

**ZnO NANO SİSTEMLERİNİN SENTEZLENMESİ VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ELEKTRON
PARAMANYETİK REZONANS (EPR) SPEKTROSKOPİSİ
İLE İNCELENMESİ**

**SYNTHESIZE OF ZnO NANO SYSTEMS AND
INVESTIGATION OF THEIR MAGNETIC PROPERTIES BY
USING ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR)
SPECTROSCOPY**

CANGÜL AKTÜRK

Doç. Dr. ŞEYDA ÇOLAK

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim - Öğretim Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

CANGÜL AKTÜRK'ün hazırladığı “**ZnO Nano Sistemlerinin Sentezlenmesi ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi ile İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Turan ÖZBEY

Üye (Danışman): Doç. Dr. Şeyda ÇOLAK

Üye: Prof. Dr. Yılmaz KAPTAN

Üye: Prof. Dr. Mustafa POLAT

Üye: Doç. Dr. Handan YAVUZ

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitenin başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

09/ 07/ 2013

Cangül Aktürk

ÖZET

ZnO NANO SİSTEMLERİNİN SENTEZLENMESİ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS (EPR) SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ

CANGÜL AKTÜRK

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. ŞEYDA ÇOLAK

Temmuz 2013, 140 sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; günümüzde araştırma ve teknoloji alanında giderek artan bir öneme sahip olan **Çinko Oksit (ZnO)** nanoparçacıkları sentezlenmiş ve sentezlenen örneklerin yapısal ve manyetik karakterizasyonları yapılmıştır. Bu amaçla, katkısız ve değişik yüzdelerde (%1, %2 ve %5) Mn, Cu ve Co katkılanmış ZnO nanoparçacıkları, **Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis** sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen örneklerin yapısal analizleri için **X-ışını Toz Kırınım Metresi (XRD)**, **Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)** ve **Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM)** teknikleri kullanılmıştır. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının kristal boyutları XRD analizleri sonucunda yaklaşık 13 nm, SEM analizleri sonucunda ise parçacık boyutları yaklaşık 90 nm olarak belirlenmiştir. AFM analizleri ile sentezlenen örneklerin yüzey görüntüleri alınmıştır.

Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen ZnO nano parçacıklarının yapısal ve manyetik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini irdelemek için tavlama işlemleri yapılmıştır. XRD, SEM ve AFM yapısal analiz bulguları, tavlama etkisi ile katkısız ve katkılı ZnO nano örneklerinin kristal ve parçacık boyutlarının arttığını göstermiştir. XRD ölçümleri tavlanan ZnO nano örneklerinin kristal boyutunun yaklaşık 60 nm, SEM ölçümleri ise tavlanan örneklerin parçacık boyutunun yaklaşık 200 nm olduğu sonucunu vermiştir.

Sentezlenen katkısız ve katkılı ZnO nano örneklerinin manyetik karakterizasyonları, **Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi** ve **Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM)** teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EPR çalışmalarında, Hidrotermal ve Kimyasal İndirgeme yöntemleri ile sentezlenen katkısız ZnO nano parçacıkları için EPR sinyali gözlenmemiş, Hidrosis yöntemi ile sentezlenen örnekler için ise, g değeri 2,205 olan tek çizgili, geniş bir EPR sinyali gözlenmiştir. Gözlenen bu EPR sinyaline ek olarak; katkısız ZnO spektrumunda spektroskopik yarıma çarpanları 2,009 ve

1,934 olan, sinyal şiddeti küçük ve yapıdaki oksijen boşlukları nedeni ile oluştuğu düşünülen iki rezonans sinyali daha gözlenmiştir. %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklar için 6 çizgili EPR sinyali gözlenmiş ve spektrumun orta bölgesine karşı gelen g_{orta} değerleri, Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis sentez yöntemleri için sırası ile 2,005, 2,009 ve 2,010 olarak ölçülmüş, ZnO:Mn için ortalama aşırı ince yapı sabiti ise $A_{ort} = 8,5$ mT olarak hesaplanmıştır. %5 Cu katkılı sentezlenmiş ZnO nanoparçacıkları için EPR bulgularında gözlenen 4 çizgili rezonans sinyaline sahip spektrumların ortasının g_{orta} değerleri; Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen örnek için 2,136, Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi ile sentezlenen örnek için 2,063 ve Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenen örnek için 2,113 olarak ölçülmüş, ZnO:Cu için ortalama aşırı ince yapı sabiti ise $A_{ort} = 13,5$ mT olarak hesaplanmıştır. %5 Co katkılı sentezlenmiş ZnO nanoparçacığının EPR çalışmasında ise 1 çizgili geniş rezonans sinyali gözlenmiş ve bu sinyalin g değerleri, Hidrotermal yöntem, Kimyasal İndirgeme yöntemi ve Hidrosis yöntemleri ile sentezlenmiş örnekler için sırası ile 2,287, 2,119 ve 2,207 olarak belirlenmiştir. Cu katkılı ZnO nano örneklerinin EPR spektrumlarında da, ZnO yapısında bulunan Vo^* hasar merkezlerinden kaynaklandığı düşünülen bazı rezonans sinyalleri gözlenmiştir. EPR spektroskopisi ile örneklerin rezonans sinyal şiddetlerinin, modülasyon genliği ve mikrodalga güç değerleri bağımlılıkları da irdelenmiştir.

Sentezlenen nano örnekler üzerinde UV ışınlama etkisini incelemek için, örnekler değişik ışınlama sürelerinde UV ışınlama işlemine tabii tutulmuşlardır. UV ışınlaması, örnekler üzerinde organoleptik değişimlere neden olmuştur. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen örnekler 300 °C'da bir saat, 500 °C'da 2 saat ve 700 °C'da 2 saat süresince tavlansmıştır. UV ışınlama ve tavlama çalışmaları sonucunda da bazı örnekler için ZnO kristal yapısındaki oksijen boşluklarından kaynaklandığı düşünülen yeni rezonans sinyalleri gözlenmiştir.

VSM bulguları, tavlansmamış katkısız ZnO nano örneklerinin diyamanyetik, Mn katkılı ZnO nano örneklerinin paramanyetik ve ferromanyetik, Cu katkılı ZnO nano örneklerinin diyamanyetik ve Co katkılı ZnO nano örneklerinin ise paramanyetik ve ferromanyetik özellikte olduklarını göstermiştir. Tavlansan örneklerin VSM bulguları ise, katkısız ZnO nano örneklerinin diyamanyetik, Mn katkılı ZnO nano örneklerinin paramanyetik, Cu katkılı ZnO nano örneklerinin diyamanyetik ve Co katkılı ZnO nano örneklerinin ise paramanyetik özellikte olduklarını göstermiştir.

Sentezlenen katkısız ve katkılı ZnO nanoparçacıkları için yapılan UV-Vis çalışmalarında, yaklaşık 360 nm değerinde soğurma pikleri elde edilmiş ve ZnO örneklerinin yasak enerji bant aralıkları ortalama 3,3 eV olarak belirlenmiştir.

Yapılan bu tez çalışması sonucunda, Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis sentez yöntemleri ile sentezlenen katkısız ve katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nano parçacıkları yapısal ve manyetik özellikleri, ağırlıklı olarak EPR tekniği olmak üzere, XRD, SEM, AFM, VSM, UV-Vis teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Amacımız; elde edilen deneysel bulguların, Çinko Oksit (ZnO) nano örneklerinin teknolojiye uygulamalarına ışık tutmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Çinko Oksit (ZnO), Nanoteknoloji, Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme, Hidrosis, EPR, VSM, XRD, SEM, AFM, UV-Vis

ABSTRACT

SYNTHESIZE OF ZnO NANO SYSTEMS AND INVESTIGATION OF THEIR MAGNETIC PROPERTIES BY USING ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR) SPECTROSCOPY

CANGÜL AKTÜRK

Master of Science, Department of Physics Engineering

Supervisor: Associated Prof. ŞEYDA ÇOLAK

July 2013, 140 pages

In this master thesis study; the **Zinc Oxide (ZnO)** nanoparticles which is gaining an increasing importance nowadays in research and technology areas, have been synthesized and the structural and magnetic characterization of these samples are performed. For this purpose, undoped and Mn, Cu and Co doped (1%, 2% and 5%) ZnO nanoparticles are synthesized by using **Hydrothermal**, **Chemical Coprecipitation** and **Hydrosis** synthesis methods. For the structural analysis of the samples synthesized, **X-ray powder diffractometer (XRD)**, **Scanning Electron Microscope (SEM)** and **Atomic Force Microscope (AFM)** techniques have been used. Crystal sizes of the ZnO nanoparticles synthesized by different methods have been determined approximately 13 nm by XRD analysis and particle sizes of the ZnO nanoparticles approximately 90 nm by SEM analysis. The surface topographies of the synthesized samples are recorded by AFM analysis.

To investigate the dependence of the structural and magnetic properties of ZnO nanoparticles which are synthesized by Chemical Co-precipitation method on heat, annealing processes have been performed. XRD, SEM and AFM structural analysis techniques indicated that particle dimensions of undoped and doped ZnO nano samples have increased by the treatment of heat. XRD analysis indicated that crystal dimensions of the annealed ZnO nano particles are approximately 60 nm and the particle size of these samples are found to be approximately 200 nm by SEM analysis.

Magnetic characterization of synthesized ZnO nano samples have been performed by **Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy** and **Vibrating Sample Magnetometry (VSM)** techniques. By EPR studies, no EPR signal has been observed for the ZnO nanoparticles which are synthesized by Hydrothermal and Chemical Co-precipitation methods, but one broad EPR signal has been observed with g value of 2,205, for the sample synthesized by Hydrosis method. Additional to this EPR signal, two resonance signals with low intensity and with the spectroscopic splitting factors 2,009 and 1,934 have been also arised in the spectrum for undoped ZnO which are accepted to be caused from the oxygen

vacancies in the structure. For the 5% Mn doped ZnO nanoparticles, 6 resolved EPR lines have been recorded and g_{mid} values corresponding to the midpoint of the EPR spectra are calculated to be 2.005, 2.009 and 2.010 for the samples synthesized by Hydrothermal, Chemical Co-precipitation and Hydrosis synthesis methods, respectively and average hyperfine structure of ZnO:Mn is calculated to be $A_{ort} = 8.5$ mT. For the 5% Cu doped ZnO nanoparticles, the g_{mid} values corresponding to the midpoint of the EPR spectra recorded with 4 resolved EPR signals are calculated to be 2.136, 2.063 and 2.113 for the samples synthesized by Hydrothermal, Chemical Co-precipitation and Hydrosis synthesis methods, respectively and average hyperfine structure of ZnO:Cu is calculated to be $A_{ort}=13.5$ mT. One resolved EPR signal is recorded for 5% Co doped ZnO nano particles and the g values obtained for the samples synthesized by Hydrothermal method, Chemical Co-precipitation method and Hydrosis method are found to be 2.287, 2.119 and 2.207 respectively. For Cu doped ZnO nano samples, some resonance signals have been also raised which are accepted to be caused of V_o^* damage centers in the structure of ZnO. The dependence of the recorded EPR signal intensities of the samples with the modulation amplitude and microwave power have been also investigated by using EPR spectroscopy.

To examine the effect of UV irradiation on the nanosamples synthesized, samples are exposed upon UV irradiation for various irradiation times. UV irradiation caused some organoleptic changes on the samples. The samples synthesized by Chemical Co-precipitation method have been annealed at 300 °C for 1 hour, at 500 °C for 2 hours and 700 °C for 2 hours. By the findings of UV irradiation and annealing processes, some new resonance signals have been also arised in the spectra for some samples causing from the oxygen damage centers involved in the crystal structure of ZnO.

Before annealing processes, VSM findings have indicated that the undoped ZnO nano samples are diamagnetic, Mn doped ZnO nano samples are paramagnetic and ferromagnetic, Cu doped ZnO nano samples are diamagnetic and Co doped ZnO nano samples are paramagnetic and ferromagnetic. For the annealed samples, VSM findings have indicated that, the undoped ZnO nano samples are diamagnetic, Mn doped ZnO nano samples are paramagnetic, Cu doped ZnO nano samples are diamagnetic and Co doped ZnO nano samples are paramagnetic in magnetic nature.

From the findings of UV-Vis investigations on the undoped and doped synthesized ZnO nanoparticles, it is found that the absorbance peaks have been appeared approximately at 360 nm and the mean gap energy is calculated to be 3.3 eV.

In this thesis study, structural and magnetic properties of undoped and doped (Mn, Cu, Co) ZnO nanoparticles which were synthesized by Hydrothermal, Chemical Co-precipitation and Hydrosis methods have been investigated dominantly by EPR, and also by XRD, SEM, AFM, VSM, UV-Vis techniques. Our aim is casting a new light by these presented findings for the applications of ZnO nano particles in the technology.

Keywords: ZnO (Zinc Oxide), Nanotechnology, Hydrothermal, Chemical Coprecipitation, Hydrosis, EPR, VSM, XRD, SEM, AFM, UV-Vis

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca, bilgisini, desteğini esirgemekten çekinmeyen, büyük bir sabır ve çabayla çalışmalarımızın yürütülmesine olanak sağlayan, çok sevdiğim ve saydığım değerli hocam Doç. Dr. Şeyda Çolak'a,

Santrifüj işlemleri ve XRD ölçümleri için olanak sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Şadan Özcan'a ve yardımlarını esirgemeyen SNTG grubu arkadaşlarımdan Senem Çitoğlu ve Janan M. Ali' ye,

Sentez aşamasında bilgisi ile yol gösteren Dr. Mustafa Coşkun'a,

XRD ışını ölçümleri için Jeoloji Mühendisliği'nden Gülay Kılınç'a,

SEM ölçümleri için Jeoloji Mühendisliği'nden Yrd. Doç. Dr. Evren Çubukçu'ya,

VSM ölçümleri için ODTÜ Merkez Labrotuarı'nda görev yapan Uzman Ali Güzel ve Dr. İbrahim Çam'a,

VSM ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi, Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Hakan Köçkar'a,

AFM ölçümleri için Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Handan Yavuz ve Araştırma Görevlisi Erdoğan Özgür'e,

En son olarak, öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, varlıkları ile güç kazandığım canım annem ve babama,

Sonsuz teşekkür ediyorum...

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Hacettepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nin **0901602002** numaralı "**ZnO Nano Sistemlerinin Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Tekniği ile İncelenmesi**" isimli Kapsamlı Projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| KABUL VE ONAY SAYFASI..... | i |
| ETİK..... | ii |
| ÖZET..... | iii |
| ABSTRACT..... | v |
| TEŞEKKÜR..... | vii |
| İÇİNDEKİLER..... | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | x |
| ŞEKİLLER..... | xii |
| ÇİZELGELER..... | xvii |
| 1.GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KURAMSAL BİLGİLER..... | 4 |
| 2.1. Nanoparçacık..... | 4 |
| 2.2. Çinko Oksit (ZnO) Nanoparçacıkları..... | 6 |
| 2.2.1. ZnO Nanoparçacıklarının Katkılanması..... | 10 |
| 2.3. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi..... | 12 |
| 2.3.1. g Spektroskopik Yarılma Çarpanı..... | 18 |
| 2.3.2. Aşırı İnce Yapı Yarılması..... | 21 |
| 2.4. Malzemelerin Manyetik Özellikleri..... | 24 |
| 2.4.1. Diyamanyetizma..... | 24 |
| 2.4.2. Paramanyetizma..... | 25 |
| 2.4.3. Ferromanyetizma..... | 26 |
| 2.4.4. Ferrimanyetizma..... | 28 |
| 2.4.5. Antiferromanyetizma..... | 29 |
| 2.3.6. Süperparamanyetizma..... | 29 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 32 |
| 3.1. Kullanılan Teknikler..... | 32 |
| 3.1.1. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektrometresinin Çalışma İlkesi..... | 32 |
| 3.1.2. X-Işınları Toz Kırınım Metresi (XRD)..... | 33 |
| 3.1.3. Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM)..... | 35 |
| 3.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)..... | 37 |
| 3.1.5. Morötesi - Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre..... | 39 |
| 3.1.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)..... | 40 |
| 3.2. Örnek Sentezi..... | 41 |
| 3.2.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Nano Örneklerinin Sentezlenmesi..... | 43 |
| 3.2.2. Kimyasal İndirgeme Yöntemi ile Nano Örneklerinin Sentezlenmesi..... | 46 |
| 3.2.3. Hidrosis Sentez Yöntemi ile Nano Örneklerinin Sentezlenmesi..... | 48 |

| | |
|--|-----|
| 4. DENEYSEL BULGULAR | 52 |
| 4.1. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Çalışmaları | 52 |
| 4.1.1. Sentezlenmiş Katkısız ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmaları | 52 |
| 4.1.2. Sentezlenmiş Mn Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmaları .. | 56 |
| 4.1.3. Sentezlenmiş Cu Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmaları... | 66 |
| 4.1.4. Sentezlenmiş Co Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmaları... | 71 |
| 4.1.5. Sentezlenmiş Katkısız ve Katkılı ZnO Nano Örneklerine Uygulanan Isıl İşlemin (Tavlama) EPR Çalışmaları | 74 |
| 4.1.6. Sentezlenmiş Katkısız ve Katkılı ZnO Nano Örneklerine Uygulanan UV İşinleme İşleminin EPR Çalışmaları | 82 |
| 4.2. Sentezlenmiş Katkısız ve Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının X Işınları Toz Kırınım Metresi (XRD) Bulguları | 91 |
| 4.2.1. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının XRD Bulguları | 92 |
| 4.2.2. Sentezlenmiş Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının XRD Bulguları | 93 |
| 4.3. Sentezlenmiş Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Bulguları | 100 |
| 4.4. Sentezlenmiş Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM) Bulguları | 103 |
| 4.4.1. Tavlama Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nanoparçacıklarının VSM Bulguları | 103 |
| 4.4.2. Tavlama Katkısız ve %5 katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının VSM Bulguları | 106 |
| 4.5. Sentezlenmiş Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının UV-Vis Spektrofotometre Bulguları | 111 |
| 4.6. Sentezlenmiş Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Bulguları | 116 |
| 5. SONUÇ VE TARTIŞMA | 119 |
| KAYNAKLAR | 131 |
| ÖZGEÇMİŞ | 140 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

β : Bohr Magnetonu ($\beta = 9.27 \cdot 10^{-24}$ J/T)

h: Planck Sabiti ($h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s)

k_{β} : Boltzmann Sabiti ($k_{\beta} = 1.38 \cdot 10^{-16}$ erg/K)

