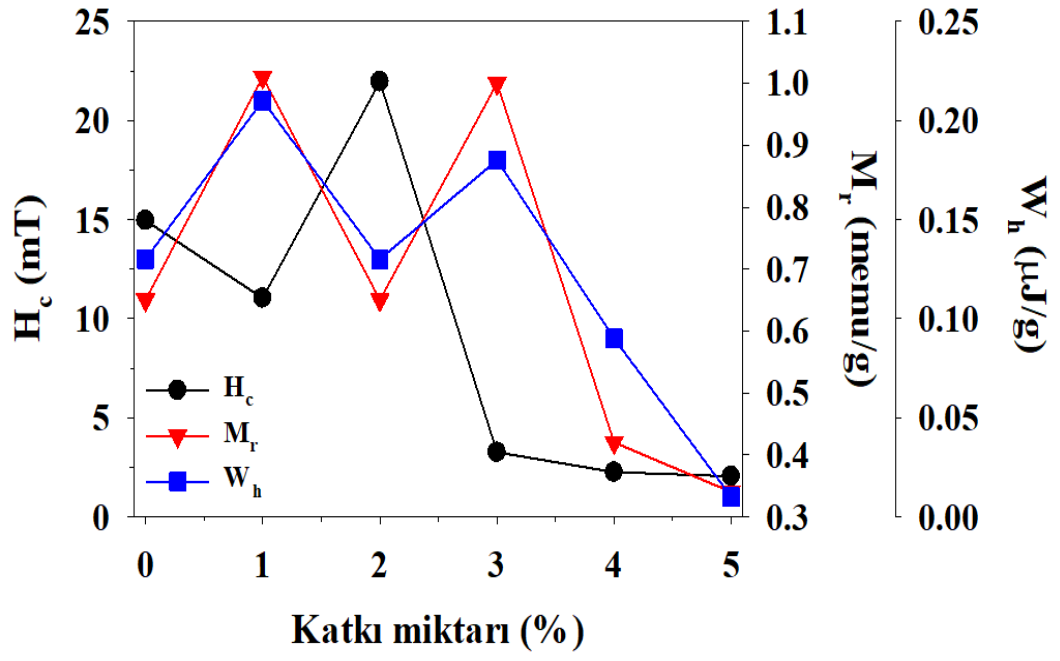
göstergesidir (Bellingeri vd., 2019; El Ghouli vd., 2015). %2 Co katkılandırmanın ZnO nanotozların manyetik özelliklerini H_c değerini arttırarak, M_r ve W_h değerlerini azaltarak etkilediği görülmektedir.

Tablo 5.15 $\pm 0,3$ T alan aralığındaki Co katkı miktarına göre H_c , H_s , M_s , M_r ve W_h değerleri

Numune	H_c (mT)	H_s (mT)	M_s (mmemu/g)	M_r (mmemu/g)	W_h (μ J/g)
Co0	14,96	117,59	1,68	0,65	0,13
Co1	11,04	-	-	1,01	0,21
Co2	21,96	-	-	0,65	0,13
Co3	3,26	-	-	1,00	0,18
Co4	2,26	-	-	0,42	0,09
Co5	2,04	-	-	0,34	0,01

Co3 numunesinde %3 Co katkısı ile birlikte H_c değerinin beklenenin tersine artmayıp, 3,26 mT'ya düştüğü görülmektedir. Co2 numunesindeki davranışın tam tersi olarak M_r ve W_h değerleri ise sırasıyla 1,00 memu/g ve 0,18 μ J/g'a artmıştır. %4 ve %5 Co katkılama miktarına sahip Co4 ve Co5 numunelerinde, Co iyonlarının ZnO kristal yapısına dahil olması, Co3 numunesine göre manyetizasyon değerlerini azaltmaktadır. H_c değerleri sırasıyla 2,26 mT ve 2,04 mT'dir. M_r değerleri ise 0,42 mmemu/g ve 0,34 memu/g, W_h değerleri ise 0,09 μ J/g ve 0,01 μ J/g'dir. Histerizis davranışı diğer numunelere göre azalmıştır. Bu durum, yüksek Co konsantrasyonlarında düzensiz spinlerin sayısındaki artışı sonucu manyetizasyonun azalması ile açıklanabilir.