C: Curie Sabiti

H_0 : Dış Manyetik Alan

g: Spektroskopik Yarıлма Çarpanı

J: Toplam Açısal Momentum

L: Yörünge Açısal Momentumu

S: Spin Açısal Momentumu

A: Aşırı İnce Yarıлма Sabiti

I: Çekirdek Spin Operatörü

μ : Manyetik Moment

v: Frekans

λ : Dalga Boyu

d : Atom Düzlemleri Arasındaki Uzaklık

χ : Manyetik Duygunluk

Kısaltmalar

EPR: Elektron Paramanyetik Rezonans

XRD: X-Işını Kırınım Metresi

MD: Mikrodalga

UV: Mor Ötesi

UV-Vis: Mor Ötesi - Görünür Bölge Spektrofotometresi

VSM: Titreşen Örnek Magnetometresi

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskobu

ŞEKİLLER

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Nanometre ölçeği..... | 4 |
| Şekil 2.2. ZnO'in kristal yapıları..... | 8 |
| Şekil 2.3. Akım geçen bir akım halkasının oluşturduğu manyetik dipol moment gösterimi..... | 12 |
| Şekil 2.4. Serbest bir elektronun H_0 dış manyetik alanı içinde (a) spin yörünge ve toplam açıl momentum vektörleri ve (b) bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri..... | 13 |
| Şekil 2.5. Serbest elektronda enerjinin H_0 alanına göre değişimi..... | 17 |
| Şekil 2.6. EPR Spektrumu..... | 18 |
| Şekil 2.7. Malzemelerin manyetik özellikleri..... | 25 |
| Şekil 2.8. Paramanyetik malzemedeki manyetik momentlerin manyetik alana göre yönelimleri..... | 26 |
| Şekil 2.9. Ferromanyetik malzemenin domain yapısı. | 27 |
| Şekil 2.10. Manyetik alan varlığında ferromanyetik malzemedeki manyetik momentlerin davranışı..... | 27 |
| Şekil 2.11. Manyetik histeresis eğrisi..... | 28 |
| Şekil 2.12. Farklı tür malzemeler için $1/\chi$ niceliğinin sıcaklık ile değişimi..... | 29 |
| Şekil 2.13. Tek domaine sahip olan süperparamanyetik malzeme..... | 30 |
| Şekil 2.14. Manyetik malzemeler için mıknatıslanma - manyetik alan grafiği..... | 30 |
| Şekil 2.15. Tanecik büyüklüğüne bağlı koersivite değişimi..... | 31 |
| Şekil 3.1. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi çalışma diyagramı..... | 33 |
| Şekil 3.2. X-ışını kırınımı..... | 34 |
| Şekil 3.3. Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM) blok diyagramı..... | 36 |
| Şekil 3.4. Titreşen örnek magnetometresi (VSM)..... | 36 |
| Şekil 3.5. SEM cihazı..... | 38 |
| Şekil 3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) blok diyagramı..... | 38 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3.7. UV-Vis Spektrofotometresi ve Soğurma Eğrisi | 39 |
| Şekil 3.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) blok diyagramı..... | 40 |
| Şekil 3.9. Nanoparçacık sentezinde yukarıdan-aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımının şematik gösterimi..... | 41 |
| Şekil 3.10. Hidrotermal Yöntem..... | 44 |
| Şekil 3.11. Kimyasal indirgeme yöntemi..... | 47 |
| Şekil 3.12. ZnO nanoparçacıklarının sentezlenmesinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi..... | 48 |
| Şekil 3.13. Hidrosis sentez yöntemi | 50 |
| Şekil 4.1. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacığının EPR spektrumları..... | 53 |
| Şekil 4.2. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı | 55 |
| Şekil 4.3. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı | 56 |
| Şekil 4.4. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş değişik yüzdelerde Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının EPR spektrumları..... | 58 |
| Şekil 4.5. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacığının EPR spektrumları. | 60 |
| Şekil 4.6. Hidrotermal yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacıklarının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılıkları..... | 61 |
| Şekil 4.7. Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı..... | 61 |
| Şekil 4.8. Hidrosis yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı..... | 62 |
| Şekil 4.9. Hidrotermal yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı..... | 62 |
| Şekil 4.10. Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı..... | 63 |
| Şekil 4.11. Hidrosis yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı..... | 63 |
| Şekil 4.12. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacıklarının EPR spektrumlarının manyetik karıştırıcının hızına bağımlılığı..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.13. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacığının EPR spektrumları..... | 67 |
| Şekil 4.14. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı..... | 68 |
| Şekil 4.15. Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı..... | 69 |
| Şekil 4.16. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı..... | 69 |
| Şekil 4.17. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı..... | 70 |
| Şekil 4.18. Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi ile sentezlenmiş %5 ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı..... | 70 |
| Şekil 4.19. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş %5 ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı..... | 71 |
| Şekil 4.20. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nanoparçacığının EPR spektrumları..... | 72 |
| Şekil 4.21. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nano örneklerinin tepeden tepeye sinyal şiddetlerinin I_{pp} ($I_{pp} = I_1 + I_2$) modülasyon genliğine bağımlılığı..... | 73 |
| Şekil 4.22. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nano örneklerinin tepeden tepeye sinyal şiddetlerinin I_{pp} ($I_{pp} = I_1 + I_2$) mikrodalga gücüne bağımlılığı..... | 73 |
| Şekil 4.23. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında kaydedilen EPR spektrumları..... | 78 |
| Şekil 4.24. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş Mn katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında kaydedilen EPR spektrumları..... | 79 |
| Şekil 4.25. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş Cu katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında kaydedilen EPR spektrumları..... | 80 |
| Şekil 4.26. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş Co katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında kaydedilen EPR spektrumları..... | 81 |
| Şekil 4.27. Hidrosis yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nano örneğinin EPR spektrumlarının şiddetinin UV ışınlama zamanına bağımlılığı..... | 85 |
| Şekil 4.28. Hidrosis yöntem ile sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacığının UV ışınlanması sonucu EPR spektrumunda ortayan çıkan I_b rezonans sinyaline ait tepeden tepeye şiddetinin UV ışınlama zamanına bağımlılığı..... | 86 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.29. Hidrosis yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nano örneğinin EPR spektrumunun ikinci kez integrali alınarak bulunan alanının UV ışınlama süresine bağımlılığı..... | 86 |
| Şekil 4.30. % 5 Mn katkılı sentezlenmiş ZnO nano örneklerinin EPR spektrumunun ikinci kez integrali alınarak bulunan alanının UV ışınlama süresine bağımlılığı..... | 87 |
| Şekil 4.31. % 5 Cu katkılı sentezlenmiş ZnO nano örneklerinin EPR spektrumunun ikinci kez integrali alınarak bulunan alanının UV ışınlama süresine bağımlılığı.... | 88 |
| Şekil 4.32. %5 Co katkılı sentezlenmiş ZnO nano örneklerinin EPR spektrumunun ikinci kez integrali alınarak bulunan alanının UV ışınlama süresine bağımlılığı.... | 90 |
| Şekil 4.33. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının X-Işını kırınımı diyagramları..... | 93 |
| Şekil 4.34. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş Mn katkılı ZnO nano parçacıklarının XRD bulguları..... | 94 |
| Şekil 4.35. Sentezlenmiş %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının X-Işını kırınımı diyagramları..... | 95 |
| Şekil 4.36. Sentezlenen %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacıklarının X-Işını kırınımı diyagramları..... | 96 |
| Şekil 4.37. Sentezlenmiş Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının X-Işını kırınımı diyagramları..... | 98 |
| Şekil 4.38. SEM analizi öncesi altınla kaplanan katkısız ve katkılı ZnO örnekleri..... | 100 |
| Şekil 4.39. Tavlanmış katkısız ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri..... | 101 |
| Şekil 4.40. Tavlanmamış ve tavlanmış Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri..... | 101 |
| Şekil 4.41. Tavlanmamış ve tavlanmış Cu katkılı ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri..... | 101 |
| Şekil 4.42. Tavlanmamış ve tavlanmış Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri..... | 102 |
| Şekil 4.43. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının VSM bulguları..... | 104 |
| Şekil 4.45. Sentezlenmiş %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacıklarının VSM Bulguları..... | 104 |
| Şekil 4.46. Sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının VSM Bulguları..... | 106 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.47. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrasındaki VSM bulguları..... | 107 |
| Şekil 4.48. Sentezlenmiş %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrasındaki VSM bulguları..... | 108 |
| Şekil 4.49. Sentezlenmiş %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrasındaki VSM bulguları..... | 109 |
| Şekil 4.50. Sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrasındaki VSM bulguları..... | 110 |
| Şekil 4.51. Sentezlenmiş katkısız ve %5 katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nanoparçacıklarının UV-Vis Bulguları..... | 113 |
| Şekil 4.52. Farklı sentez yöntemleri ve değişik katkılanma türleri kullanılarak sentezlenmiş ZnO nano örnekleri için çizdirilen $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ eğrileri..... | 115 |
| Şekil 4.53. Mn katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi öncesi AFM bulguları..... | 117 |
| Şekil 4.54. Mn katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında AFM bulguları..... | 118 |

ÇİZELGELER

| | |
|--|-----|
| Çizelge 2.1. Kristal sistemleri..... | 7 |
| Çizelge 4.1. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacığının EPR spektral parametreleri..... | 59 |
| Çizelge 4.2. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacığının EPR spektral parametreleri..... | 66 |
| Çizelge 4.3. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nanoparçacığının EPR spektral parametreleri..... | 71 |
| Çizelge 4.4. Katkısız ve katkılı ZnO nano parçacıklarının EPR soğurma alanlarının UV ışınlama süresine bağımlılığı. | 91 |
| Çizelge 4.5. Sentezlenmiş katkılı ve katkısız ZnO nanoparçacıklarının XRD kristal boyut değerleri | 99 |
| Çizelge 4.6. Sentezlenen katkısız ve katkılı ZnO yarıiletken nano örneklerinin kristal bandı için yasak enerji aralıkları..... | 116 |

1.GİRİŞ

Nanoparçacıklar; 1-100 nanometre arası boyutlarda polimer, metal, seramik veya nanokompozit malzemelerdir. Günümüzde tıbbi görüntüleme ve ilaç sanayi, otomotiv, tekstil, arıtma, elektronik, optik, uzay sanayi ve yenilenebilir enerji gibi birçok alanda giderek artan uygulamaları bulunmaktadır. **Nanobilim;** 1-100 nm boyutlarındaki parçacıkların davranışlarının anlaşılması, kontrol edilmesi ve atomsal düzeyde değiştirilerek işlevsel hale getirilmesi bilimi olarak tanımlanır. **Nanoteknoloji** ise, nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacı ile cihazların ve sistemlerin geliştirilmesi işlemidir. Nanoteknoloji, maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme imkanı sağlar ve bu bağlamda işbirliği gerektiren, geniş bir alandaki araştırmaları hedefleyen disiplinlerarası çalışma gerektirir. Yüzyılımızın bilimsel ve endüstriyel devrimi olarak kabul edilen nanoteknoloji; sağlık, gıda, tarım, tekstil, bilişim, iletişim, ulaşım, savunma sanayi, uçak ve uzay teknolojileri gibi birçok alanda ortaya çıkardığı ürünler ile giderek artan bir ivme ile hayatımıza girmeye devam etmektedir.

Nano boyuttaki parçacıkların sentezi ve karakterizasyonu çalışmalarının araştırma konusu olarak artış göstermesinin nedeni, malzemenin büyüklüğünün nanometre ölçütlerine inmesi durumunda, bilinen klasik davranışlarının yerini kuantum davranışlarının alması ve malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde sıradışı değişimler gözlenmesidir. Örneğin, karbon atomlarından oluşan elmas kristali iyi bir yalıtkan olduğu halde, nanometre skalasında bulunan tek boyutlu karbon atom zinciri, altın ve gümüş zincirlerinden bile daha iyi iletim sağlayabilen bir özellik göstermektedir (Cao, 2005). Aynı zamanda dışarıdan sisteme bağlanan yabancı bir atom, yapıdaki konumuna göre çok farklı ve olağanüstü davranışlar sergileyebilmekte, nano boyuttaki malzemenin manyetik ve elektriksel özelliklerini değiştirebilmektedir (Sass, 2007). İyi kalitede bir nano parçacıkta beklenen özellikler; malzemenin uygun bir parçacık büyüklüğü, geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacmine sahip olabilmesidir. Aynı zamanda malzemenin kimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılıklarının da yüksek olması beklenmektedir.

Son yıllarda elektronik sektöründen beklentiler, elektronik aygıtların daha yüksek yoğunluklu veri depolama ve daha kısa zamanda işlem yapabilme kapasiteleri üzerine yoğunlaştığından, araştırmalar geniş yasak enerji aralığına sahip yarıiletkenler üzerine daha fazla yoğunlaşmıştır. Günümüzde elektromanyetik spektrumun mavi ve mor ötesi ışınım bölgelerinde çalışan bu yeni “**optoelektronik teknolojisi**’ ile yapılan aygıt tasarım ve üretimleri gündemdedir. Yarıiletken yapıların elektronik ve optoelektronikte kullanılması için kristal yapıda ve yüksek saflıkta olması gerekmektedir.

Çinko Oksit (ZnO), yapısında çinko (Zn) ve oksijen (O) atomlarını bulunduran, hegzagonal wurtzite kristal yapıya sahip bir yarıiletkendir. Çinko Oksit (ZnO); yüksek iletken, yüksek geçirgen ve 3,36 eV’luk geniş bant aralığına sahip olmasından dolayı saydam iletken oksit malzemeler arasında en çok dikkat çeken malzemelerden biridir (Gençyılmaz ve ark., 2012). Aynı zamanda ZnO yarıiletken bileşiği, yüksek kırılma voltajına ve yüksek ergime sıcaklığına (1975 °C) sahiptir ve optoelektronik teknolojisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu nedenlerle nano boyuttaki ZnO malzemeler, yüksek güç ve frekansta çalışan sıcaklık kontrol devrelerinde, şeffaf olmaları nedeni ile kozmetik endüstrisinde nano güneş kremlerinin bileşiğinde kullanılabilir. Çinko Oksit malzemeler ile iletken geçirgen oksit filmler, ışık yayıcı ve tetikleyici yarıiletken cihazlar, radyasyon detektörleri, düz panel monitörleri, solar hücreler, akıllı ve ısıtılmış pencereler ve antistatik kaplamalar yapılabilmektedir (Nipane ve ark., 2012; Suhaila ve ark., 2012).

Son dönemlere kadar yarıiletken devre elemanlarında, taşıyıcının (elektron veya deşik) yükünden kaynaklı özellikler kullanılırken, taşıyıcı spininin kaynaklı manyetik davranışı kullanılmamaktaydı. Son dönemlerde ise taşıyıcının yükü ve spininin aynı anda kullanımı hedeflenmektedir. Yarıiletken içerisindeki taşıyıcının yükü ve spininin birlikte kullanılabilmesi, tek malzeme ile optik, manyetik ve elektriksel özelliklerin kontrolüne olanak sağlar. Taşıyıcıların spinlerini kontrol etmek için hetero yapılar büyütülebileceği gibi, manyetik olmayan yarıiletkenler içine manyetik birimler de katılabilir (Can, 2011). Bu tip elektronun spinini ve yükünü kullanan malzemeler genel olarak, “**spin transferinden kaynaklı elektronik**”, bir başka deyişle “**spintronik**”

malzemeler olarak adlandırılmaktadır. **ZnO** bir seyreltik manyetik yarıiletken (SMY) olarak tanımlanır ve spintronik teknolojisinde yaygın olarak kullanılması amaçlanır (Pearton ve ark., 2004).

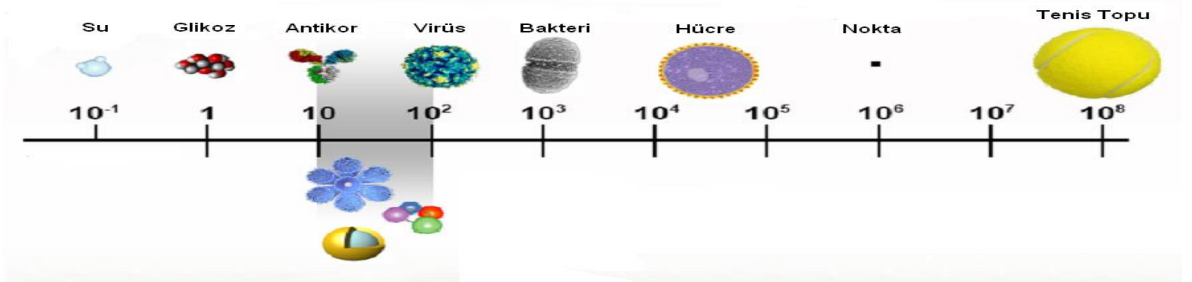
Çinko Oksit (ZnO) kafes boşlukları içine yabancı atomlar girdiğinde, katkı malzeme türü ve sentez yöntemine bağlı olarak genellikle ZnO'nun elektriksel ve manyetik özelliklerinde istenilen artışlar meydana gelir. Seyreltik manyetik yapıya sahip ZnO gibi yarıiletkenlere, Mn, Cu, Co, Ni, Ag, Eu vb. geçiş metal iyonları düşük katkılama oranlarında katkılanabilir, böylece tek bir malzeme içerisinde elektriksel iletim ve manyetik özellikler birleştirilmiş olur (Elilarassi ve Chandrasekaran, 2012). Çinko Oksit (ZnO) ile yapılan elektriksel ve manyetik karakterizasyon çalışmalarında, seyreltik oranlarda ve değişik sentez yöntemleri ile katkılanmış saf metaller kullanılmaktadır (Jayakumar ve ark., 2006; Opel ve ark., 2008; Jayanthi ve Chawla, 2010; Jiang ve ark., 2011; Ma ve Wang, 2011; Sood ve ark., 2011).

ZnO örneği çok yaygın olarak çalışılan bir malzeme olmasına rağmen, hala farklı metallerle katkılama yapılarak elektronik sektörünün ve endüstrinin ihtiyaç duyduğu ZnO esaslı yeni malzemelerin üretilmesine devam edilmektedir. Bu tez çalışmasında, Çinko oksit (ZnO) nano örneklerinin sentez yöntemleri, katkısız ZnO ve ZnO:Mn, ZnO:Cu ve ZnO:Co katkılı nano örneklerinin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Nanoparçacık

1959'da Richard Feynman, *"There is Plenty of Room at the Bottom"* adlı konuşmasında, nano boyutlu malzemeleri işaret etmiş ve malzemenin boyutu küçüldüğünde de yönlendirme ve denetlemenin mümkün olabileceği düşüncesini dile getirmiştir. Feynman'ın başlattığı bu akım, günümüze kadar inanılmaz bir hız ve bilgi birikimi ile devam etmiştir. 20. yüzyılın son çeyreğinde, doğada bulunmayan yeni nano boyuttaki yapılar atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmeye başlanmıştır. Böylece atomsal düzeyde malzemenin tasarlanabildiği yeni moleküllerin oluşturulması mümkün olmuş ve nanoteknoloji gelişmeye başlamıştır. Doğada bulunan değişik yapıların boyutları nanometre skalasında ölçeklendirilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Nanometre ölçeği

Nanoteknolojinin temelini oluşturan nanoparçacıkların, diğer ticari malzemelerle kıyaslandığında bazı üstünlükleri bulunmaktadır. **"Kuantum boyut etkileri"**, **"parçacıkların elektronik yapısının boyut bağımlılığı"**, **"yüzey atomlarının nano boyutta olmayan örneklerden çok farklı özellikleri"** ve **"yüksek yüzey/hacim oranları"** bunlardan bazılarıdır.

Mikro boyuttaki malzemelerde (yığın), atomların küçük bir yüzdesi yüzeyde veya ara yüzeyde bulunmaktadır. Nano skaladaki malzemeleri oluşturan atomların önemli bir bölümü ise yüzeydedir. Malzeme ne kadar küçük olursa,

etkileşme yüzeyi de o denli artar. Bu nedenle, yüzeylerindeki molekül sayısı, kuantum elektromanyetik etkileşimler, yüzey gerilimi vb. özelliklerde artış olmaktadır. Malzemeler yaklaşık 50 nm boyutunun altına indiğinde, yapı içerisinde “kuantumlanmış” özellikler etkin hale gelmekte ve yapının boyutu 10 nm'nin altına indiğinde ise oda sıcaklığında bile bu özellikler fark edilebilmektedir (Roco, 1999). Nanoteknolojiyi önemli kılan bu özellik, makroskopik ölçekten nano ölçeğe geçildiğinde malzemelerde birçok özel ve yeni özelliklerinin ortaya çıkmasının sonucudur (Nozik, 1998; Wu ve ark., 2002; Doğan, 2005 ;Sass, 2007 Xuan, 2010).

Yapı belirli bir boyuta ulaştığında bazı örneklerde beklenmedik optoelektronik ve manyetik özellikler gözlenmekte, parçacık büyüklüğüne bağlı fizyolojik değişimleri olmaktadır. Örnek yapısı küçüldükçe yapı içerisindeki mesafeler azaldığından, herhangi bir işlemin gerçekleşmesi için gerekli olan zaman skalası kısalmakta, bu nedenlerle elektrostatik, manyetik, ışımaya, basınç vb. fiziksel etkilerde artış meydana gelmektedir. Malzemeyi oluşturan parçacıkların atom sayıları 100 mertebesine indiğinde ise, yapının geometrisi ve atom sayısı fiziksel özelliklerin belirlenmesinde çok etkin olmaktadır. Nano boyutlardaki bir parçacığa eklenen her yeni atomun malzemenin fiziksel özelliklerinde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano parçacığın türüne ve geometrisine bağlı olarak değişim gösterir. Nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğramakta, mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Örneğin; çağımızın en önemli yarıiletken malzemesi olarak kabul edilen silisyum telinin çapı nanometreye yaklaşırken, tel iletken bir karakter sergilemektedir.

Nano boyuttaki malzemelerin özellikleri dışarıdan sisteme katılanacak yabancı atomun cinsine ve katkı malzemesinin yapı içindeki konumuna bağlı olarak da çok farklı davranışlar sergileyebilmektedir. Nano boyuttaki yapıya yabancı bir atomun yapışması malzemenin elektronik özelliklerini değiştirmekte, bu katkılama türünün bir geçiş elementi olması durumunda ise katkı malzemesi yapıya manyetik özellikler kazandırabilmektedir.

21. yüzyılın bilimsel ve endüstriyel devrimi olarak kabul edilen nanoteknoloji; sağlık, gıda, tarım, tekstil, bilişim, iletişim, ulaşım, savunma sanayi, uçak ve uzay teknolojileri gibi birçok alanda ortaya çıkardığı ürünler ile giderek artan bir ivme ile hayatımıza girmeye devam etmektedir. Aynı zamanda gelişen disiplinlerarası araştırma ve geliştirme faaliyetleri ile bilim ve teknolojide yeni ufukların açılmasına da olanak sağlamaktadır.