Sonuç olarak, Co katkısının artması ile ZnO nanotozların Co iyonlarının ZnO kristal yapısına nispeten daha düzenli bir şekilde dağıldığı %3 Co numunesine kadar H_c değerini düşürmekte ve M_r değerini arttırmaktadır. Ancak Co konsantrasyonu daha da artarak %4 ve %5 seviyelerine ulaştığında ise Co iyonlarının ZnO kristal yapısına düzensiz olarak dağılmasına neden olmakta ve bu durum spinlerin antiferromanyetik çiftlenmeleri ile sonuçlanarak net manyetizasyon değerini düşürmektedir.



Şekil 5.17 Katkı miktarına göre H_c , M_r ve W_h değerlerinin değişimi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, nano malzemelerin üretilmesinde çoğunlukla tercih edilen bir yöntem olan sol-gel yöntemi ile *Co* (Kobalt) katkılı *ZnO* tabanlı yarıiletken numuneler elde edilmiştir. *Co* katkısının *ZnO* kristal yapısında meydana getirdiği yapısal, manyetik ve mekanik değişimler ayrıntılı olarak tespit edilmiştir. Kıyas yapabilmek adına aynı ortam şartlarında katkısız *ZnO* numunesi de üretilmiştir. Üretilen nano toz numunelerin kristal yapısı ve örgü parametrelerinin belirlenebilmesi için XRD analizi, mikroyapı incelemeleri için SEM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Manyetik ve mekanik davranışlarını belirlemek için ise sırasıyla VSM analizleri ve Vickers mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

- İlk olarak sol-jel metodu kullanılarak $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0,05$ için) tozları hazırlandı. Preslenen numuneler optimum tavlama sıcaklığının belirlenmesi için 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C'de 30 dakika tavlansmıştır. Gerek pik şiddetinin daha yüksek değerde olması gerekse tanecik boyutunun katkısız *ZnO* numunesi ile oldukça yakın olması nedeniyle optimum sıcaklık 550°C olarak belirlenmiştir. Son olarak farklı katkı oranlarında ($x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ ve $0,5$) hazırlanan numuneler 550°C'de 30 dakika tavlansmıştır.
- *Co* katkılı *ZnO* tabanlı nano tozların XRD desenlerinden *ZnO*'nun tek fazlı wurtzite yapısını gösterdiğini gözlemleyebiliriz. Tüm kırınım zirveleri, güçlü kırınım zirvelerinin sırasıyla (100), (002) ve (101)'de görüldüğü altıgen faz *ZnO*'ya işaret edilebilir. Numunelerde Co^{+2} ye ait herhangi bir iz veya başka karakteristik pik gözlemlenmemiştir, dolayısıyla Co^{+2} 'nin yapıyı değiştirmeden Zn^{+2} 'yi ikame edebileceğine inanılmaktadır.
- *Co* içeriği arttıkça *ZnO*'nun kristal boyutunun 26,66 nm' den 22,73 nm' ye azaldığı görülmüştür. Co^{+2} içeriğindeki artışla birlikte örgü parametrelerinde dikkate değer bir değişim görülmemiştir; bu, Co^{+2} (0,70 Å) ve Zn^{+2} (0,74 Å) iyonik yarıçaplarının karşılaştırılabilir düzeyde olmasından kaynaklanabilir. Ancak kristal boyutlarındaki azalma, (101) kırınım zirvesinin yoğunluğunun giderek azalması ve genişliği

genişlemesinden kaynaklanmaktadır, bu da kafes bozukluğunun artmasına neden olabilir.