Nano teknoloji ile daha az maliyetle, daha çok üretim sağlamak mümkündür. Nano teknoloji ile kendini oluşturan ve tamir eden sistemler, hızlı çalışan bilgisayarlar, kendini vücuda adapte eden giysiler, ekonomik uzay incelemeleri, tıpta hastalıklı dokuyu bulup yok eden robotlar, moleküler gıda sentezleri ve savaş ekipmanları vb. birçok alanda fonksiyonu artırılmış ürünler üretilmektedir. Bütün bu araştırma ve gelişmeler Fizik, Kimya, Elektronik, Malzeme Bilimi, Uzay ve Sağlık Bilimlerini ortak bir ara kesitte buluşturmuştur.


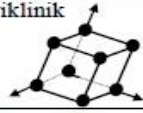
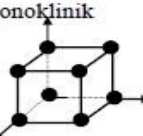
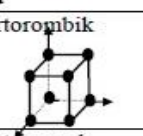
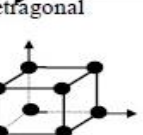
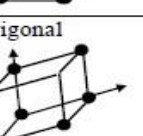
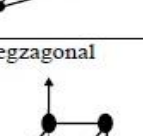
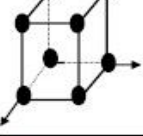
2.2. Çinko Oksit (ZnO) Nanoparçacıkları

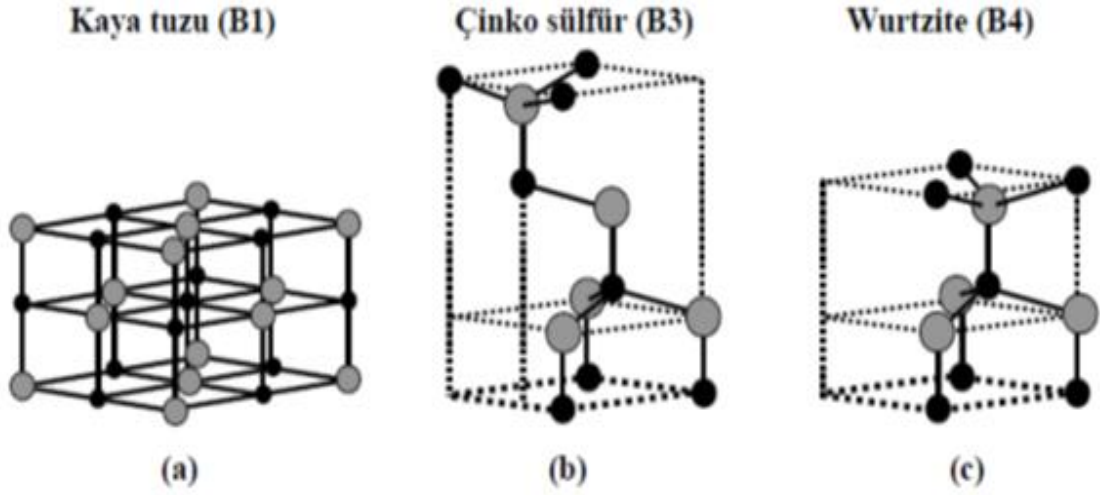
Bir yarıiletkeni metallere ve yalıtkanlardan ayıran en önemli karakteristiklerinden birisi, malzemenin yasak enerji aralığıdır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının (band aralığı) geniş çeşitliliğinin bir sonucu olarak, spektrumun kırmızı altı bölgesinden mor ötesi bölgeye kadar olan geniş bir spektrum aralığındaki dalga boylarında ışık yayan diyot ve lazerlerin yapılabilmesi mümkündür. Geniş bant aralığına sahip yarıiletkenler kısa dalgaboyundaki optoelektronik uygulamalarda çok büyük bir ilgi görmektedirler. Zn, Cd ve Hg, VI. grup elementlerinden olan O, S, Se ve Te elementleriyle on iki tane ikili bileşik (CdS, CdZnS, ZnS, ZnO v.b.) oluştururlar.

Periyodik cetvelde IIB - VIA grubunda bulunan yarıiletkenlerin çoğu, Çizelge 2.1'de verilen kristal sistemlerindeki hegzagonal wurtzite kristal yapısına sahiptirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresi dört atom içerir ve bunların ikisi anyon, diğer ikisi ise katyondur. Bu yarıiletkenler genellikle geniş bant aralığına sahip olan ZnO, CdO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnTe ve CdTe vb yarıiletkenlerdir (Gupta ve ark., 2006; Gür, 2007).

ZnO yarıiletkenleri, direkt geçişli 3,36 eV (oda sıcaklığında) değerinde geniş band aralığına sahip, görünür bölgede optik geçirgen, oldukça yüksek kırıcılık indeksi olan ve piezoelektrik sabiti yüksek malzemelerdir (Özgür, 2005). ZnO tarafından paylaşılan kristal yapılar, Şekil 2.2'de gösterilen kaya tuzu (B1), çinko sülfür (B3) ve wurtzite (B4) yapıları olarak sınıflandırılabilir. Periyodik cetveldeki IIB-VIA grubunda bulunan diğer yarıiletkenlerde de olduğu gibi, wurtzite ZnO dış hidrostatik basınç altında kaya tuzuna (NaCl) dönüşebilmektedir (Özgür ve ark., 2005; Kuzucu, 2007). Bu tez çalışmasında incelenen örnekler sadece wurtzite yapıdadır (Şekil 2.2.c).

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri

| Kristal Sistemi | Kristal sınıfı |  Özelliği | Yer sayıları | | | | | | | |
|---|--|---|--------------------|---|---|---|---|----------------------------------|----|----|
| | | | Rastgele yönelimde | Eksen boylarında [100] [001] [110] [111] | | | | Düzlemlerde (100) (001) (111) | | |
|  Triklinik | 1 1 | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
|  Monoklinik | 2 m 2/m | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\neq \beta$ | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
|  Ortorombik | 222 mm2 2/m2/m2/m | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 4 | 1 | 1 | 2 | 4 | 2 | 2 | 4 |
|  Tetragonal | 4 $\bar{4}$ 4/m 422 | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 4 | 2 | 1 | 2 | 4 | 4 | 2 | 4 |
| | 4mm $\bar{4}2m$ 4/m2/m2/m | " | 8 | 2 | 1 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 |
|  Trigonal | 3 $\bar{3}$ | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ | 3 | 3 | 1 | - | - | 3 | 3 | - |
| | 32 3m $\bar{3}2/m$ | $\neq 90^\circ$ " | 6 | 3 | 1 | - | - | 6 | 6 | - |
|  Hegzagonal | 6 $\bar{6}$ 6m | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ | 6 | 3 | 1 | - | - | 6 | 3 | - |
| | 622 6mm $\bar{6}m2$ 6/m2/m2/m | " | 12 | 3 | 1 | - | - | 6 | 6 | - |
|  Kübik | 23 2/m $\bar{3}$ | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ | 12 | 3 | 3 | 6 | 4 | 6 | 6 | 12 |
| | 432 $\bar{4}3m$ 4/m $\bar{3}2/m$ | " | 24 | 3 | 3 | 6 | 4 | 12 | 12 | 12 |



Şekil 2.2. ZnO'in kristal yapıları. **a)** kübik kaya tuzu (B1), **b)** Çinko Sülfür (ZnS) (B3), **c)** Hegzagonal wurtzite (B4). Gri küreler Zn atomlarını, siyah küreler ise O atomlarını göstermektedir.

Çinko Oksit (ZnO), metal oksit yapı olarak tanımlanır ve kristal yapısında çinko (Zn) ve oksijen (O) atomları bulunduran hegzagonal wurtzite kristal yapıda bir yarıiletkenidir. Çinko Oksit inorganik, beyaz renkli ve suda çözülmeyen bir bileşiktir. Tetrahedral bağlanma durumu sp^3 kovalent bağlanmasına örnektir ve ~% 62 oranında yüksek iyonik karakter göstermektedir. Bu değer ZnO bağ yapısının çok kuvvetli olduğunu ve bu malzemenin yüksek güç elektroniği uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir. Hegzagonal wurtzite yapıdaki ZnO, geniş direkt yasak enerji aralığına (3,36 eV) sahiptir ve örgü parametreleri $a=0.325$ nm ve $c=0.521$ nm olan sıkı paket yapıdadır (Çizelge 2.1). Şekil 2.2'de ZnO'nun birim hücrelerinin şematik gösterimi ve yanında birim hücre ve komşu birim hücrelerdeki atomların diziliminin şematiği görülmektedir. Şekil 2.2'deki küçük küreler O^{-2} atomlarını, büyük küreler ise Zn^{+2} atomlarını temsil etmektedir (Özgür ve ark., 2005; Gupta, 2006; Hu ve Chen, 2008).

Hacimsel ZnO için geçerli olan bu özellikler, parçacık boyut ve şekillerindeki değişim ile beraber farklılıklar göstermektedir. Bu özellik "**Kuantum Boyut Etkisi**" olarak adlandırılır. Örneğin, hacimsel ZnO için sabit olan band boşluğu (3,36 eV), tek boyutlu (1D) taneler için boyuta bağlı değişim göstermektedir (Özer, 2006).

ZnO yeni keşfedilen bir malzeme olmamasına rağmen ilgili özelliklerinden dolayı son on yılda sıklıkla çalışılan bir araştırma konusu olmuştur (Hutson, 1957; Chen ve ark., 2004; Gubin ve ark., 2005; Cong ve ark., 2006; Ping ve ark., 2006; Gür, 2007).

ZnO malzemelerin toz, külçe, ince film vb. formlarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bunun nedeni, ZnO'nun 3,36 eV geniş yasak enerji aralığına sahip olması ve diğer yarıiletkenlerden farklı olarak yaklaşık üç kat büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olmasıdır (Liang and Yoffe, 1968). Bu enerji oda sıcaklığındaki termal enerjiden (25 meV) çok daha büyüktür ve bu nedenle ZnO örneğinden yüksek sıcaklıklarda eksitona dayalı verimli ışımalar elde edilebilmektedir (Nohavica ve Gladkov, 2010). Bu durum, ZnO ile üretilecek bir UV ve mavi bölgede çalışan optoelektronik aygıtın (lazer, lazer diyot, LED) oda sıcaklığı ve daha yüksek sıcaklıklarda soğutmaya ihtiyaç duymadan çalışması anlamına gelmektedir.

Bu sıralanan özelliklerinin yanı sıra, ZnO'in parçacık radyasyonuna bilinen en dayanıklı malzeme olması da önemli bir üstünlük olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, ZnO nanoparçacıklarının optik ve elektronik özellikleri, UV emisyonu kullanılarak istenildiği gibi ayarlanabilmektedir (Aneesh ve ark., 2007; Ma ve Wang, 2011). Literatür, ZnO nano örneğinin bilinen tüm nano ölçekli yapılar arasında en zengin konfigürasyona sahip olan malzemelerden birisi olduğunu söyler (Ping ve ark.,2006).

ZnO hem yarıiletken hem de piezoelektrik özellik gösteren tek yarıiletken olarak da tanımlanır (Thota ve ark., 2006). ZnO malzemesi piezoelektrik bir malzemedir ve görünür bölgede geçirendir. Piezoelektrik özellik gösteren bu yarıiletken malzemenin optoelektronik alanında, piezoelektrik alan algılayıcılarında vb. kullanılması mümkündür (Gao ve Wanga, 2005).

2. 2. 1. ZnO Nanoparçacıklarının Katkılanması

Spin ve elektronik sözcüklerinin bileşiminden türetilen “**spintronik teknoloji**”, elektronların tıpkı kütlesi ve elektrik yükü gibi temel bir fiziksel niteliği olan spinlerinin de önem kazandığı, hatta belirleyici olduğu fiziksel etkiler, olaylar ve malzemelerle geliştirilmekte olan yeni bir teknolojiyi tanımlar. Spin elektronığında en önemli konulardan biri metal ve yarıiletkenlerde spin taşınımı ve spin kutuplu akımların oluşturulması ve ölçümüdür.

Seyreltik Manyetik Yarıiletkenler (SMY) ise, geçiş metalleri ile katkılandığında, bazı ilgi çekici manyetik özellikler göstermekte ve bu özellikleri ile spintronik alanında uygulamaları bulunmaktadır (Schneider ve ark., 2009; Ahmed ve ark., 2012). Günümüzde seyreltik manyetik yarıiletkenlerin oksitleri spintronik aygıtların uygulamalarında kullanılmak üzere çok yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu malzemeler arasında **ZnO**, TiO_2 , CeO_2 , SnO_2 vb. malzemeler bulunmaktadır (Elilarassi ve Chandrasekaran, 2012). Yasak enerji aralığı 1,8 - 4 eV olan bu bileşikler kızılötesi dedektörlerde, güneş pillerinde, lazer yapımında, çeşitli diyotlar vb. birçok alanda kullanılmaktadırlar. Seyreltik manyetik yarıiletkenler yapısına sahip yarıiletkenlerde, Mn, Cu, Co, Ni, Ag, Eu vb. geçiş metal iyonları yapıya seyreltik miktarda katkılanır, böylece tek bir malzeme içerisinde elektriksel iletim ve manyetik özellikler birleştirilmiş olur (Han ve ark., 2001; Hu ve Gong, 2008; Elilarassi ve Chandrasekaran, 2012). ZnO nanoparçacıklarının bir başka önemli özelliği ise; elektriksel iletim konusunda sıralanan üstün özelliklerinin yanısıra, oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda ferromanyetik özellik göstermeleridir. ZnO malzemesinin bu özelliği teorik çalışmalar ve deneysel bulgularla gösterilmiştir (Ahmed ve ark., 2012; Elilarassi ve Chandrasekaran, 2012).

ZnO'nun kafes boşlukları içine yabancı atomlar girdiğinde, katkı malzemesi ile uyumlu olacak şekilde ZnO'nun elektriksel ve manyetik özelliklerinde artışlar gözlenir. Çinko oksit (ZnO) kullanılarak yapılan elektriksel ve manyetik karakterizasyon çalışmalarında, genellikle ZnO saf metaller ile düşük oranlarda ve özel yöntemlerle katkılandırılarak kullanılır. Hiçbir katkılama yapmadan yüksek taşıyıcı yoğunluklu n-tipi ZnO kolayca elde edilebilir çünkü ZnO kristal

yapısındaki oksijen ve çinko fazlalığı n-tipi iletkenlik gösterir. ZnO'in p tipi üretimi ise, optoelektronik oksijen boşlukları, çinko arayer atomları ve yapıdaki doğal kusurlar nedeni ile zordur (Kumar ve ark., 2008). Ancak kabul edilebilir elektriksel ve optiksel özellikler için, kalıcı ve tekrarlanabilir p-tipi ZnO üretilmesi önemsenmektedir (Yang, 2010).

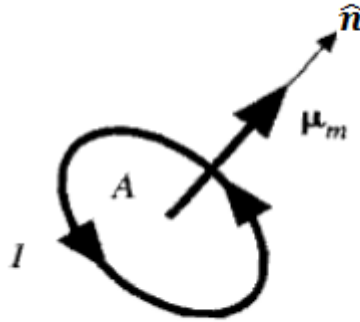
Çinko oksit nano malzemeleri sahip oldukları piezoelektrik, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı, elektro-optik uygulamalarında ışık yayan lazer diyotlar ve ışık yayan diyotlarda umut veren bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Bu amaçla ZnO yarıiletken malzemeler; nanoteller, sterilizasyon, dokunmatik sensörler, aydınlatma vb. kullanım alanlarında tercih edilirler. Ayrıca, elektronik sanayide, kauçuk imalatında, beton sanayide, ilaç ve kozmetik sektörlerinde, sigara filtrelerinde, katkı gıdalarında, pigment elde edilmesinde, kaplamalarda, korozyonu önlemede, nano sensör amaçlı olarak birçok alanlarda kullanılmaktadır (Morris., 1976; Hower ve ark., 1979; Saito ve ark., 1985; Jeon ve ark., 1996; Behera, 2004; Gao ve Wanga, 2005; Pearton ve ark., 2005; Liu ve Wanga, 2008; Rani ve ark., 2008; Yang, 2010). ZnO'nun antibakteriyel bir materyal olarak araştırılması ise 1950'lerin başlarında başlamıştır. Son zamanlarda birçok araştırmacı metal oksitlerin antibakteriyel aktiviteleri üzerinde çalışmalar yapmaktadır (Sawai, 2003; Jones ve ark., 2007; Zhang ve ark., 2008).

2.3. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi

Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR) veya **Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR)** kuvvetli bir manyetik alan içindeki çiftlenmemiş bir elektronun mikrodalga ışını soğurması esasına dayanır. Modern atom teorisinin temel postülatlarından birisi de elektronun ve atom çekirdeklerinin spin özellikleridir. Paramanyetik bir örnekte spin yönelimi, atom bir manyetik alanın etkisinde değilse, rastgeledir. Kuvvetli bir manyetik alan etkisinde ise spin ekseninin alabileceği yönelme doğrultuları kesiklidir. Çünkü spin hareketi yapan bir tanecik, küçük bir mıknatıs gibi davranır ve kuvvetli manyetik alandan etkilenir. Bu alanla etkileşmesi neticesinde alana paralel veya antiparalel olarak yönelebilir.

Malzemelerin manyetik özellikleri, sahip oldukları manyetik dipol momentlerine bağlıdır. A alanına sahip bir akım ilmeğinden geçen akım, Şekil 2.3' de görüldüğü gibi, ilmek düzlemine dik μ_m manyetik dipol momentini oluşturur. μ_m manyetik dipol momentini bağıntı (2.1) ile verilir.

$$\mu_m = I.A.\hat{n} \quad (2.1)$$



Şekil 2.3. Akım geçen bir akım halkasının oluşturduğu manyetik dipol moment gösterimi

Bir akım ilmeği gibi bir atomun yörüngesinde dönen elektron da “yörünge manyetik dipol momentini” olarak adlandırılan μ_{orb} manyetik dipol momentine sahiptir. Elektron, iç yapısından kaynaklı **S** spin açısal momentumuna (Bağıntı 2.2) da sahiptir.

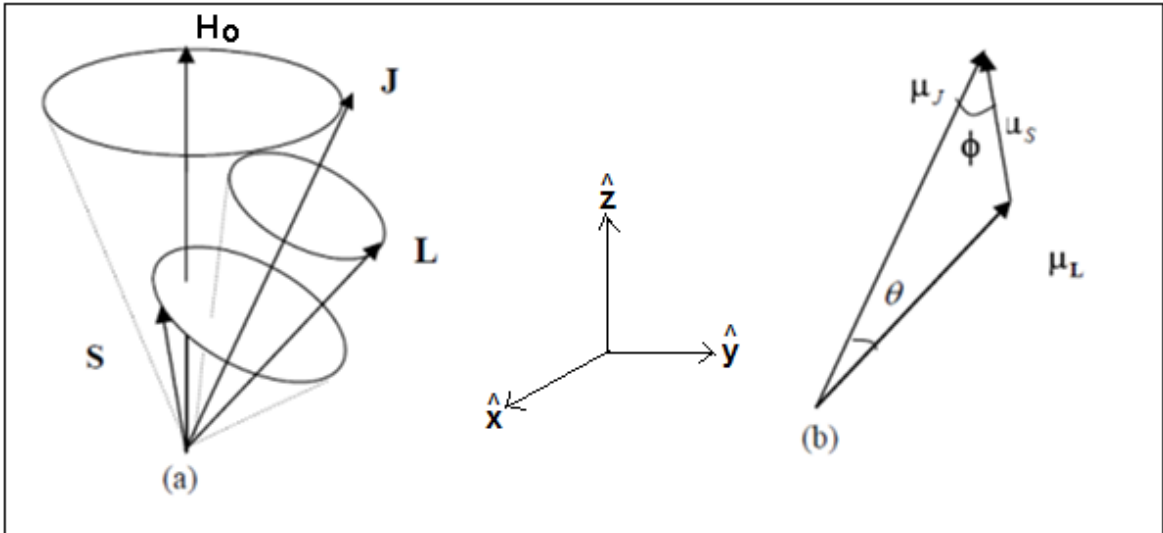
$$\mu_{\text{spin}} = \frac{-e}{m_e} \mathbf{S} \quad (2.2)$$

Elektronun toplam manyetik dipol momenti bağıntı (2.3)'de verilmiştir.

$$\mu_j = \mu_{\text{orb}} + \mu_{\text{spin}} \quad (2.3)$$

S orbitalindeki bir atomda yörünge açısai dipol momenti yoktur, elektron sadece spininden kaynaklı manyetik dipol momente sahiptir. Böyle bir atomda toplam manyetik dipol moment ifadesi bağıntı (2.4) ile verilir.

$$\mu_j = \mu_{\text{spin}} \quad (2.4)$$



Şekil 2.4. Serbest bir elektronun H_0 dış manyetik alanı içinde **(a)** spin yörünge ve toplam açısai momentum vektörleri ve **(b)** bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri.

Şekil 2.4' de görüldüğü gibi z yönünde manyetik alanın varlığında, elektronun spin kuantum sayısı $m_s = \pm \frac{1}{2}$ gibi iki değerlikli olduğundan manyetik dipol moment tamamiyle z yönüne yönelmeyecektir. $S_z = -\frac{1}{2}$ için oluşan manyetik dipol momentin büyüklüğü ise bağıntı (2.5)' de verilmiştir.

$$\beta = \frac{-eS_z}{m_e} = -e(m_s \hbar) = \frac{-e\hbar}{2m_e} \quad (2.5)$$

Bağıntıda geçen β Bohr magnetonu olarak adlandırılır ve değeri $9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ dir. Tek bir elektronun spini, manyetik alan yönünde yönelen Bohr magnetonuna sahiptir.

Her birim hacimdeki manyetik dipol momentin toplamı "**mıknatıslanma (M)**" olarak adlandırılır ve malzeme içerisinde indüklenen manyetik alan "**manyetik indüksiyon (B)**" olarak belirtilir. Malzeme içindeki manyetik alan, uygulanan dış manyetik alan H_0 ve malzemenin M mıknatıslanmasından gelen katkıların toplamına eşittir. μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği olmak üzere, mıknatıslanma ile manyetik indüksiyon arasındaki ilişki bağıntı (2.6) ile verilmiştir.

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}_0 + \mu_0 \mathbf{M} \quad (2.6)$$

Manyetik geçirgenlik katsayısı (μ), bir malzemenin uygulanan manyetik alana karşı verdiği tepki ya da manyetik alanın malzeme içerisine ne kadar nüfuz ettiğinin bir ölçüsü olarak tanımlanır ve manyetik alan ile indüklenen alan arasında belirli orantıya sahiptir (Bağıntı 2.7).

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.7)$$

Manyetik geçirgenlik katsayısını, Bağıntı (2.8)'de gösterildiği gibi, boşluğun manyetik geçirgenlik katsayısı ve malzemenin bağıl geçirgenlik katsayısı cinsinden de belirlemek mümkündür.

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad (2.8)$$

Mıknatıslanma ile uygulanan dış manyetik alan arasındaki ilişki, "**manyetik duygunluk (χ)**" şeklinde tanımlanır. Manyetik duygunluk, dışarıdan uygulanan manyetik alanın örnekte neden olduğu manyetik moment değişimini veya uygulanan manyetik alan şiddeti başına örnekteki mıknatıslanma yeteneğini gösterir (Bağıntı 2.9).

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.9)$$

Dış manyetik alanın, manyetik alan şiddeti bağıntı (2.10)'da verilmiştir.

$$\mathbf{H}_0 = \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.10)$$

Bağıntı (2.6)'da \mathbf{H}_0 ve \mathbf{M} yerine, bağıntı (2.9) ve bağıntı (2.10)'da verilen eşitlikler yerleştirilirse (2.11) bağıntısı elde edilir.

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} \quad (2.11)$$

Her malzeme için farklı olan manyetik geçirgenliğin (μ), boşluğun manyetik geçirgenliğine (μ_0) oranı; o malzeme için bağıl manyetik geçirgenlik (μ_r) değerini verir (Bağıntı 2.12).

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (2.12)$$

Malzemeler, bağıl manyetik geçirgenliklerine ve bir dış manyetik alan içerisindeki davranışlarına bakılarak da sınıflandırılabilirler. χ değeri sıfırdan küçük ve μ_r değeri birden küçük ve bire yakın olan malzemeler “**diamanyetik**”, χ değeri sıfırdan büyük ve μ_r değeri birden büyük ve bire yakın olan malzemeler “**paramanyetik**”, χ değeri sıfırdan çok büyük ve μ_r değeri birden çok büyük olan malzemeler ise “**ferromanyetik**” malzemeler olarak isimlendirilirler.

Bir malzemenin EPR tekniği ile incelenmesinde, malzemenin yapısındaki atom ya da molekülde bulunan eşlenmemiş elektronun varlığı ve eşlenmemiş elektronun manyetik dipol momentinin yön değiştirmesi esas alınır. Paramanyetik madde, manyetik alanın yokluğunda rastgele yönelen spinler, manyetik alan varlığında alana paralel ve antiparalel olarak yönelirler. Sistemin almış olduğu bu iki durum, farklı iki enerji değerine karşılık gelir. Bu iki enerji değerinin farkına eşit bir mikrodalga enerjisi sisteme verildiğinde, EPR tekniği ile spin durumları arasındaki geçişleri gözlemek mümkündür.

Spin geçişlerine etki eden kaynak, sadece dışarıdan uygulanan manyetik alan değildir. Paramanyetik merkezde meydana gelen yerel manyetik alanlar da sistemin spin geçişlerini etkilemektedir. Bu yerel manyetik alanı oluşturan

kaynaklar, paramanyetik iyonun etkileştiği ve spini sıfırdan farklı olan çekirdekler ve elektronun yörüngesi yakınında bulunan diğer paramanyetik merkezlerdir. Bu durumda EPR paramanyetik iyonun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında ayrıntılı bilgiler verir.

Spin kuantum sayısı $s = \frac{1}{2}$ olan bir serbest elektronu, H_0 büyüklüğünde bir dış manyetik alan içine yerleştirelim. Elektronun μ_e manyetik dipol momenti ile H_0 alanı arasındaki açı θ ise, H_0 manyetik alanı ile μ_e manyetik dipol momenti arasındaki etkileşme, bağıntı (2.13) ile verilen enerji Hamiltonyeni ile belirlenir.

$$\mathcal{H} = -\mu_e \cdot H_0 = -\mu_e H_0 \cos\theta \quad (2.13)$$

$$\mu_z = \mu_e \cos\theta = -g_e \beta S_z \quad (2.14)$$

Bağıntı 2.14'de verilen ifade, bağıntı 2.13' de yerleştirildiğinde, (2.15) bağıntısına ulaşılır.

$$\mathcal{H} = g_e \beta H_0 S_z \quad (2.15)$$

Bu bağıntıda geçen S_z , S spin operatörünün z kuantumlanma doğrultusundaki bileşenidir ve $\pm \frac{1}{2}$ değerlerini alır. β , Bohr magnetonu ve g_e ise serbest elektron için Lande çarpanı (spektroskopik yarıлма çarpanı) dır. Serbest e^- için g değeri 2,0023 'dür.

Bağıntı (2.15)'de $g_e \beta H_0$ skaler bir sayı olduğu için S_z 'nin özfonksiyonları $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ aynı zamanda Hamiltonyenin de özfonksiyonlarıdır. Buna göre bağıntı (2.15)'deki enerji Hamiltoniyenine karşı gelen enerji özdeğerleri (2.16a) ve (2.16b) bağıntıları ile verilir.

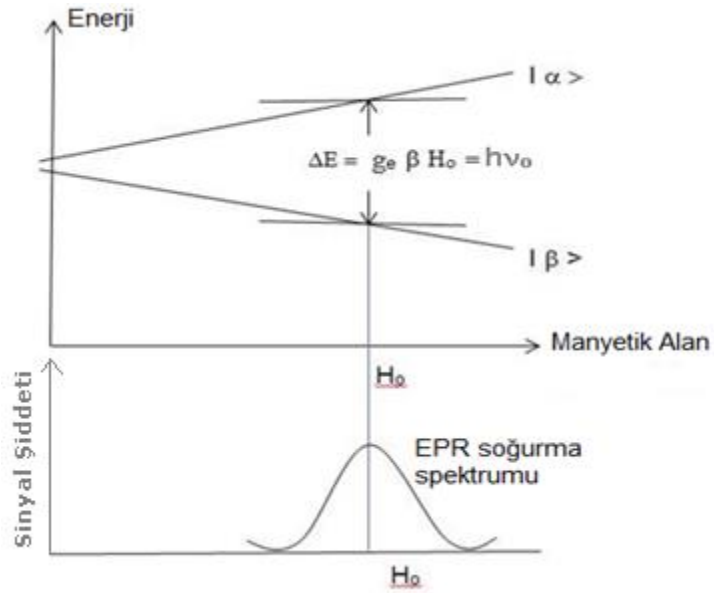
$$E_\alpha = \frac{1}{2} g_e \beta H_0 \quad (2.16.a.)$$

$$E_\beta = -\frac{1}{2} g_e \beta H_0 \quad (2.16.b)$$

Bu enerji düzeyleri Elektron-Zeeman enerji seviyeleridir. EPR geçişleri bu iki enerji düzeyi arasındaki farka eşit bir elektromanyetik ışımının soğurulması ile meydana gelir. İki seviye arasındaki enerji farkı elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine düşer.

$$\Delta E = h\nu_0 = g_e \beta H_0 \quad (2.17)$$

Bu enerji değerlerinin, manyetik alanın fonksiyonu olarak değişimi Şekil 2.5'de görülmektedir.



Şekil 2.5. Serbest elektronda enerjinin H_0 alanına göre değişimi

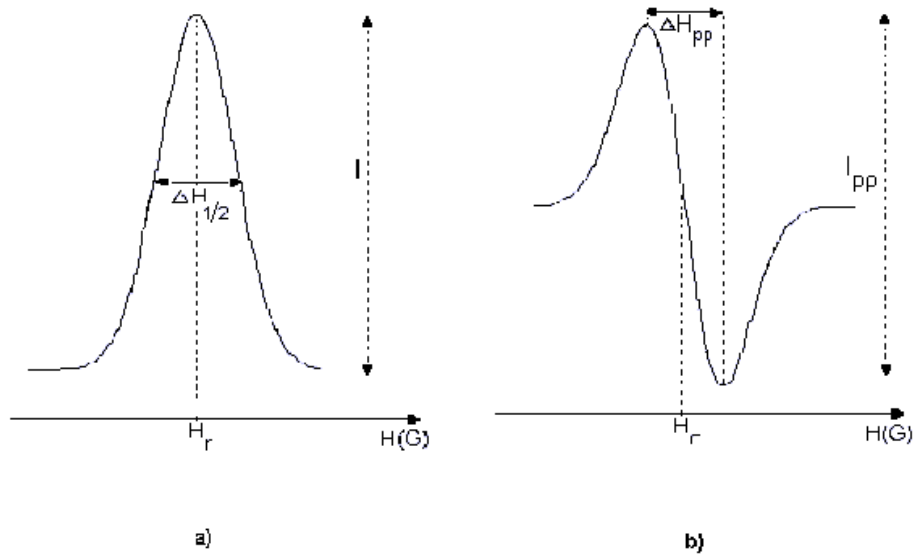
Mikrodalga (MD) enerjisi rezonans koşulunu sağlayacak şekilde seçilirse,

$$h\nu_0 = g_e \beta H_0 \quad (\text{Rezonans Koşulu}) \quad (2.18)$$

(2.18)'de verilen bağıntı geçerli olur, manyetik alanın H_0 değerinde net bir enerji soğurması gerçekleşir ve böylece EPR soğurma spektrumu gözlenir. Bu spektrum için seçim kuralı bağıntı (2.19) ile verilmektedir.

$$\Delta m_s = \pm 1 \quad (2.19)$$

Serbest bir elektron alan taramalı bir EPR spektrometresinde incelendiği zaman, bağıntı 2.19'un gereği olarak, bağıntı 2.18 ile verilen H_0 değerinde tek çizgili bir EPR spektrumu gözlenir (Apaydın, 1991). EPR soğurma spektrumu (Şekil 2.6.a), hassasiyeti ve çözünürlüğü artırmak amacıyla, çoğunlukla birinci türev eğrisi şeklinde (Şekil 2.6.b) çizdirilir. Şekil 2.6.'de görülen H_r incelenen örneğin rezonans alan değerini, $\Delta H_{1/2}$ şiddetin yarı yüksekliğindeki yarı genişliğini, ΔH_{pp} tepeden-tepeye çizgi genişliğini, I ise EPR sinyal şiddetini göstermektedir. Soğurma eğrisinin altında kalan alan veya çizgi genişliğinin sabit olması durumunda birinci türev eğrisinin tepeden tepeye yüksekliği, örneğin sahip olduğu manyetik birimlerin sayısı ile orantılıdır.



Şekil 2.6. EPR Spektrumu. **a)** Soğurma Eğrisi, **b)** Soğurma eğrisinin birinci türev eğrisi.

2.3.1. g Spektroskopik Yarıılma Çarpanı

Rezonans koşulu (bağıntı 2.18), bir serbest elektronun manyetik momenti kullanılarak türetilmiştir. Eğer bir manyetik sistemde her çiftlenimsiz elektrona karşı gelen manyetik momentin büyüklüğü aynı ise, alan taramalı bir spektrometrede gözlenecek rezonans sinyallerinin tümünün aynı rezonans alanında çıkması beklenir (bağıntı 2.20).

$$H_r = h\nu_r / (g_e\beta) \quad (2.20)$$

Atomun serbest olduğunu düşünürsek, atomun içinde bulunduğu molekül sel ya da kristal yapı tarafından oluşturulan dış manyetik alanlardan etkilenmemesi gerektiği sonucuna varırız. Böyle bir atomda spin açıs al momentumu ile yörünge açıs al momentumu, toplam açıs al momentum oluşturmak üzere değişik biçimde bağlaşırlar. Bu durumda toplam açıs al momentum bağıntısı (2.21) ile verilecektir.

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.21)$$

Bağıntıda geçen \mathbf{L} toplam yörünge açıs al momentumu, \mathbf{S} ise toplam spin açıs al momentumunu göstermektedir. \mathbf{J} değeri $|\mathbf{L} + \mathbf{S}|$ ve $|\mathbf{L} - \mathbf{S}|$ aralığındaki bütün değerleri alır ve buna göre g değeri ya da Lande g faktörü bağıntısı (2.22) ile belirlenir (Apaydın,1991).

$$g = 1 + \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad (2.22)$$

Gerçek kimyasal sistemlerde ise eşlenmemiş elektron en az bir atom ile etkileşim içindedir. Bunun sonucu olarak, yapıya uygulanan manyetik alanın değişimine göre g değeri serbest elektron değerinden farklı bir değer alabilir. g değerinin yönelimle değişmesi “**anizotrop (yöne bağlı)**” olması anlamına gelir. g değerinin yönelime bağımlılığı üç farklı türde sınıflandırılabilir; Bunlar; **izotropik, eksensel ve rombik** g değerlerini içerir.

Spektroskopik yarıma çarpanlarının eşit olması $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ durumunda paramanyetik merkez **izotropiktir** (yönden bağımsız). d geçiş metal bileşikleri sadece kusursuz kübik, oktahedral veya tetrahedral yapılarda izotropik değerlere sahip olabilirler ve bu az rastlanan bir durumdur. d geçiş metal bileşikleri için izotropik spektrum, deney sıvı ortamda yapıldığında elde edilir. Burada esas olan anizotropik molekülde deneysel ölçüm zamanından çok daha kısa sürelerde hızlı dönmelerin olmasıdır. Böylece herhangi bir andaki anizotropuluğun ortalaması alınmış olur. Bu gerçekteştiğinde, bağıntısı (2.23)' de verilen g değeri elde edilir.

$$g = \frac{1}{3} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad (2.23)$$

İzotropik sistemin EPR spektrumuna en muhtemel etkisi serbest elektronla karşılaştırıldığında g değerindeki değişmedir. $g > 2.0023$ ve $g < 2.0023$ değerleri için rezonans konumları sırasıyla daha düşük ve daha yüksek alanlarda gerçekleşir. Belirli moleküler geometriye sahip **izotropik** sistemlerin ise, aksenel simetrik g değerlerine sahip olmaları beklenir. Genelde $g_{||}$ ($= g_{zz}$) (g_{paralel}) seçilirken, diğer ana g değeri g_{\perp} ($= g_{xx} = g_{yy}$) (g_{dik}) olarak gösterilir.

$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ değerlerine sahip paramanyetik merkezler **rombik** simetri özelliği gösterirler. Manyetik alanın, xyz ana eksen takımına sahip bir kristal üzerine herhangi bir doğrultuda uygulanması durumunda g sabiti;

$$g = [g_z^2 \cos^2(\theta) + g_x^2 \sin^2(\theta) \cos^2(\phi) + g_y^2 \sin^2(\theta) \sin^2(\phi)]^{1/2} \quad (2.24)$$

bağıntı (2.24) ile verilir (Ikeya, 1993). Bu bağıntıda geçen θ manyetik alan ile z eksenini arasındaki açı, ϕ ise manyetik alanın xy düzlemindeki izdüşümü ile x eksenini arasındaki açıyı temsil etmektedir.

Aynı ifade aksenel simetri durumunda, $g_z = g_{||}$ ve $g_x = g_y = g_{\perp}$ olmak üzere, g ifadesi (2.25) bağıntısı ile verilir.

$$g = [g_{||}^2 \cos^2(\theta) + g_{\perp}^2 \sin^2(\theta)]^{1/2} \quad (2.25)$$

Bu ifadelerden de görüldüğü gibi rezonansın gözlemlendiği manyetik alan değeri, örnek üzerine uygulanan manyetik alanın kristal eksenler ile yaptığı açılara bağlıdır. Bu durumda, manyetik alanın simetri eksenine dik ve paralel olarak uygulandığı durumlarda rezonansın gözlemlendiği manyetik alan değerleri sırası ile bağıntı (2.26.a) ve bağıntı (2.26.b) ifadeleri ile verilirler.

$$H_{\perp} = h\nu/g_{\perp}\beta \quad (2.26.a)$$

$$H_{||} = h\nu/g_{||}\beta \quad (2.26.b)$$

2.3.2. Aşırı İnce Yapı Yarılması

Bir paramanyetik merkez ya da radikaldeki eşlenmemiş bir elektron uygulanan manyetik alanla etkileştiğinde, EPR spektrumunda tek bir spektrum çizgisinin gözlenmesi beklenir. Bu spektrum, yapının sadece g değeri hakkında bilgi verir. Spektrumda birden fazla çizgi varsa, bu durum, yapıda farklı etkileşmelerin de olduğunu göstermektedir. Böyle bir durumda en muhtemel etkileşme, “**aşırı ince yapı etkileşmesi**” dir.

Spin sisteminin çevresi, örneğin fiziksel durumundan bağımsız olarak, **örgü** diye adlandırılır. Elektron paramanyetik rezonansına neden olan bir paramanyetik iyon ya da bir serbest radikal, bir molekül sel yapı ya da bir kristal örgü içinde bulunur. Eğer çiftlenimsiz elektronun yakınındaki çekirdeğin spin kuantum sayısı sıfırdan farklı ise, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasında bir etkileşim doğar. Bu etkileşmeden dolayı enerji düzeylerinde yarılmalar gerçekleşir. Bu yarılmalara **aşırı ince yapı yarılmaları** denir.

Aşırı ince yapı etkileşmesi, **yönsemez** ve **yönser** olmak üzere iki grupta incelenir. Gerçekte aşırı ince yapı sabiti, bu iki tür katkının bir toplamıdır ve (2.27) bağıntısı ile verilir.

$$A = A_S + A_P [3\cos^2(\theta) - 1] \quad (2.27)$$

Bağıntıda geçen A_S ve A_P sırasıyla yönsemez ve yönser aşırı ince yapı sabitleri olarak tanımlanır, θ ise çiftlenimsiz elektronun üzerinde konumlandığı p orbitali ile uygulanan manyetik alan arasındaki açıyı vermektedir. Manyetik alanın p orbitaline paralel olduğu ($\theta = 0$) ve dik olduğu durumlarda ($\theta = 90$) aşırı ince yapı sabiti sırası ile bağıntı (2.28) ve bağıntı (2.29) ile verilir.

$$A_{\parallel} = A_S + 2A_P \quad (2.28)$$

$$A_{\perp} = A_S - A_P \quad (2.29)$$

Bu bağıntılardan da görüldüğü gibi, dış manyetik alanın yönelimine bağlı olarak aşırı ince yapı sabiti, $A_S - A_P$ ile $A_S + 2A_P$ arasında değişir (Apaydın, 1991).

Yönsemez aşırı ince yapı etkileşmesi, '**Fermi Değme Etkileşmesi**' olarak da isimlendirilir ve elektron bulutunun manyetik momenti $\mu_n = g_n \beta_n I$ olan bir çekirdekte bulunma olasılığının bir ölçüsüdür. Bu bağıntıda geçen g_n , β_n ve I sırası ile, çekirdeğin spektroskopik yarıma çarpanı, çekirdek için Bohr magnetonu ve çekirdeğin spin açısal momentumudur. Yönsemez aşırı ince yapı etkileşmesini temsil eden enerji Hamiltoniyeni bağıntı (2.30) ile verilir. Bağıntıda geçen $|\psi(0)|^2$, elektronun çekirdekte bulunma olasılığını vermektedir.

$$\mathcal{H} = (8\pi/3) |\psi(0)|^2 g \beta g_n \beta_n S.I \quad (2.30)$$

Yönser aşırı ince yapı etkileşmesi ise, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinden kaynaklanır ve dış manyetik alan ile çekirdek-elektron konum vektörü arasındaki açığa bağlıdır (Weil ve Bolton, 2007). Yönser aşırı ince yapı etkileşmesi ile ilgili enerji Hamiltoniyeni bağıntı (2.31) ile verilir.