- SEM ve EDX analizleri de XRD analiziyle birlikte yorumlandığında sonuçların birbirini destekler nitelikte olduğu görülmüştür. Görüntüler incelendiğinde Co katkısı arttıkça tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca katkısız ZnO ile karşılaştırıldığında Co katkısıyla tane boyutu küçülmüştür. Boyut farkı, katkılı elementin ($\text{Co}^{+2}=0,72\text{\AA}$) ve konakçı elementin ($\text{Zn}^{+2}=0,74\text{\AA}$) iyonik yarıçapı arasındaki farktan kaynaklanıyor olabilir. EDS verileri ZnO tabanlı nano tozlarda Co'nun varlığını göstermiştir. Çinkonun atomik yüzdesi $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.01}\text{O}$ nano örneğinde en yüksek değerdir. Ayrıca $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ nano numunesinde oksijen varlığı diğer katkılı numunelere göre yüksektir. Bu davranış, bu örnekte kusur varlığının daha yüksek olduğunu göstermektedir.

- Numunelerin mikrosertlik değerleri Vickers çentme yöntemi ile hesaplanmıştır. Malzemelerin mikrosertlikleri uygulanan yüke bağlıdır. H_v -F grafiğinden de görüleceği gibi numunelerin ters çentik boyutu etkisi davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Meyer yasası, PSR modeli, HK yaklaşımı, EPD modeli ve IIC modeli kullanılarak belirlenen yükten bağımsız mikrosertliklere bakılarak, IIC modelinin malzemenin gerçek mikrosertlik değerinin belirlenmesi için en uygun model olduğu tespit edilmiştir.

- Yapılan Vickers mikrosertlik analizlerinde, numunelerin mikrosertlik değerlerinin uygulanan yükle birlikte arttığı belirlenmiştir. Mikrosertlik değerleri yaklaşık 1 N civarında saturasyona ulaşmıştır. Bu demektir ki doygunluk bölgesine giren bir malzemenin mikrosertlik değeri uygulanan yükten bağımsız hale gelmiştir. Burada 1 N üzerinde ne kadar yük uygulanırsa uygulansın mikrosertlik değerinde önemli bir değişim görülmez.

- Co katkılı numunelerde katkı oranı arttıkça elastik modülü değeri azalmıştır. Dolayısıyla bu sonuçlar SEM görüntülerinden elde edilen katkı oranının artması ile birlikte gözenekliliğin artması ve tanecik boyutunun azalması sonuçlarını destekler niteliktedir.

- M-H analizleri tüm örnekler için ± 5000 Oe manyetik alan aralığında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan manyetik alan değerlerinde alan yönünü alabilen manyetik moment sayısı artacağı, dolayısıyla malzemenin mıknatıslanmasının artabileceği ve nihayet doyum mıknatıslanmasının gözlenebileceği beklenmektedir. Co katkısının ZnO yapısının manyetik davranış üzerindeki etkisini anlamak için örneklerin oda sıcaklığında manyetik davranışı incelenmiştir. Katkısız ve Co katkılı nano tozların hepsinin ferromanyetik davranış sergilediği görülmüştür.

- Co katkısı arttıkça manyetizasyon değerlerinde bir artma olduğu görülmektedir. Manyetik yapıdaki safsızlıklar, oksijen miktarı ve oksijen boşlukları manyetizasyonu etkilemektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, F., Kumar, S., Arshi, N., Anwar, M. S., Koo, B. H., & Lee, C. G. (2012). Doping effects of Co^{2+} ions on structural and magnetic properties of ZnO nanoparticles. *Microelectronic Engineering*, 89, 129–132.
- Asikuzun, E., Ozturk, O., Cetinkara, H. A., Yildirim, G., Varilci, A., Yilmazlar, M., Terzioglu, C. (2012). Vickers hardness measurements and some physical properties of Pr_2O_3 doped Bi-2212 superconductors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(5), 1001-1010.
- Awad, R., Aly, A. A., Kamal, M., Anas, M. (2011). Mechanical Properties of $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-x}\text{Pr}_x$ Substituted by Pr. *Journal of superconductivity and Novel Magnetism*, 24(6), 1947-1956.
- Aydın, H., Cakiroglu, O., Nursoy, M. Terzioglu, C. (2009). Mechanical and superconducting properties of the $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_3\text{GdxO}_y$ system. *Chin J Phys*, 47, 192-206.
- Barick, K. C., Singh, S., Aslam, M., Bahadur, D. (2010). Porosity and photocatalytic studies of transition metal doped ZnO nanocluster. *Microporous Mesoporous Mater.* 134, 195-202.
- Basith, N. M., Vijaya, J. J., Kennedy, L. J., Bououdina, M., Jenefar, S., & Kaviyarasan, V. (2014). Co-Doped ZnO Nanoparticles: Structural, Morphological, Optical, Magnetic and Antibacterial Studies. *Journal of Materials Science & Technology*, 30(11), 1108–1117.
- Bellingeri, E., Rusponi, S., Lehnert, A., Brune, H., Nolting, F., Leveratto, A., Plaza, A. and Marré, D. (2019). Influence of free charge carrier density on the magnetic behavior of $(\text{Zn},\text{Co})\text{O}$ thin film studied by Field Effect modulation of magnetotransport. *Scientific Reports*, 9(1).
- Bull, S. J., Page, T. F., Yoffe, E. H. (1989). An explanation of the indentation size effect in ceramics. *Philosophical Magazine Letters*, 59(6), 281-288.
- Cetinkara, H. A., Yilmazlar, M., Ozturk, O., Nursoy, M., Terzioglu, C. (2009). The influence of cooling rates on microstructure and mechanical properties of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors. *In Journal of Physics: Conference Series*, 153, 012038.
- Csontos, M., Mihaly, G., Janko, B., Wojtowicz, T., Liu, X., & Furdyna, J. K. (2005). Pressure-Induced Ferromagnetism in $(\text{In}, \text{Mn}) \text{Sb}$ Dilute Magnetic Semiconductor. *Nature Materials*, 4(6), 447-449.

- Çölmekçi, S. (2016). Ni/Cu Çok Katmanlı İnce Filmlerin Püskürtme Tekniğiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.
- Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature*, 442, 759–76.
- El Ghoul, J., Kraini, M., & El Mir, L. (2015). Synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles by sol–gel method and its characterization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(4), 2555–2562.
- Elilarassi, R., & Chandrasekaran, G. (2012). Influence of Co-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles synthesized using auto-combustion method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(1), 96–105.
- Elmustafa, A. A., Stone, D. S. (2003). Nanoindentation and the indentation size effect: Kinetics of deformation and strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51(2), 357-381.
- Fujita, T. (2006). Magnetic Properties. In *Powder Technology: Fundamentals of Particles, Powder Beds, and Particle Generation*. USA: CRC Press.
- Gane, N., Bowden, F. P. (1968). Microdeformation of solids. *Journal of Applied Physics*, 39(3), 1432-1435.
- Garcia, M. A., Merino, J. M., Fernández Pinel, E., Quesada, A., de la Venta, J., Ruíz González, M. L., Castro R. G., Crespo P., Llopis J., Gonzales-Calbet M. J. and Hernando, A. (2007). Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles. *Nano Letters*, 7(6), 1489–1494.
- Gong, J., Wu, J., Guan, Z. (1999). Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(15), 2625-2631.
- Hays, C., Kendall, E. G. (1973). An analysis of Knoop microhardness. *Metallography*, 6(4), 275-282.
- Heiba, Z. K., Arda, L. (2009). Structural properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanomaterials prepared by sol gel method. *Crystal Research and Technology*, 44(8), 845-850.
- Hong, N. H., Sakai, J., Poirot, N., & Brizé, V. (2006). Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films. *Physical Review B*, 73(13).
- Jin, Z., Fukumura, T., Kawasaki, M., Ando, K., Saito, H., Sekiguchi, T., Yoo, Y., Murakami, M., Matsumoto, Y., Hasegawa, T. (2001). High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-