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{I} \quad (2.31)$$

Yönser ve yönsemez aşırı ince yapı sabitleri etkileşme parametrelerine bağlı olarak aşağıdaki biçimde ifade edilebilirler (Ikeya, 1993).

$$A_S = (2\pi/3) g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \quad (2.32.a)$$

$$A_P = (2/5) g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle \langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (2.32.b)$$

(2.32.a) bağıntısında geçen $\psi(0)$, yukarıda da belirtildiği gibi elektronun çekirdeğin bulunduğu noktadaki dalga fonksiyonunu, r ise elektronun çekirdeğe olan uzaklığını gösterir. (2.32.b) bağıntısındaki $\langle r^{-3} \rangle$ ve $\langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle$ terimleri ise uzaysal elektron yoğunluğu ile ilgili ortalama değerlerdir.

Çiftlenimsiz bir elektron ile bir çekirdek arasındaki etkileşmeyi, elektronun manyetik momentinin çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın etkisinde kalması biçiminde tanımlayabiliriz. Çekirdeğin oluşturduğu bu manyetik alanı **yerel alan**

olarak tanımlarsak, çiftlenimsiz elektronun etkisi altında kaldığı toplam manyetik alan (2.33) bağıntısı ile verilecektir.

$$\mathbf{H}_{et} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_y \quad (2.33)$$

Çekirdeğin m_l manyetik kuantum sayısı toplam $(2l+1)$ tane değer aldığı için yerel manyetik alanda $(2l+1)$ tane değer alacaktır. Böylece $h\nu_0 = g_e\beta H_0$ rezonans koşuluna göre dış manyetik alanın bir tek H_0 değeri için elde edilen rezonans, bu kez dış manyetik alanın $(2l+1)$ değerinde elde edilecektir. Bunun sonucu olarak EPR spektrumu $(2l+1)$ çizgiye yarılır. Bu çizgilerin herbirine **aşırı ince yapı çizgisi** adı verilir (Apaydın, 1991).

Zeeman ve Aşırı ince yapı etkileşmesinin birlikte var olduğu durum için toplam hamiltoniyen (2.34) bağıntısı ile verilir.

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 \mathbf{S} + hA \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (2.34)$$

Bu ifadede A aşırı ince yapı sabitidir ve rezonans çizgileri arasındaki uzaklığın bir ölçüsüdür. \mathbf{I} ise çekirdeğin spin operatörüdür. Bir elektron n tane eşdeğer çekirdekle etkileştiğinde ise rezonans sinyal sayısı $(2n+1)$ çizgili olur (Abragam, 1970).

EPR Spektroskopisi, incelenen örnekteki paramanyetik türlerin varlığını saptar ve bu manyetik birimlerin buldukları ortam ile etkileşimleri hakkında bilgi verir. Kimyasal bir ürünün yapısında bulunan serbest radikaller veya ara ürünler Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) yöntemi ile tayin edilebilir. EPR spektroskopisinde incelenen paramanyetik maddeler, geçiş elementlerini içeren bileşikler olabileceği gibi, diyamanyetik özelliğe sahip olan kimyasal bileşiklerin çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler sonucunda paramanyetik hale getirilmiş radikalleri de olabilir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır; Elektromanyetik dalgalar (Gama, X ışını ve UV) ile ışınlama kısaca radyoliz, yüksek enerjili parçacıklara maruz bırakma, gaz fazında elektrik boşalması, değişik sıcaklık ve basınç farkı, yavaş oluşan kimyasal reaksiyonun basamakları, hızlı oluşan reaksiyonlarda kullanılan spin tuzaklama yöntemi, büyük biyolojik moleküllerin incelenmesinde kullanılan spin prob ve spin etiketleme yöntemi (Ikeya, 1993).

EPR, serbest radikal mekanizması ile yürüyen kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların bulunduğu çalışmalarda sıklıkla kullanılan bir analitik yöntemdir (Carrington, 1967; Poole, 1967; Abragam, 1970; Baolong ve ark., 1995; Atherton ve ark., 1993; Pake, 1973; Weil ve Bolton, 2007).

EPR tekniği, aynı zamanda ferromanyetizmanın tanımlanmasında çok hassas bilgiler verebilen bir teknik olarak kabul edilmektedir. Değişik sentez yöntemleri ile sentezlenen ZnO nano parçacıklarının paramanyetik ve ferromanyetik özelliklerinin analizinde de EPR tekniği kullanılarak birçok önemli bulgulara ulaşılmıştır (Baolong ve ark., 1995; Cannas ve ark., 1998; Budak ve ark., 2003; Cong ve ark., 2006; Djaja ve ark., 2012; Elliarassi ve Chandrasekaran, 2012).

2.4. Malzemelerin Manyetik Özellikleri

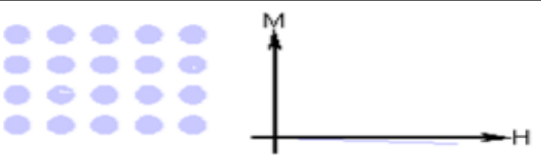
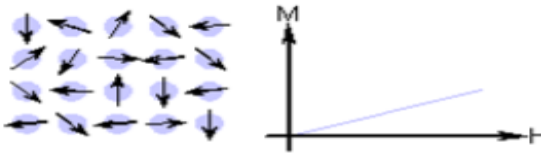
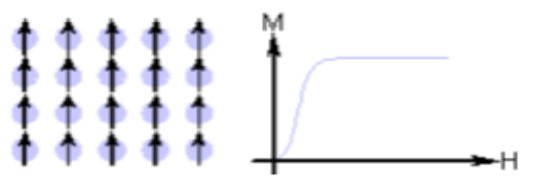
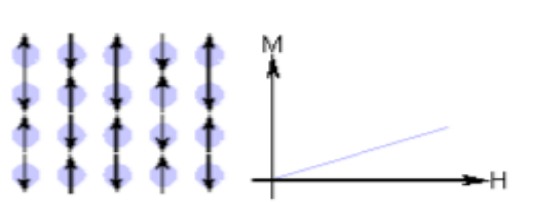
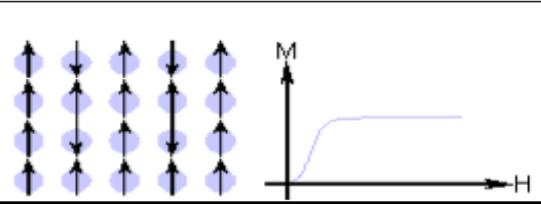
Tüm malzemeler sahip oldukları atomik yapılarına ve buldukları ortamın sıcaklık değerlerine bağlı olarak manyetik özellikler sergilerler. Genel olarak, demir, kobalt ve nikel gibi malzemeler uygun koşullarda, güçlü bir dış manyetik alan oluşturan yapılara “**ferromanyetik**”, çok az mıknatıslanma meydana getiren malzemelere “**paramanyetik**” ve antimanyetik malzemelere ise “**diyamanyetik**” malzemeler denir.

Malzemedeki elektronların yörüngesel ve spin hareketlerinin durumu ve elektronların birbirleri ile etkileşimleri, malzemenin manyetik davranışını verir. Manyetik davranışlar beş ana grupta toplanabilirler. Bunlar, “**ferromanyetik, antiferromanyetik, ferrimanyetik, diyamanyetik ve paramanyetik**” yapılarıdır (Şekil 2.7).

2.4.1. Diyamanyetizma

Malzemenin elektronik yapılarından dolayı net manyetik momenti olmayan, yani bütün atomların yörünge elektronları çiftlenmiş olan malzemelerdir. Bu yapıdaki malzemelere “**diyamanyetik malzemeler**” denir. Diyamanyetik malzemeler negatif ve küçük değerli manyetik duyunluğa (χ) sahiptir. Lenz Yasası gereği;

diyamanyetik malzemeler güçlü bir manyetik alana maruz bırakıldıklarında, manyetik dipol momentleri uygulanan manyetik alana zıt yönlü manyetik dipol moment indükler. Uygulanan manyetik alanın kaldırılması durumunda ise mıknatıslanma M sıfır olur. Süperiletkenler $\chi = -1$ değerine sahip olan iyi diyamanyetik malzemelerdir.

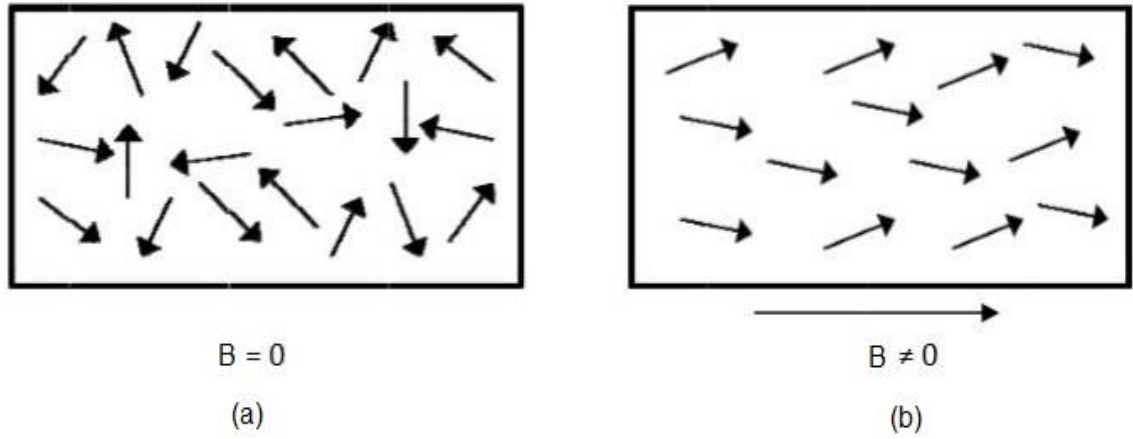
| Manyetizma Türü | Duygunluk | Atomik / Manyetik Davranış |
|---------------------|------------------|--|
| Diamanyetizma | Küçük ve negatif |  |
| Paramanyetizma | Küçük ve pozitif |  |
| Ferromanyetizma | Büyük ve pozitif |  |
| Antiferromanyetizma | Küçük ve pozitif |  |
| Ferrimanyetizma | Büyük ve pozitif |  |

Şekil 2.7. Malzemelerin manyetik özellikleri (Guimaraes, 1998).

2.4.2. Paramanyetizma

Çiftlenmemiş elektronlara sahip malzemelere “**paramanyetik malzemeler**” denir. Paramanyetik malzemeler küçük ve pozitif manyetik duyunluğa sahiptirler. Örneğin, oksijen gazı oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında

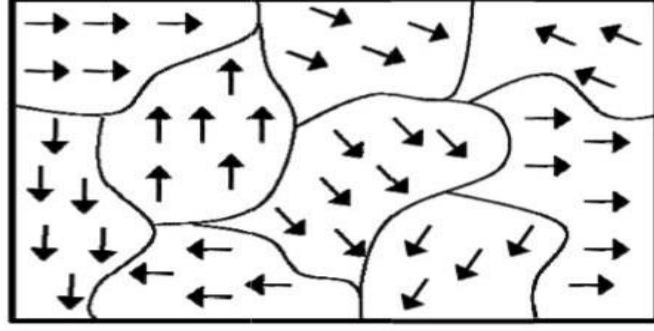
$\chi = 2.1 \times 10^{-6}$ değerinde manyetik duygunluğa sahiptir. Uygulanan dış manyetik alanın sıfır olması ($H_0=0$) durumunda yapıdaki manyetik momentlerin yönelimleri rastgele iken, manyetik alan uygulandığında ($H_0 \neq 0$), malzemenin manyetik momentleri alan ile aynı yöne yönelmeye çalışır (Şekil 2.8). Bu yönelme doğrultuları kesiklidir. Manyetik alanla etkileşim sonucunda manyetik alana paralel veya antiparalel yönelen manyetik momentlerin yönelme dereceleri uygulanan manyetik alan şiddeti ile doğru orantılıdır.



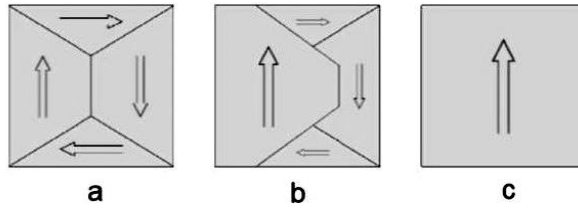
Şekil 2.8. Paramanyetik malzemede manyetik momentlerin manyetik alana göre yönelimleri, a) dış manyetik alan yokken, b) dış manyetik alan varken.

2.4.3. Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler, paramanyetik malzemelerde olduğu gibi, çiftlenmemiş elektronları nedeni ile net bir manyetik dipol momente sahiptirler fakat paramanyetik malzemelerden farklı olarak manyetik momentleri arasında değiş-tokuş etkileşmesi söz konusudur. Bu değiş-tokuş etkileşimleri, manyetik momentlerin birbirine paralel yönelmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, malzemede “domain” olarak isimlendirilen manyetik bölgeler oluşmaktadır (Şekil 2.9). Bu bölgelerin her biri tam olarak kendiliğinden mıknatıslanmıştır. Yani bölgelerin her birindeki manyetik momentlerin tamamı belirli bir yöne yönelmişlerdir (Şekil 2.10). Bu bölgelerin mıknatıslanma yönleri, uygulanan manyetik alan ile değiştirilebilir (Mattis, 1981).

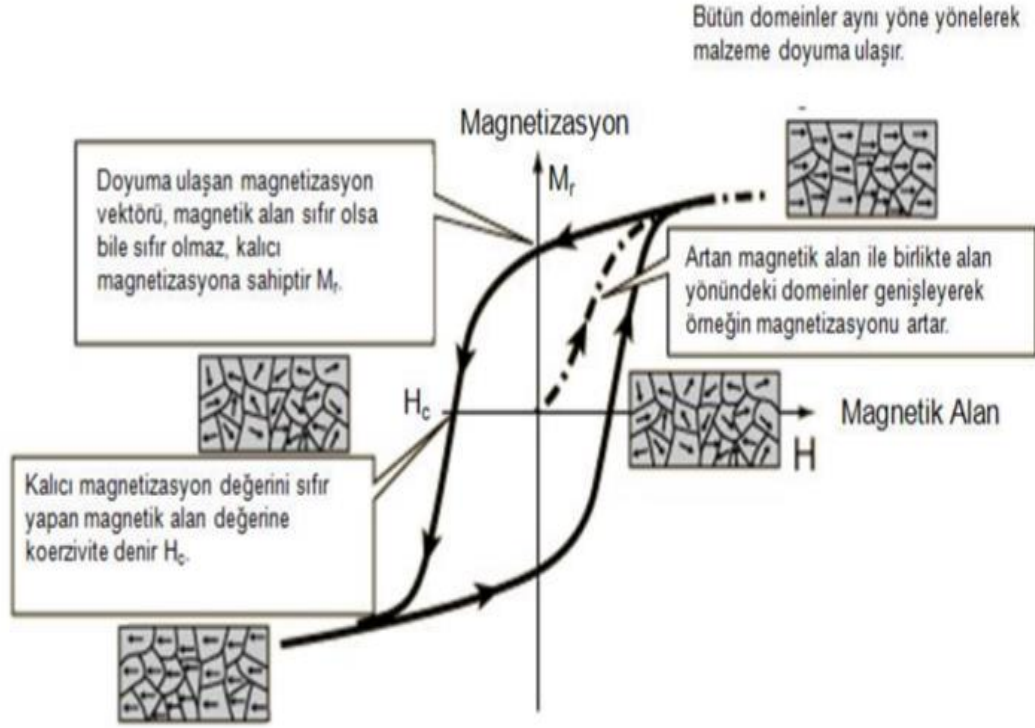


Şekil 2.9. Ferromanyetik malzemenin domain yapısı.



Şekil 2.10. Manyetik alan varlığında ferromanyetik malzemedeki manyetik momentlerin davranışı. **a)** dış manyetik alan sıfır, **b)** dış manyetik alan var, **c)** dış manyetik alan çok büyük.

Ferromanyetik malzemeler zayıf bir dış manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik dipol momentlere sahiptirler. Ferromanyetik malzemeler, uygulanan H_0 manyetik alanı varken, H_0 ile aynı yönelime sahiptir, uygulanan manyetik alan kaldırıldıktan sonra bile büyük kalıcı mıknatıslanmaya sahip olurlar. Manyetik duygunluk (χ) pozitif büyük bir değerdir ve uygulanan manyetik alanın şiddetine büyük bağımlılık gösterir. Mıknatıslanma \mathbf{M} ve uygulanan manyetik alan arasındaki ilişki, manyetik histeris eğrisinden de görüleceği gibi (Şekil 2.11), lineer değildir. Mıknatıslanmanın sıfır olduğu durumda, manyetik alan şiddeti “**koersivite (H_c)**” olarak adlandırılır.



Şekil 2.11. Manyetik histeresis eğrisi (Kasap, 2006).

Şekil 2.11'den de görüleceği gibi, yeterli büyüklükte manyetik alan uygulandığında, mıknatıslanma ferromanyetik doyuma ulaşır (M_s). Kalıcı mıknatıslanmaya (M_r) sahip bölgede oluşan atomlar arasındaki kuantum mekaniksel değiş-tokuş etkileşimleri ferromanyetik yapının kaynağıdır. Ferromanyetizma, Curie sıcaklığı (T_c) olarak adlandırılan kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Curie sıcaklığının üstünde ise malzeme ferromanyetik özelliği kaybeder ve paramanyetik yapıya dönüşür (Şekil 2.12) .

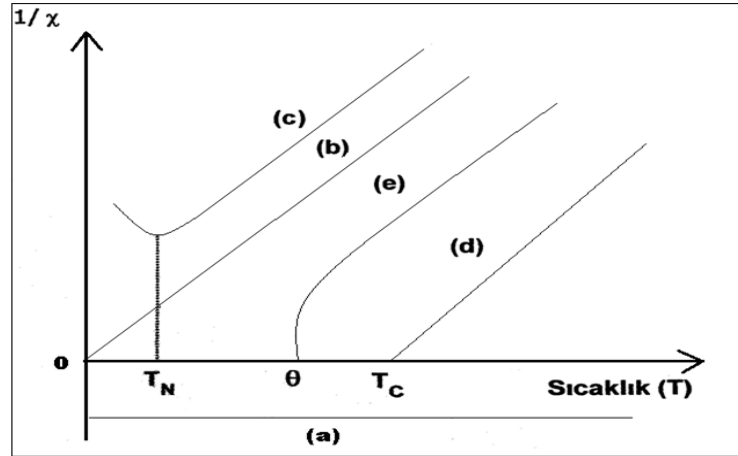
2.4.4. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemeler, Curie sıcaklığında kritik sıcaklığın altında ferromanyetik yapıya benzer davranış gösterirler. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, bir kısım atomların manyetik dipol momentleri tek bir yönde diğer atomlarda manyetik dipol momentler zıt yönde yönelmiştir. Fakat bu yapıda birbirine zıt yönde yönelen atomların manyetik momentleri birbirinden farklıdır.

Ferrimanyetik malzemelerde, antiferromanyetik yapının aksine, uygulanan manyetik alanın yokluğunda bile yapıda net mıknatıslanma oluşmaktadır.

2.4.5. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemeler, küçük ve pozitif manyetik duyunluğa sahiptirler. Antiferromanyetik malzemeler ferromanyetik malzemelerin aksine, uygulanan manyetik alan kaldırıldığında kalıcı mıknatıslanmaya sahip olmazlar. Antiferromanyetik malzemeler, her bir manyetik dipol momentin kendine zıt bir manyetik dipol momentini olacak şekilde bir sıralanışa sahiptirler. Bu zıt dizilimler, kuantum mekaniksel değiş-tokuş etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Böylece uygulanan manyetik alanın yokluğunda, net mıknatıslanma sıfırdır. Antiferromanyetizma özelliği, Şekil 2.12'de verilen manyetik duyunluğun tersinin sıcaklığa bağımlılığı grafiğinden de görüleceği gibi, Néel sıcaklığı (T_N) adı verilen kritik sıcaklığın altında gerçekleşir. Néel sıcaklığının üstünde antiferromanyetik malzemeler paramanyetik yapılara dönüşürler (Mills, 1912; Kittel, 1971)

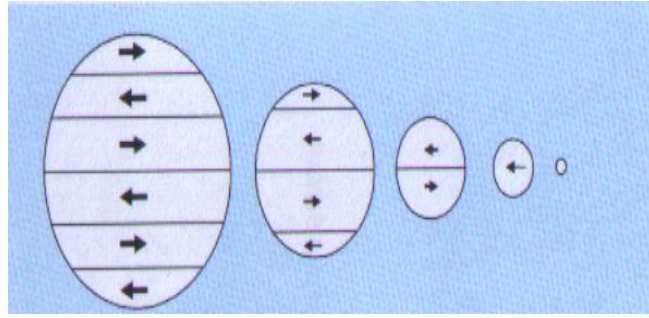


Şekil 2.12. Farklı tür malzemeler için $1/\chi$ niceliğinin sıcaklık ile değişimi, **a)** Diyamanyetik, **b)** paramanyetik, **c)** antiferromanyetik, **d)** ferromanyetik, **e)** ferrimanyetik (T_N ve T_C nicelikleri, sırası ile Néel ve Curie sıcaklıklarıdır).