- diluted magnetic semiconductors and their properties. *Applied Physics Letters*, 78, 3824-3826.
- Kaviyarasua, K., Magdalanec, C. M., Kanimozhie, K., Kennedy, J., Siddhardhag, B., Reddyh, E. S., Rottei, N. K., Sharmai, C. S., Thema, F.T., Letsholathebej, D., Molak, G. T., Maaza, M. (2017). Elucidation of photocatalysis, photoluminescence and antibacterial studies of ZnO thin films by spin coating method. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 173, 466–475.
- Kayani, Z.N., Afzal, T., Riaz, S., Naseem, S. (2014). Optical and structural properties of thin films of ZnO at elevated temperature. *J. Alloy. Compd.* 606, 177–181.
- Kennedy, J., Murmua, P. P., Leveneura, J., Markwitz, A., Futteraa, J. (2016). Controlling preferred orientation and electrical conductivity of zinc oxide thin films by post growth annealing treatment. *Appl. Surf. Sci.* 367, 52–58.
- Kennedy, J., Murmu, P. P., Leveneur, J., Williams, M. V., Moody, L. R., Maity, T., Chong, V. S. (2018). Enhanced Power Factor and Increased Conductivity of Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films for Thermoelectric Applications. *J. Nanosci. Nanotech.* 18(2), 1384–1387.
- Khalil, S. M. (2001). Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(3), 457-466.
- Lakshmi, Y. K., Srinivas, K., Sreedhar, B., Raja, M. M., Vithal, M., & Reddy, P. V. (2009). Structural, optical and magnetic properties of nanocrystalline Zn_{0.9}Co_{0.1}O-based diluted magnetic semiconductors. *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3), 749–755.
- Liu, Z., Liu, C., Ya, J., Lei, E. (2011). Controlled synthesis of ZnO and TiO₂ nanotubes by chemical method and their application in dye-sensitized solar cells. *Renew. Energy*, 36, 1177.
- Majumder, S., Paramanik, D., Gupta, A., & Varma, S. (2009). Observation of magnetic domains in undoped ZnO grains at room temperature. *Applied Surface Science*, 256(2), 513–516.
- Meng, F., Yin, J., Duan, Y.Q., Yuan, Z. H., Bie, J. L. (2011). Co-precipitation synthesis and gas-sensing properties of ZnO hollow sphere with porous shell. *Sens. Actuators B*, 156, 703.
- Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2009). Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. USA, Wiley-VCH.
- Muthukumaran, S., Gopalakrishnan, R. (2012). Structural, optical and photoluminescence studies of heavily Mn-doped ZnO nanoparticles annealed

- under Ar atmosphere. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(7), 1393-1401.
- Ning, S., Peng, Z., Qian, X., Weipeng, W., & Zhengjun, Z. (2015). Defects-Driven Ferromagnetism in Undoped Dilute Magnetic Oxides: A Review. *Journal of Materials Science and Technology*, 31(10), 969-978.
- O'Reilly, Eoin P. (2010). Diamagnetism and Paramagnetism. In *Quantum Theory of Solids*, 128–46. Abingdon, UK: Taylor and Francis.
- Ozturk, O., Asikuzun, E., Kaya, S., Erdem, M., Safran, S., Kilic, A., Terzioglu, C. (2015). Ac Susceptibility Measurements and Mechanical Performance of Bulk MgB₂. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28, 1943–1952.
- Ozturk, O., Cetinkar, a H. A., Asikuzun, E., Akdogan, M., Yilmazlar, M., Terzioglu, C. (2011). Investigation of mechanical and superconducting properties of iron diffusion-doped Bi-2223 superconductors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22(9), 1501-1508.
- Pal, B., Dhara, S., Giri, P. K., & Sarkar, D. (2014). Room temperature ferromagnetism with high magnetic moment and optical properties of Co doped ZnO nanorods synthesized by a solvothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 378–385.
- Pal, B., & Giri, P. K. (2011). Defect Mediated Magnetic Interaction and High T_c Ferromagnetism in Co Doped ZnO Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(10), 9167–9174.
- Pan, F., Song, C., Liu, X., Yang, Y., Zeng, F. (2008). Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 62, 1-35.
- Paolo, A., & Barrera, G. (2016). Fundamentals of Magnetism. In *Ultra-High-Density Magnetic Recording: Storage Materials and Media Designs*. New York: Imprint Jenny Stanford Publishing.
- Quinn, J. B , Quinn, G. (1997). Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach. *Journal of Materials Science*, 32(16), 4331-4346.
- Rani, A., Jayant, K., Samba, Siva, V., & Gopalan, P. (2016). Structural, Electrical, Magnetic and Magnetoelectric Properties of Fe Doped BaTiO₃ Ceramics. *Ceramics International*, 42(7), 8010-8016.
- Sangwal, K. (2000). On the reverse indentation size effect and microhardness measurement of solids. *Materials Chemistry and Physics*, 63(2), 145-152.
- Sathyaseelan, B., Manikandan, E., Sivakumar, K., Kennedy, J., Maaza, M. Enhanced visible photoluminescent and structural properties of ZnO/KIT-6 nanoporous

- materials for white light emitting diode (w-LED) application. (2015). *J. Alloys Compd.* 651, 479–482.
- Sato, K., & Katayama, Y. H. (2002). First Principles Materials Design for Semiconductor Spintronics. *Semiconductor Science and Technology*, 17(4), 367-376.
- Schmidt, G., Ferrand, D., Molenkamp, L. W., Filip, A. T., Van Wees, B. J. (2000). Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Phys. Rev. B*, 62 (8), 4790-4793.
- Serway, R., & Jewett, J. (2000). Electric Fields and Charge. Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics.
- Song, C., Zeng, F., Geng, K. W., Wang, X. B., Shen, Y. X., & Pan, F. (2007). The magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic insulator films prepared by direct current reactive magnetron co-sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309(1), 25–30.
- Sundaresan, A., Bhargavi, R., Rangarajan, N., Siddesh, U., & Rao, C. N. R. (2006). Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Physical Review B*, 74(16).
- Şahin, T. (2014). Co ve CoFe Elektrodepozisyon Tekniği İle Büyütülmesi, Kimyasal, Yapısal ve Manyetorezistans Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.
- Tarkanian, M. L., Neumann, J. P., Raymond, L. (1973). The Science of Hardness Testing and Its Research Applications, ASME, Metal Park, OH.
- Tauxe, L., Jason Steindorf, L., & Harris, A. (2006). Depositional Remanent Magnetization: Toward an Improved Theoretical and Experimental Foundation. *Earth and Planetary Science Letters*, 244 (3–4), 515–29.
- Tosun, M., Ataoglu, S., Arda, L., Ozturk, O., Asikuzun, E., Akcan, D., Cakiroglu, O. (2014). Structural and mechanical properties of ZnMgO nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 590, 416-422.
- Turkoz, M. B., Nezir, S., Ozturk, O., Asikuzun, E., Yildirim, G., Terzioglu, C., Varilci, A. (2013). Experimental and theoretical approaches on mechanical evaluation of Y123 system by Lu addition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(7), 2414-2421.
- Ueda, K., Hase, T., Yanagi, H., Kawazoe, H., Hosono, H., Ohta, H., & Hirano, M. (2001). Epitaxial Growth of Transparent p-Type Conducting CuGaO₂ thin Films on Sapphire (001) Substrates by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Applied Physics*. 89 (3), 1790.

- Upit, G. P., Varchenya, S. A. (1966). Microhardness of alkali halide crystals. *Physica Status Solidi (b)*, 17(2), 831-835.
- Vidyasagar, C. C., Naik, Y. A., Venkatesh, T. G., Viswanatha, R. (2011). Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu–ZnO, Cu–CdO and CuO nanoparticles. *Powder Technology*, 214(3):337-343.
- Vonsovskii, S.V. (1962). Magnetism and Electrical Conductivity of Metals. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.*, 76 (3), 467–97.
- Yu, X., Tobin, Marks, J., & Facchetti, A. (2016). Metal Oxides for Optoelectronic Applications. *Nature Materials*, 15 (4), 383-396.
- Zhao, S., Li, P., Wei, Y. (2012). Effects of Ni doping on the luminescent and magnetic behaviors of ZnO nanocrystals. *Powder Technology*, 224, 390-394.