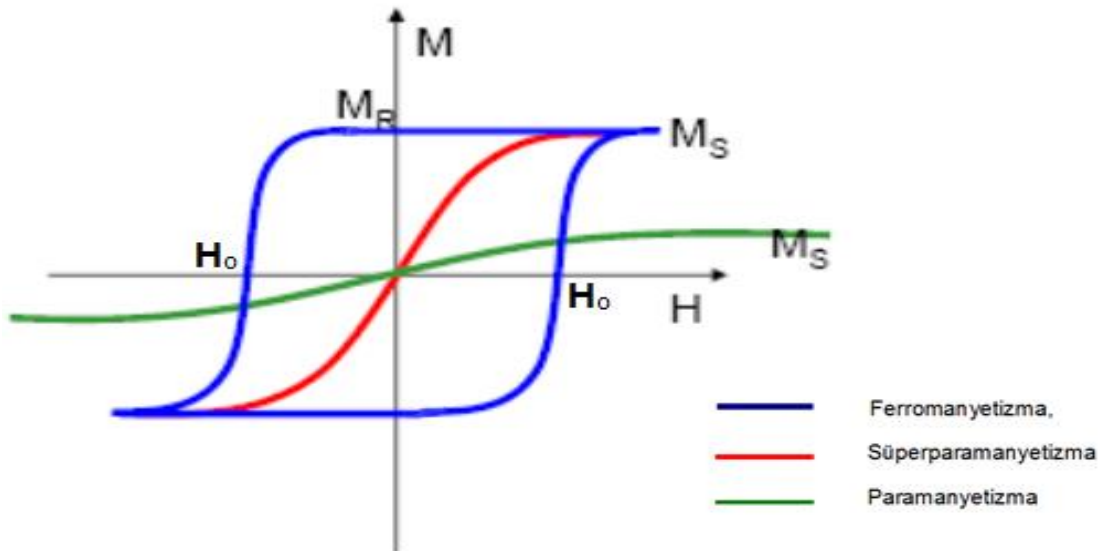
2.3.6. Süperparamanyetizma

Ferromanyetik parçacıklar belli bir malzeme boyutunun altına indiklerinde (parçacık boyutu tek bir domain haline gelene kadar küçüldüğünde) ve sıcaklık bloklama sıcaklığının üstünde olduğunda, ferromanyetik parçacıklarının

yapılarında değişim meydana gelir ve ferromanyetik malzemeler paramanyetik malzemeye dönüşürler (Şekil 2.13). Fakat paramanyetik yapıya dönüşen nano boyuttaki ferromanyetik malzemeler, bilinen paramanyetik yapıdan farklı davranışlar sergilerler. Bu yeni davranışa “**süperparamanyetizma**” adı verilir. Süperparamanyetik özellik gösteren malzemede, paramanyetik malzemeden çok daha büyük manyetik duygunluk ve mıknatıslanma özelliği bulunmaktadır. Süperparamanyetik örneklerde, ferromanyetik örneklerde olduğu gibi histeresis eğrisi görülmez. Bu tür örneklerde dış manyetik alanın yokluğunda koersivite (H_c), paramanyetizmada olduğu gibi, sıfırdır (Şekil 2.14).

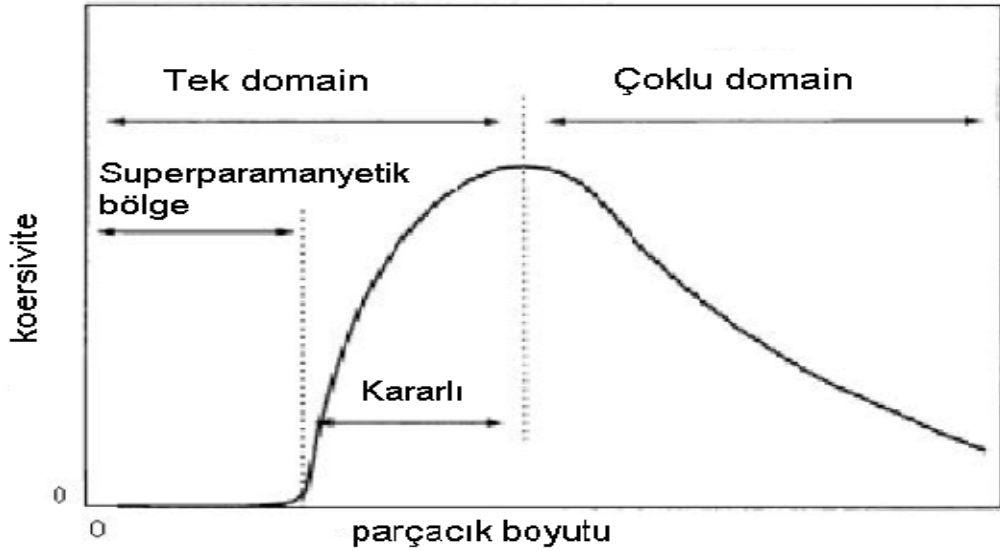


Şekil 2.13. Tek domaine sahip olan süperparamanyetik malzeme



Şekil 2.14. Manyetik malzemeler için mıknatıslanma - manyetik alan grafiği.

Süperparamanyetizmanın ilk kez kritik bir boyut altındaki nano boyutlu ferromanyetik parçacıklarda gözlemlendiği Frankel ve Dorfman tarafından keşfedilmiştir (Cao, 2005). Bu kritik boyutun, küresel yapıdaki yaygın ferromanyetik malzemeler için 15 nm yarıçapında olduğu tahmin edilmektedir. Literatürde süperparamanyetik özellik gösteren ilk örnek, 1954'lerin başında yayınlanan silika matrisi içindeki nikel parçacıklarına aittir (Cao, 2005). Malzemede boyut nanometre boyutlarına indiğinde malzemenin kuantum davranışları artmakta, malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri bağ yapısı ve boyutuna bağlı olarak önemli değişimler gösterebilmektedir. Bu küçük boyutlara indirgenen malzemeler tek bir domain haline gelirler ve bloklama (T_c) sıcaklığının üstünde süperparamanyetik özellik gösterirler. Şekil 2.14'de tek domaine sahip ve süperparamanyetik özellik gösteren malzemenin yapısı görülmektedir. Tek domainli süperparamanyetik malzemelerin termodinamik dengede mıknatıslanması, atomik paramanyetizma ile aynıdır (Olsvik ve ark.,1994; Schutt ve ark., 1997; Neuberger ve ark., 2005; Opel ve ark., 2008).



Şekil 2.15. Tanecik büyüklüğüne bağlı koersivite değişimi

Şekil 2.15'de görüldüğü gibi, malzemenin parçacık boyutu (D_c) küçüldükçe yapı tekli domain yapısına geçmekte, boyut tek domaine eşit iken koersivite (H_c) değeri en yüksek değerini almakta, belli bir kritik boyutun altında ise koersivite gözlenmemektedir (Hadjipanayis, 1999).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

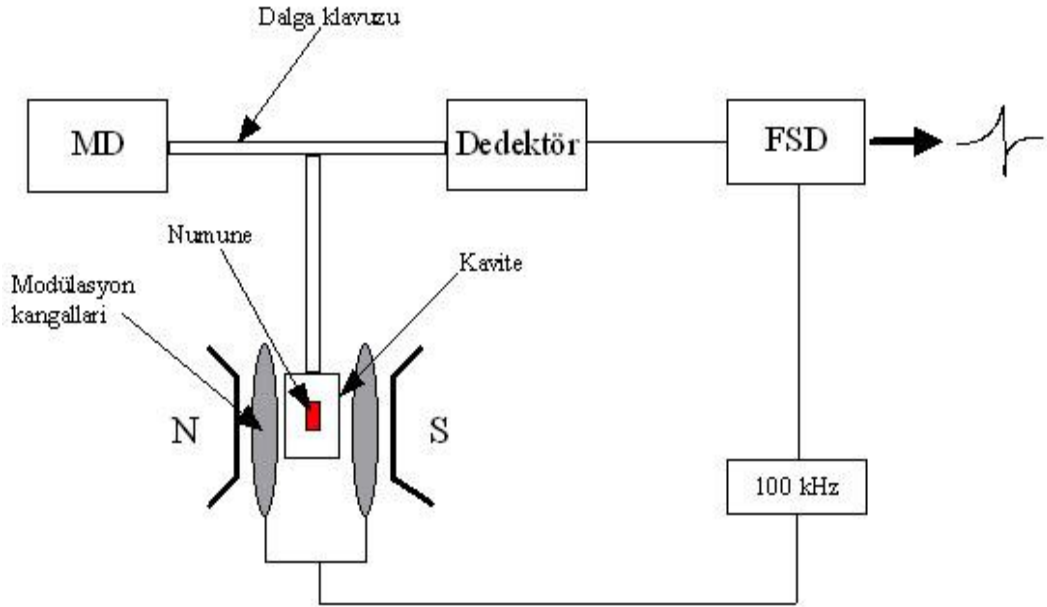
3.1. Kullanılan Teknikler

3.1.1. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektrometresinin Çalışma İlkesi

Nanobilim ve nanoteknolojinin hızlı gelişimini sağlayan adımlardan birisi, atomik boyutlarda bilgi elde edilebilmesini sağlayan deneysel yöntemlerin ortaya konması, ayrıntılı ve duyarlı ölçüm yapabilmeye olanak veren çok sayıda tekniğin geliştirilmesidir. Bu alanda öne çıkan önemli tekniklerden birisi de malzemelerin manyetik özelliklerini belirlemek için kullanılan “**Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)**” spektroskopisidir.

EPR spektrometresi, Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, sabit frekansta ve değiştirilebilir genlikte mikrodalga üreten bir **klystron** (mikrodalga kaynağı), mikrodalgayı örnek üzerine ve örnekten yansıyan dalgayı da kristal dedektöre taşıyabilen bir **dalga kılavuzu**, bir **mikrodalga kavitesi**, değeri çizgisel olarak değiştirilebilen durgun dış manyetik alan yaratan bir **elektromıknatıs**, rezonans sinyali algılayan bir **kristal dedektör**, bir çift **modülasyon bobini**, bir **yükselteç**, bir **faz duyarlı dedektör** ile **kaydediciden** oluşmuştur. Elektromıknatısın kutupları arasında, örneğin içine konulduğu yan yüzlerine modülasyon bobinleri yerleştirilmiş mikrodalga kavitesi bulunur. Bu kavite dalga kılavuzu aracılığı ile dört kollu bir köprüye bağlıdır. Klystronun ürettiği MD, köprü yardımıyla kaviteye gönderilir. Köprü dengeye getirildiğinde kristal dedektörden akım geçmez. Rezonans durumunda ise kavite içindeki örnek MD enerjisi soğurur ve bunun sonucu olarak köprünün dengesi bozulur ve kristal dedektörden akım geçer. Bu akım değişiminin neden olduğu sinyal yükseltilerek faz duyarlı dedektöre gönderilir. Burada, gelen sinyal modülasyon sinyali ile kıyaslanır ve sonuç kaydediciye gönderilir. Statik manyetik alan çizgisel olarak tarandığında, bu yöntemle rezonans çizgisinin her noktası ile ilgili bilgi kaydedicide spektrum olarak ortaya çıkar. Genelde EPR spektrometreleri enerji soğurma eğrilerinin birinci türevini çizerler. Bu kavitenin iki yanına yerleştirilen

küçük bobinlerle yapılır. Bobinlere modülasyon genliği, rezonans çizgi genişliğinden daha küçük olan ve genellikle 100 kHz'lik bir sinyalin uygulanmasıyla enerji soğurma eğrilerinin birinci türevinin çizdirilmesi sağlanır (Apaydın, 1991).



Şekil 3.1. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrometresinin diyagramı

Bu tez çalışmasında, EPR ölçümlerinde Bruker EMX X-band (9.3 GHz) EPR spektrometresi kullanılmıştır. EPR ölçümlerinde çalışma koşulları şu şekildedir: Merkezi alan 3500 G; süpürme alanı 500-3000 G; mikrodalga frekansı 9,7-9,8 GHz; mikrodalga gücü 1 mW; modülasyon frekansı 100 kHz; modülasyon genliği 1 G; kazanç $6,32 \times 10^2 - 6,32 \times 10^4$, süpürme zamanı 83,89 ms; zaman sabiti 40,96 ms, tarama sayısı: 1-10.

3.1.2. X-ışınları Toz Kırınım Metresi (XRD)

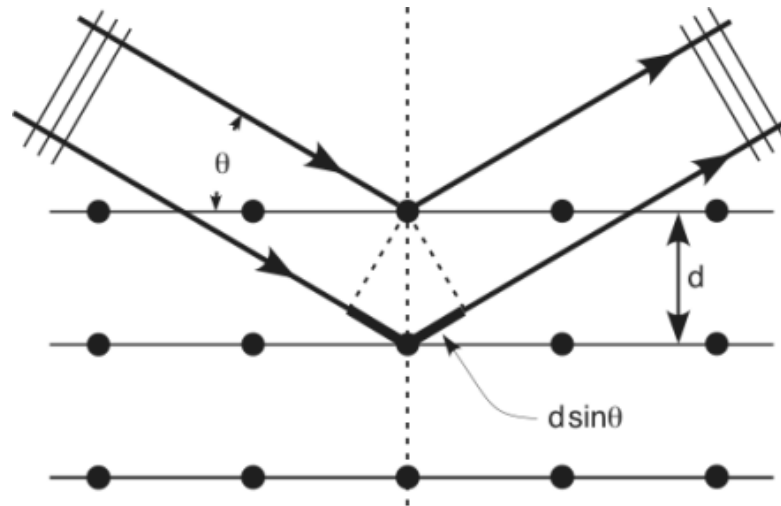
X-ışınları kırınım yöntemi kristal yapıların incelenmesinde çok güçlü bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak malzemelerin kristal yapıları ve boyutları, seçimli yönelimleri gibi pek çok özellikleri belirlenebilir.

X-ışını demeti kristalin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarptığında, kristal düzlemlerinden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı,

dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olması durumunda, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınım deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x ışınlarının dalga boyu (λ) arasında “**Bragg Kanunu**” olarak tanımlanan ve bağıntı (3.1) ile verilen bir ilişkinin bulunması gerekir. Kırınımın gerçekleşmesi için yol farkının ($2d\sin\theta$), λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir.

$$2d\sin\theta = n \lambda \quad (3.1)$$

Bağıntıda geçen θ Bragg açısıdır, λ değerinin bilinmesi durumunda d hesaplanabilir (Cong ve ark., 2006).



Şekil 3.2. X-ışını kırınımı

X-ışını toz kırınımını tek yarıқта kırınımına benzetilebilir (Şekil 3.2). Tek yarıқта kırınımında yarığın üzerindeki her nokta bir kaynak gibi davranır ve uygun koşullar altında bir kırınım deseni elde edilir. Elde edilen bu kırınım desenindeki piklerin genişlikleri yarığın genişliğine bağlıdır. Yarığın genişledikçe pikler daralır. Bir kristal yapıda o kristal yapıyı oluşturan her atom x-ışınları karşısında tek yarığın gibi davranır ve bu nedenle parçacık boyutu küçüldükçe, yani parçacıklar içindeki atom sayısı (yarık sayısı) azaldıkça, elde edilen x-ışını kırınım desenini oluşturan pikler genişler. Bu olay “**Debye-Scherrer Eşitliği**” ile tanımlanmıştır (Bağıntı 3.2).

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda k}{t} \quad (3.2)$$

XRD yöntemi ile incelenen örneklerin kristal boyutu, (3.2) bağıntısı ile verilen Debye-Scherrer eşitliği yardımıyla yapılabilmektedir. Bu bağıntıda geçen β pik yarı genişliği, t kristal boyutu, λ uygulanan x-ışınlarının dalga boyu, θ pikin gözlemlendiği açı değeri, k ise sabit ($k=0,9$) bir değeri vermektedir.

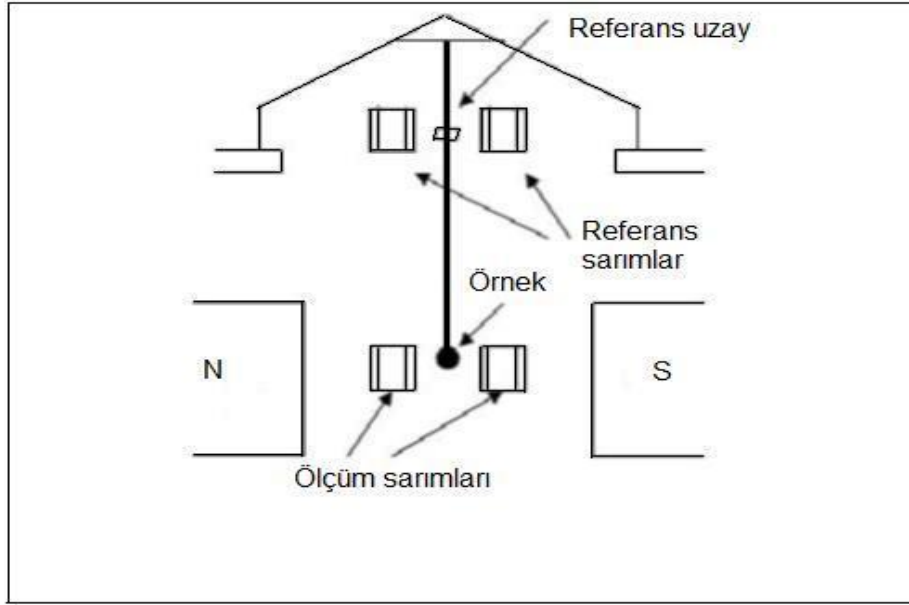
Sentezlenen nanoparçacıklardan Hidrotermal yöntem ile sentezlenen katkısız, %1 ve %2 Mn katkılanmış ZnO nano örnekleri Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği SNTG laboratuvarında bulunan X-ışını Toz Kırınım Metresi (Rigaku D Max-B) CuK α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) ile ve diğer tüm örnekler Jeoloji Mühendisliği'nde bulunan X-ışını Toz Kırınım Metresi (Rigaku D Max-2200 CuK α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, 40 kV, 40mA, 200 V_{AC}, 3 fazlı) XRD cihazları kullanılarak analiz edilmiştir.

3.1.3. Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM)

Malzemelerin manyetik ölçümleri, malzemenin karakterizasyonunda oldukça önemlidir. Bilindiği gibi, dışarıdan uygulanan manyetik alan her malzeme, malzemeye özgü mıknatıslanmaya neden olmaktadır. Bu durum malzemenin manyetik duyarlılığı ile ilişkilidir. Bu duyarlılığın ölçüsüne "*malzemenin manyetik duygunluğu*" denilmektedir. Bu durumda, dış alan varlığında örnekte oluşan mıknatıslanmanın uygulanan alana göre değişim hızı (dM/dH), malzemenin manyetik duygunluğunun bir ölçüsü olacaktır. Bu bilgilerin yanısıra, uygulanan dış alanın hangi sıcaklıkta uygulandığı da önem taşımaktadır. Çünkü alçak sıcaklıklar fiziğinde T_c sıcaklığı faz dönüşümünün olduğu sıcaklıktır ve kritik T_c sıcaklığının altında ve üstünde malzeme farklı özellikler göstermektedir (Skoog, 1998).

Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi olan PPMS (Physical Property Measurement System) sistemi kullanılarak, Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM) çalışmaları yapılmaktadır. VSM çalışmalarının prensibi, titreştirilen örnek yanındaki sarımlarda meydana gelen akı değişimlerinin ölçülmesi esasına dayanır (Şekil 3.3). Örnek, uzun bir çubuğun ucundadır ve çubuğun diğer ucunda titreştirici

vardır. Örnekten gelen manyetik alanın salınım yapması, sarımlarda değişken bir elektromotor kuvveti meydana getirir. Çubuğun üst ucunda ise sarımlar mevcuttur ve bu sarımlar çubuğun üst ucundaki referans uzayının titreşiminden meydana gelen elektromotor kuvvet değerini kaydeder. Kaydedilen bu değer ile referanstan gelen elektromotor kuvvet değerleri arasındaki fark, örneğin manyetik momenti ile doğru orantılı olacaktır (Can, 2005). Titreşen örnek magnetometresi (VSM) malzemenin manyetik histeresis eğrisini bulmamızı sağlar.



Şekil 3.3. Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM) blog diyagramı



Şekil 3.4. Titreşen örnek magnetometresi (VSM)

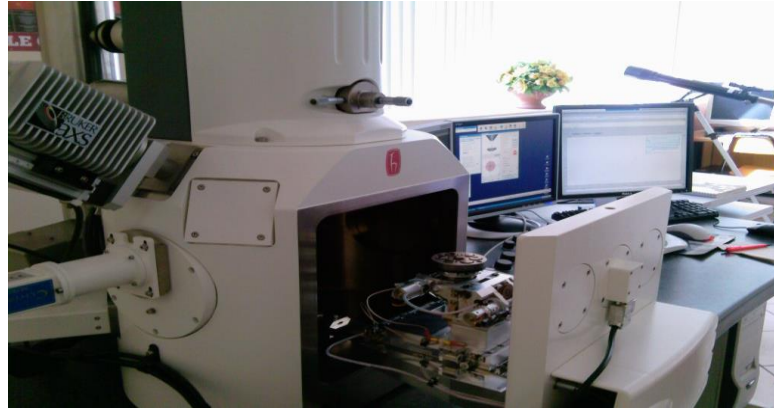
Sentezlenen malzemelerin VSM tekniği ile manyetik özelliklerinin belirlenmesi işlemi, ODTÜ Merkezlab'da bulunan Cryogenic Limited PPMS marka fiziksel özellikler ölçüm cihazında bulunan titreşimli örnek magnetometresi (VSM) ve Balıkesir Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan ADE Magnetics marka VSM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin manyetik alana karşı mıknatıslanma ölçümleri alınmıştır ve her malzemenin manyetik düzenimi belirlenmiştir.

3.1.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

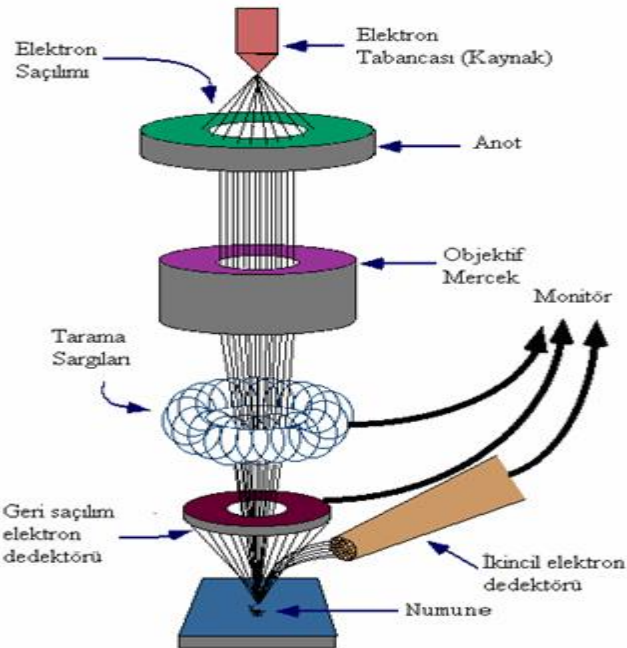
Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu; "Optik Kolon", "Numune Hücresi" ve "Görüntüleme Sistemi" olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). Sistemin **Optik kolon kısmında**; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa civarındaki basınç altında vakumda tutulmaktadır. **Görüntüleme sisteminde**, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Yüksek enerjili

demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan elektron demetleri numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (Newbury,1986).



Şekil 3.5. SEM cihazı

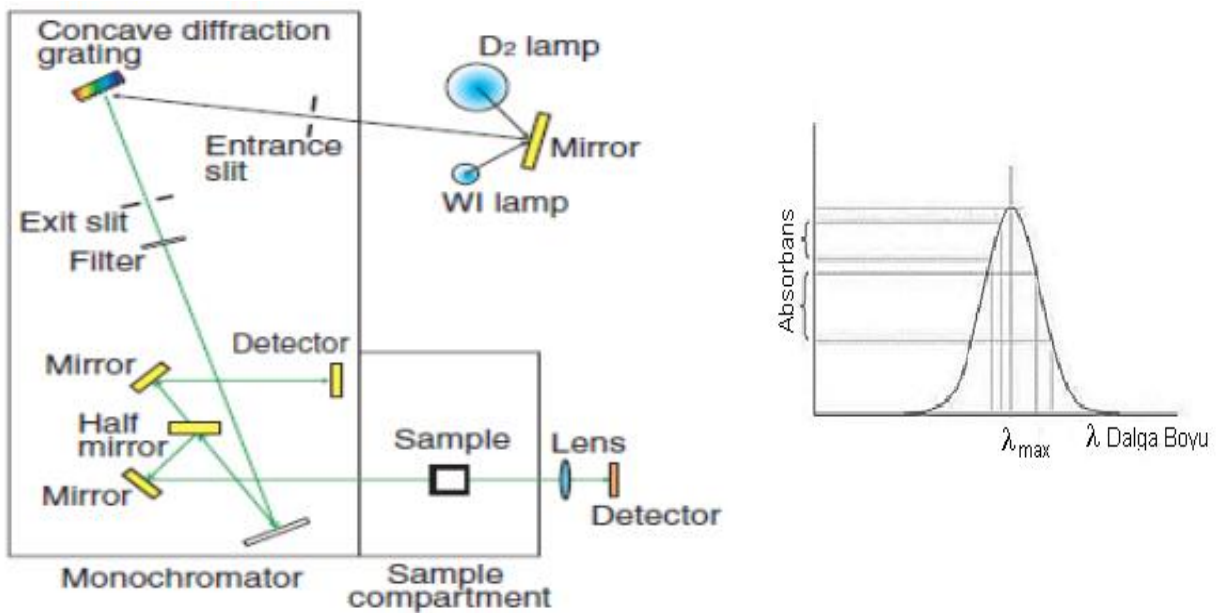


Şekil 3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) blok diyagramı

Sentezlenmiş katkısız ve katkısız ZnO örneklerinin SEM analizleri, Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Elektron Mikroskobu Laboratuvarında bulunan Carl-Zeiss EVO 50 EP Taramalı Mikroskobu (W flaman) ile yapıldı. SEM cihazının çalışma koşulları: 20 kV ivmelendirici gerilim ve 1-10 pA demet akımıdır.

3.1.5. Morötesi - Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre

UV ışınlarının soğurulması maddede elektronik geçişlere sebep olur. Soğurulan bu enerji daha sonra ısı, ışın, kimyasal tepkime olarak ortama tekrar iletilir. Morötesi - Görünür Bölge (UV-Vis) spektrofotometresinde ışık kaynağı olarak genellikle hidrojen veya deuterium deşarj lambası kullanılır. Bu tür spektrofotometreler ile 100 ile 800 nm arasında değişen elektromanyetik dalga aralığında tarama yapmak mümkündür. Bu sistemde kaynaktan çıkan ışık, önce sistemde bulunan yarıktan geçerek ışık bölücüye kadar gelir. Burada ışık iki eşit parçaya bölünerek uygun optik sistem yardımıyla referans ve örnek küvetine ayrı ayrı gönderilirler. UV ve görünür bölgede fotovoltajik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılmaktadırlar. Küvetlerden çıkan ışık dedektörlere gelir ve burada ışık şiddetleri ölçülür ve kaydedilir (Skoog, 1998). Bir bileşiğin hangi dalgaboyunda soğurma yaptığını bulmak için soğurma eğrisi (absorbans eğrisi) oluşturulur (Şekil 3.7). Absorbans eğrisinde λ_{max} değeri, soğurmanın maksimum olduğu bölgeyi verir.

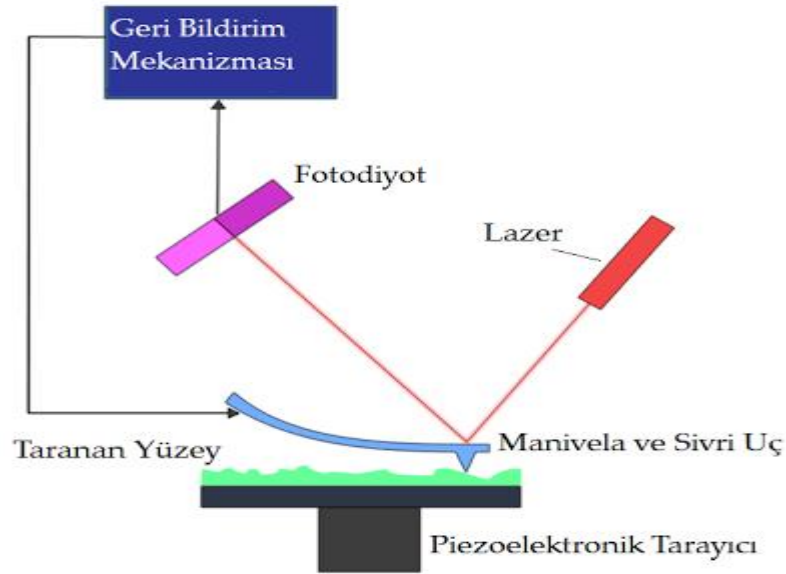


Şekil 3.7. UV-Vis Spektrofotometresi ve Soğurma Eğrisi

Sentezlenen örneklerin solüsyonlarının UV-Vis Spektrofotometre bulguları, H.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü, Manyetik Rezonans Laboratuvarı'nda bulunan ve 09.01.602 005 nolu kapsamlı BAB Projesi ile temin edilmiş olan Hitachi U-1900 marka UV-Vis Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

3.1.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), görelî olarak kolay kullanımı, üzerinde çalışılan numunelere zarar vermemesi gibi avantajlarıyla sıkça tercih edilmektedir. Atomik kuvvet mikroskobu, uç ile yüzey atomları arasında oluşan kuvvetlere göre yüzey hakkında görüntü verir. Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesi sağlanır.



Şekil 3.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) blok diyagramı

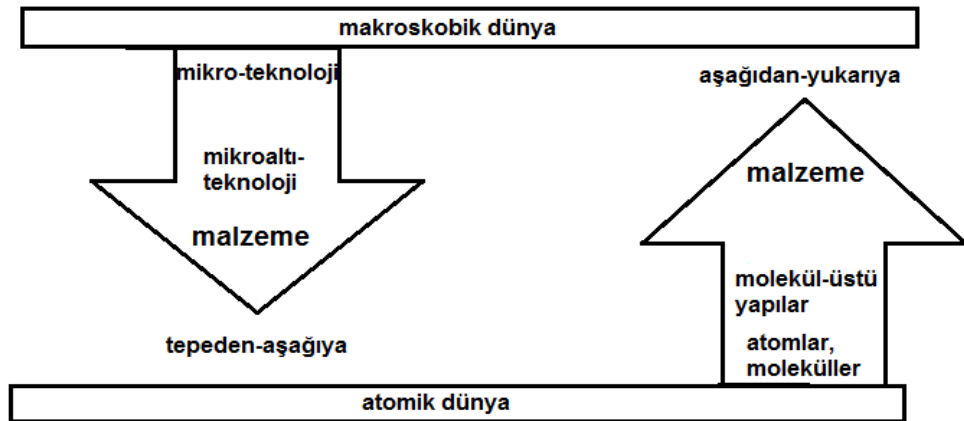
Şekil 3.8.'de görüldüğü gibi uç bir destek koluna bağlıdır. Atomik kuvvet, kullanılan ucun en uç atomu ile numune yüzeyindeki atom arasında oluşan kuvvet olarak tanımlanır. Taramalı alan mikroskobu üç farklı teknik kullanabilmektedir. Bunlar; iğnenin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı "**temas yöntemi**", iğnenin yüzeye temas etmediği "**temassız yöntem**" ve iğnenin yüzeye vurularak uygulandığı "**vurma yöntemidir**". Bu teknik ile örnek

yüzeylerinin görüntülenmesi yanısıra faz, elektrik iletkenlik ve manyetik farklılıklar da saptanabilmektedir (Eaton ve ark., 2011).

3.2. Örnek Sentezi

Değişik sentez yöntemleri kullanılarak değişik türde katkısız ve manyetik iyonlarla katkılanmış ZnO nano örnekleri hazırlamak mümkündür ve bu konuda literatürde gerçekleştirilmiş çok sayıda çalışma vardır (Ping ve ark., 2006; Fu ve ark., 2011; Drissi ve ark., 2011, Duan ve ark., 2011; Djaja ve Saleh, 2012).

Nanoparçacık üretiminde genelde iki yaklaşım söz konusudur. Biri tepeden-aşağıya (top-down), diğeri de aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yaklaşımıdır (Şekil 3.9). Yukarıdan-aşağıya yaklaşımı makroboyuttan nano ölçekli parçacık üretilmesidir. Litografi, sputter tekniği yukarıdan-aşağıya nanoboyut üretme tekniğine örnektir (Song ve ark.,2007; Karamdel ve ark., 2011). Aşağıdan-yukarı yönteminde ise atomik veya moleküler boyuttan nanoboyutlu parçacık üretimi söz konusudur. Aşağıdan-yukarıya tekniğine; “Sol-Gel, Kimyasal Çökeltme, Hidrotermal Sentez, Elektriksel Kaplama, Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi” örnek olarak verilebilir (Chen ve ark., 2004; Jayakumar ve ark., 2006; Hu ve ark., 2008; Liu ve ark., 2010).



Şekil 3.9. Nanoparçacık sentezinde yukarıdan-aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımının şematik gösterimi

ZnO nano kristallerinin özellikleri; parçacık büyüklüğü, morfoloji, yüzey alanına sıkı bağımlılık göstermektedir. Bu nedenle, farklı parçacık morfolojisine ve büyüklüğüne sahip olan nanokristal ZnO örnekler farklı tekniklerle üretilmektedir. Bunları; **Termal Dekompozisyon, Sol-Gel Metodu, Piroliz Gaz Fazı Reaksiyonu, Elektrokimyasal sentez, Sonokimyasal depozisyon, Mikrodalga Yardımlı Prosesler, Kimyasal, Isısal veya İyonlaştırıcı Radyasyon ile İndirgenme Yöntemi, Schlenk Yöntemi, Hidrotermal Sentezi, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis Yöntemi** (Li ve ark. 1999; Choi ve ark. 2002; Antony ve ark. 2005; Maensiri ve ark. 2006; Tam ve ark. 2006; Wu ve ark. 2006; Tuyen ve ark.,2011; Dağaç., 2012; Djaja ve Saleh, 2012) olarak sınıflandırmak mümkündür. Bu sentez yöntemleri kendi aralarında kıyaslandığında, Hidrotermal Sentez, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis yöntemlerinin daha geleneksel, daha ucuz ve sentezlenen örneğin homojenliğinin daha fazla olması gibi özellikler taşıdığı görülmüştür (Hu ve Chen., 2008).

Bu tez çalışmasında, ZnO nanoparçacıklarının sentezinde “**Hidrotermal**”, “**Kimyasal İndirgeme**” ve “**Hidrosis**” sentez yöntemleri kullanılarak, farklı boyutlarda (15-20 nm), olabildiğince düzgün morfoloji ve parçacık boyut dağılımına sahip nanoparçacıklar sentezlendi ve sentezlenmiş nanoparçacıklara % 1, % 2 ve % 5 oranlarında Mn, Cu ve Co gibi paramanyetik özelliklere sahip metal iyonları da katkılanarak incelemeler yapıldı. Yapılan sentez çalışmalarına ek olarak, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile Ni katkılanmış ZnO nano parçacıkları da sentezlenmiştir fakat bu örnekler için EPR bulguları istenilen sonuçları vermediğinden çalışmalarına devam edilmemiştir. Ayrıca sentez yöntemi olarak “**Schlenk yöntemi**” de kullanılarak katkısız ve değişik yüzdelerde katkılı ZnO nano örnekleri sentezlenmiş ancak beklenen EPR spektrumları elde edilemediğinden bu yöntemle de sentez işlemine devam edilmemiştir.

Nanoparçacık sentez işlemlerinde H.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü, Manyetik Rezonans Laboratuvarı'nda bulunan WiseStir marka ve MSH-20D model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin santrifüj işlemleri ise H.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü, SNTG laboratuvarında yapılmıştır.

Teknolojik uygulamalarda, ZnO yarıiletkenlerinin elektriksel ile optik özelliğine bağlı pek çok uygulamasının olmasının yanında, manyetik özellik katkılanmak da istenmektedir. Bu sebeple ZnO örgü içerisine geçiş metalleri (Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu) katkılanmaktadır (Özgür ve ark., 2005; Liu ve Wang, 2008).

Sentezlenen katkısız ZnO ve ZnO:Mn, ZnO:Cu, ZnO:Co katkılı nanoparçacık örneklerin manyetik özellikleri EPR Spektroskopisi ve VSM (Titreşimli Örnek Magnetometresi) tekniği ile, yapısal, morfolojik ve optik analizleri ise XRD (X-Işınları Kırınımı), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ve UV-Vis (Mor Ötesi-Görünür Bölge Spektrofotometresi) teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Tez çalışmaları esnasında kullanılan Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis sentez yöntemleri ve bu yöntemlerinin basamakları ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.2.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Nano Örneklerinin Sentezlenmesi

Hidrotermal yöntemi çözelti fazında gerçekleşen bir sentez yöntemidir. Ancak bu yöntemde, kimyasallar sıvı fazda karıştırılmakta ve karışım bir kabın içerisinde yaklaşık 80 – 100 °C sıcaklığında bir süre ısıtılmaktadır (Şekil 3.10). Kabın içerisinde bulunan sıvı bir süre sonra kaynamaya başladığında çözeltinin viskozitesi azaldığı için çözünmüş metal iyonlarının hareketliliği ve çözünürlüğü artmaktadır. Bunun sonucunda, parçacık oluşumu düşük sıcaklıklara göre daha hızlı olmakta ve parçacıkların şekilleri de daha homojen hale gelmektedir. Sentez süresi ve sıcaklık gibi parametreler, tepkime sonucunda oluşan parçacıkların boyutunu, saflığını, kristal ve kimyasal yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yöntemin dezavantajı, yüksek sıcaklıklarda istenmeyen fazların oluşması, parçacık büyüklüğü ve dağılımının tam olarak kontrol edilememesidir (Georgicu ve ark., 2009; Coşkun, 2010).



Şekil 3.10. Hidrotermal Yöntem

3.2.1.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Katkısız ZnO Nano Örnek Sentezi

4,08 g $ZnCl_2$ ve 13,5 mL etilen glikol 20 dk boyunca 250 rpm dönüş hızıyla manyetik karıştırıcıda $60^\circ C$ 'de karıştırıldı. Ayrıca ikinci bir çözelti olarak oda sıcaklığında 2,4 g NaOH, 28,8 ml etilen glikol ve 1,2 mL H_2O karıştırılarak bu iki çözelti 36 ml etilen glikol içerisine eş zamanlı olarak yavaşça eklendi. Yaklaşık $95^\circ C$ ye kadar ısıtılarak 2 saat süresince manyetik karıştırıcı ile karıştırılan örnekte beyaz renkli bir çözeltinin oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti 19 saat süresince oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve daha sonra 8500 rpm dönüş hızı ile yarım saat süresince santrifüj edildi. Santrifüj sonucunda çökelti ile etilen glikol, etilen glikolün yapıdan ayrılması ile birbirinden ayrıldı. Daha sonra çökeltiyeye etanol eklendi ve örnek, sonik temizleyiciye konularak çökeltinin etanol içinde ayrışması sağlandı. Daha sonra 8500 rpm dönüş hızı ile, 5 dk süresince örnek santrifüj edildi. Etanol yenilenecek 4100 rpm dönüş hızı ile, 15 dk daha santrifüj işlemine devam edildi (Georgicu ve ark., 2009) ve bu işlemden sonra çökelti kurumak üzere parafilm üzerine konuldu. Kurumaya bırakılan örnek uzun süre açık havada bekletildikten sonra deneysel ölçümlere geçildi.

3.2.1.2. Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Değişik Yüzdelerde (%1, %2 ve %5) ZnO:Mn Nano Örneklerinin Sentezlenmesi

ZnO:Mn (%1, %2, %5) nano örneklerinin sentezlenmesi işleminde, katkısız ZnO nanoparçacıkları için kullanılan yöntemden farklı olarak, hazırlanan ilk iki karışım, oda sıcaklığında hazırlanan 36 mL etilen glikol ve uygun kütlelerde (%5 katkılama için 0,4502 g, %2 katkılama için 0,17554, %1 katkılama için 0,08777g) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ karışımına eklendi. Oluşan çözelti 80 °C'de 2 saat süresince karıştırıldı 250 rpm dönüş hızında karıştırıldı. Pembe renkli bir çözelti elde edildi. Yukarıda detaylandırılan santrifüj adımları uygulanarak sentezlenen örnekler sıvı fazdan ayrıldı ve toz örnekler elde edildi.

3.2.1.3. Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Değişik Yüzdelerde (%2, %5) ZnO:Cu Nano Örneklerinin Sentezlenmesi

ZnO:Cu (%2, %5) nano örneklerinin sentezlenmesi işleminde ise, katkısız örnek sentezi için hazırlanan ilk iki karışım, oda sıcaklığında hazırlanan 36 mL etilen glikol ve (%5 katkılama için 0,3355 g, %2 katkılama için 0,1341g) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ karışımına eklendi. Oluşan çözelti 80 °C'de 2 saat süresince 400 rpm dönüş hızında karıştırıldı. Mavi renkli bir çözelti elde edildi. Yukarıda anlatılan benzer santrifüj adımları uygulandı ve sıvı fazdan ayrılan toz Cu^{+2} katkılı ZnO nano örnekleri elde edildi.

3.2.1.4. Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Değişik Yüzdelerde (%2, %5) ZnO:Co Nano Örneklerinin Sentezlenmesi

ZnO:Co (%2, %5) nano örneklerinin sentezlenmesi işleminde, katkısız örnek için yapılan senteze ek olarak, hazırlanan ilk iki karışıma, oda sıcaklığında hazırlanan 36 ml etilen glikol ve (%5 katkılama için 0,50441 g, %2 katkılama için 0,2019g) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ karışımı eklendi. Oluşan çözelti 80 °C'de 2 saat süresince 250 rpm dönüş hızında karıştırıldı. Mor renkli bir çözelti elde edildi. Aynı santrifüj adımları uygulandı ve sıvı fazdan ayrılarak toz örnekler elde edildi.

3.2.2. Kimyasal İndirgeme Yöntemi ile Nano Örneklerinin Sentezlenmesi

Kimyasal İndirgeme Yönteminin kullanıldığı katkısız ve katkılı (Mn, Cu, Co) ZnO nanoparçacıklarının sentezlenmesi işlemi, metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde (NaOH gibi) metalik parçacıklara indirgenmesi esası vardır. İndirgeme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir. İndirgemeye ve oksitlenmeye maruz kalacak reaktiflerin çözeltiye dahil edilmesi ile reaksiyon gerçekleşir ve reaksiyon sonunda ortam, ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi en düşük serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge ile yoğunlaşma meydana gelir ve reaksiyon ürünü parçacıklar oluşur (Biçer, 2008).

3.2.2.1. Kimyasal İndirgeme Yöntemi ile Katkısız ZnO Nano Örnek Sentezi

Katkısız ZnO nanoparçacığının sentezlenmesi işleminde, manyetik karıştırıcı yardımı ile 23,3 mmol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (zink asetat dihidrat) ve 100 mL methanol 250 rpm hızda, 50 °C'de 2 saat karıştırıldı. Ayrı bir manyetik karıştırıcıda ise 70 mmol NaOH ve 100 ml methanol 50 °C'de 2 saat karıştırıldı (Şekil 3.11). Karıştırma işleminden sonra iki çözelti birbirine eklendi ve beyaz renkli bir çözelti elde edildi. Elde edilen karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra santrifüj işlemi yapıldı. Santrifüj işlemi üç adımda gerçekleştirildi. İlk önce santrifüj tüplerine konulan örneğin 8500 rpm devir hızı ile 30 dakika boyunca sıvı ve katı kısmının birbirinden ayrılması sağlandı. İkinci adımda ayrılan sıvı kısım döküldü ve yerine etanol konuldu. Sonik temizleyici ile karışımı sağlandıktan sonra tekrar santrifüj işlemi gerçekleştirildi. İkinci aşamada santrifüj 4500 rpm devir hızında ayarlandı. Bu hızda 15 dakika dönmesi sağlandıktan sonra çözeltiden ayrılan sıvı kısım dökülüp yerine tekrar etanol eklendi. Santrifüj tüpleri sonik temizleyici ile karıştırıldıktan sonra tekrar santrifüj işlemine konuldu. Üçüncü adımda 4500 rpm devir hızında 5 dakika tutuldu. Ayrılan sıvı kısım berrak olduğu gözlemlendi ve sıvı kısım atılarak katı kısmın oda sıcaklığında kuruması sağlandı. Kuruyan örnekler toz parçacık haline getirildi ve örnek sentezlenmiş oldu.



Şekil 3.11. Kimyasal indirgeme yöntemi

3.2.2.2. Kimyasal İndirgeme Yöntemi ile (%5) ZnO:Mn Nano Örnek Sentezi

ZnO:Mn (%5) nanoparçacığının sentezlenmesi işleminde, manyetik karıştırıcı yardımı ile 22,5 mmol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (zink asetat dihidrat), 1,2 mmol $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (mangan asetat tetra-hidrat) ve 100 mL methanol, 250 rpm devir hızda 50 °C'de 2 saat karıştırıldı. Ayrı bir manyetik karıştırıcıda da 70 mmol NaOH ve 100 mL methanol 50 °C'de 2 saat karıştırıldı. 2 saatin sonunda iki çözelti birbirine eklendi ve rengi kahverengi olan bir çözelti elde edildi. Elde edilen karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra santrifüj işlemi gerçekleştirildi.

3.2.2.3. Kimyasal İndirgeme Yöntemi ile (%5) ZnO:Cu Nano Örnek Sentezi

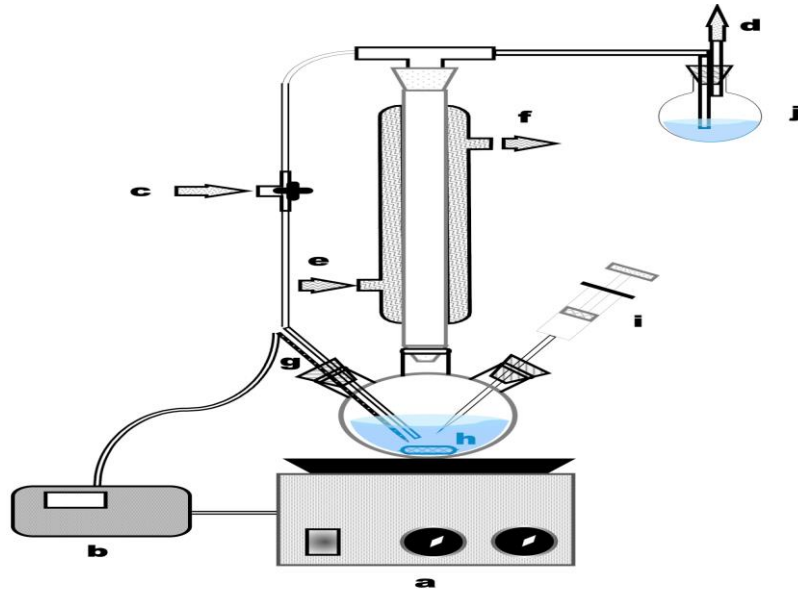
ZnO:Cu (%5) nanoparçacığının sentezlenmesi işleminde, manyetik karıştırıcı yardımı ile 22,5 mmol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (zink asetat dihidrat), 1 mmol $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (bakır asetat mono-hidrat) ve 100 ml methanol 250 rpm devir hızında, 50 °C'de, 2 saat süresince karıştırıldı. Ayrı bir manyetik karıştırıcıda ise 70 mmol NaOH ve 100 ml methanol 50 °C'de 2 saat karıştırıldı. 2 saatin sonunda iki çözelti birbirine eklendi ve mavi renkli bir çözelti elde edildi. Elde edilen karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra santrifüj işlemi gerçekleştirildi.

3.2.2.4. Kimyasal İndirgeme Yöntemi ile (%5) ZnO:Co Nano Örnek Sentezi

ZnO:Co (%5) nanoparçacığının sentezlenmesi işleminde, manyetik karıştırıcı yardımı ile 22,5 mmol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (zink asetat dihidrat), 1,1 mmol $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (cobalt asetat tetra-hidrat) ve 100 mL methanol 250 rpm hızda, 50 °C'de ve 2 saat süresince karıştırıldı. Aynı bir manyetik karıştırıcıda da 70 mmol NaOH ve 100 ml methanol 50 °C'de 2 saat karıştırıldı. 2 saatin sonunda iki çözelti birbirine eklendi ve mor renkli bir çözelti elde edildi. Elde edilen karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra santrifüj işlemi gerçekleştirildi.

3.2.3. Hidrosis Sentez Yöntemi ile Nano Örneklerinin Sentezlenmesi

Hidrosis tekniklerde; reaksiyon karışımı kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Bu yöntem kullanılarak, literatürde dar bir boyut dağılımına, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip **çubuksu** ZnO nano yapıları parçacıklar sentezlenmeye çalışılmıştır (Hu ve ark., 2008).



Şekil 3.12. ZnO nanoparçacıklarının sentezlenmesinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi **a-** manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı ceket, **b-** sıcaklık kontrolcüsü, **c-** azot gaz girişi, **d-** azot gaz çıkışı, **e-** soğutma suyu girişi, **f-** soğutma suyu çıkışı, **g-** ısı çifti, **h-** manyetik balık, **i-** şırınga, **j-** kabarcık debimetresi

3.2.3.1. Hidrosis Sentez Yöntemi ile Katkısız ZnO Nano Örnek Sentezi

Katkısız ZnO nanoparçacık sentezi işlemi için, Şekil 3.12'de verilen izole edilmiş Schlenk sisteminden, 15 dakika süre ile azot gazı geçirilerek içeride bulunan oksijen gazı dışarıya atıldı. Daha sonra 3 boyunlu baloncuğun içine yaklaşık olarak 200 ml etilen glikol konularak ve 30 dakika süreyle sadece 3 boyunlu baloncuğun gaz girişinden sürekli azot gazı gönderilerek etilen glikolün içindeki çözülmüş oksijenin de dışarı atılması sağlandı. Ardından 50 mmol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (zink asetat dihidrat), 2 ml H_2O eklendi ve etilen glikolün içinde manyetik karıştırıcı yardımı ile tamamıyla çözünmesi sağlandıktan sonra, 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile maksimum hızda karıştırıldı. Isıtma işlemine başlamadan önce 3 boyunlu baloncuğun azot gazı girişi kapatılarak sadece soğutma kulesinin üst kısmına azot gazı (20 cc/dak) verildi. Çözelti, sıcaklık kontrolcüsüne bağlı ısıtıcı yardımı ile 3 °C/dak hızla ısıtılarak, yaklaşık 1 saatte oda sıcaklığından (25 °C) 160 °C sıcaklığına getirildi ve örnek 1 saat boyunca bu sıcaklıkta karıştırılarak bekletildi. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve sonrasında santrifüj işlemi yapıldı.

3.2.3.2. Hidrosis Sentez Yöntemi ile (%5) ZnO:Mn Nano Örnek Sentezi

ZnO:Mn (%5) nanoparçacık sentezi işlemi için Schlenk sisteminden, 15 dakika süre ile azot gazı geçirilerek içeride bulunan oksijen gazı dışarıya atıldı. Daha sonra 3 boyunlu baloncuğun içine yaklaşık olarak 200 ml etilen glikol konularak 30 dakika süreyle sadece 3 boyunlu baloncuğun gaz girişinden sürekli azot gazı gönderilerek etilen glikolün içindeki çözülmüş oksijenin de dışarı atılması sağlandı. Ardından 45 mmol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (zink asetat dihidrat), 2,4 mmol $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (mangan asetat tetra-hidrat), 2 ml H_2O eklendi ve etilen glikolün içinde manyetik karıştırıcı yardımı ile tamamıyla çözünmesi sağlandıktan sonra, 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile maksimum hızda karıştırıldı (Şekil 3.13). Isıtma işlemine başlamadan önce 3 boyunlu baloncuğun azot gazı girişi kapatılarak sadece soğutma kulesinin üst kısmına azot gazı (20 cc/dak) verildi. Çözelti sıcaklık kontrolcüsüne bağlı ısıtıcı yardımı ile 3 °C/dak hızla ısıtılarak, yaklaşık 1 saatte oda sıcaklığından (25 °C) 160 °C sıcaklığına

getirilen örnek, 1 saat boyunca bu sıcaklıkta karıştırılarak bekletildi. Karışım soğutuldu ve oda sıcaklığına ulaştıktan sonra santrifüj işlemi yapıldı.



Şekil 3.13. Hidrosis sentez yöntemi

3.2.3.3. Hidrosis Sentez Yöntemi ile (%5) ZnO:Cu Nano Örnek Sentezi

ZnO:Cu (%5) nanoparçacığın sentezlenmesi işlemi için Schlenk sisteminden, 15 dakika süre ile azot gazı geçirilerek içeride bulunan oksijen gazı dışarıya atıldı. Daha sonra 3 boyunlu baloncuğun içine yaklaşık olarak 200 ml etilen glikol konularak 30 dakika süreyle sadece baloncuğun gaz girişinden sürekli azot gazı gönderilerek etilen glikolün içindeki çözülmüş oksijenin de dışarı atılması sağlandı. Ardından 45 mmol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (zinkasetat dihidrat), 2 mmol $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (bakır asetat mono-hidrat), 2 ml H_2O eklendi ve etilen glikolün içinde manyetik karıştırıcı yardımı ile tamamıyla çözünmesi sağlandıktan sonra, 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile maksimum hızda karıştırıldı. Isıtma işlemine başlamadan önce baloncuğun azot gazı girişi kapatılarak sadece soğutma kulesinin üst kısmına azot gazı (20 cc/dak) verildi. Çözelti sıcaklık kontrolcüsüne bağlı ısıtıcı yardımı ile 3 °C/dak hızla ısıtılarak, yaklaşık 1 saatte oda sıcaklığından (25 °C) 160 °C'ye çıkarılan örnek, 1 saat boyunca bu sıcaklıkta karıştırılarak bekletildi. Karışıma, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra santrifüj işlemi yapıldı.

3.2.3.4. Hidrosis Sentez Yöntemi ile (%5) ZnO:Co Nano Örnek Sentezi

ZnO:Co (%5) nanoparçacığın sentezlenmesi işlemi için Schlenk sisteminden, 15 dakika süre ile azot gazı geçirilerek içeride bulunan oksijen gazı dışarıya atıldı. Daha sonra 3 boyunlu baloncuğun içine yaklaşık 200 ml etilen glikol konularak 30 dakika süreyle sadece 3 boyunlu baloncuğun gaz girişinden sürekli azot gazı gönderilerek etilen glikolün içindeki çözülmüş oksijenin de dışarı atılması sağlandı. Ardından 45 mmol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (zinkasetat dihidrat), 2,2 mmol $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (kobalt asetat tetra-hidrat), 2 ml H_2O eklendi ve etilen glikolün içinde manyetik karıştırıcı yardımı ile tamamıyla çözünmesi sağlandıktan sonra, 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile maksimum hızda karıştırıldı. Isıtma işlemine başlamadan önce 3 boyunlu baloncuğun azot gazı girişi kapatılarak sadece soğutma kulesinin üst kısmına azot gazı (20 cc/dak) verildi. Çözelti sıcaklık kontrolcüsüne bağlı ısıtıcı yardımı ile 3 °C/dak hızla ısıtılarak, yaklaşık 1 saatte oda sıcaklığından (25 °C) 160 °C'ye çıkarılan örnek, 1 saat boyunca bu sıcaklıkta karıştırılarak bekletildi. Karışıma, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra santrifüj işlemi yapıldı.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Çalışmaları

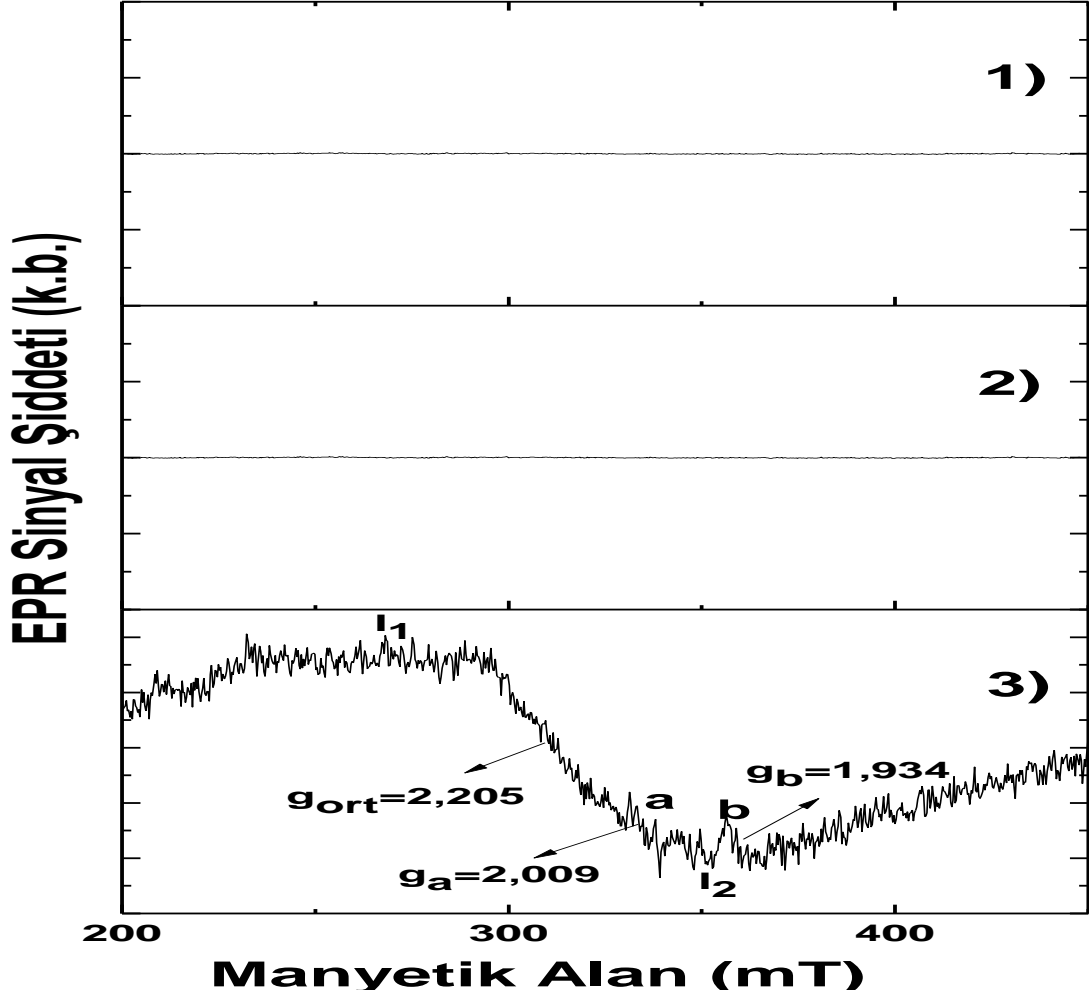
Bu tez çalışmasında, *sentezlenmiş katkısız ve katılı ZnO nano örneklerinin* manyetik özelliklerinin irdelenmesinde, ağırlıklı olarak EPR tekniği kullanılmıştır. Çalışmalarımızda, Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis sentez yöntemleri ile katkısız (ZnO) ve farklı yüzdelerde (%1, %2 ve %5) Mn, Cu ve Co katkılanmış (ZnO:Mn, ZnO:Cu, ZnO:Co) nanoparçacıklar birçok kez sentezlenmiş ve sentezlenmiş örneklerden sadece beklenen EPR spektrumlarını veren ve sinyal şiddetleri gürültüden ayırt edilebilen örneklerle çalışmalara devam edilmiştir. Çoğunlukla EPR bulguları katılama yüzdesi büyük olan ZnO nanoparçacıklarından elde edildiği için, deneylere katkısız ve %5 oranında katkılanmış ZnO:Mn, ZnO:Cu, ZnO:Co örnekler kullanılarak devam edilmiştir.

4.1.1. Sentezlenmiş Katkısız ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmaları

Hidrotermal ve Kimyasal İndirgeme yöntemlerinin kullanılarak sentezlendiği katkısız ZnO nanoparçacıkları için EPR sinyali gözlenmemiştir. Bu sonuç, bu yöntemlerle sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının diyamanyetik karakterde olduğunu göstermektedir. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıkları için ise, geniş ve sinyal şiddeti düşük bir adet EPR rezonans sinyali kaydedilmiştir. Gözlenen EPR sinyalinin katkısız ZnO nano örneklerinde gözlenmesinin, kullanılan sentez tekniği ile yakından ilişkili olduğu düşünülmektedir ve bu bulgu literatür ile uyum içindedir (Biçer, 2008).

Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenen katkısız ZnO nanoparçacıkları için kaydedilen EPR spektrumunun orta bölgesinin karşı geldiği spektroskopik yarıma çarpanı $g_{ort} = 2,205$ olarak belirlenmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, bu spektrumun yüksek manyetik alan bölgesinde ise, **a** ve **b** olarak isimlendirilen, düşük şiddetli iki adet EPR rezonans sinyali daha gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen rezonans sinyallerinin g değerleri sırası ile $g_a = 2.009$ ve $g_b = 1.934$

olarak belirlenmiştir. Gözlenen geniş tekli sinyalin tepeden-tepeye yarı eğri genişliği $\Delta H_{pp} = 100 \text{ mT}$ 'dır ve toplam spektrum $\sim 250 \text{ mT}$ 'lık bir manyetik alana yayılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacığının EPR spektrumları. 1) Hidrotermal sentez yöntemi, 2) Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi, 3) Hidrosis sentez yöntemi.

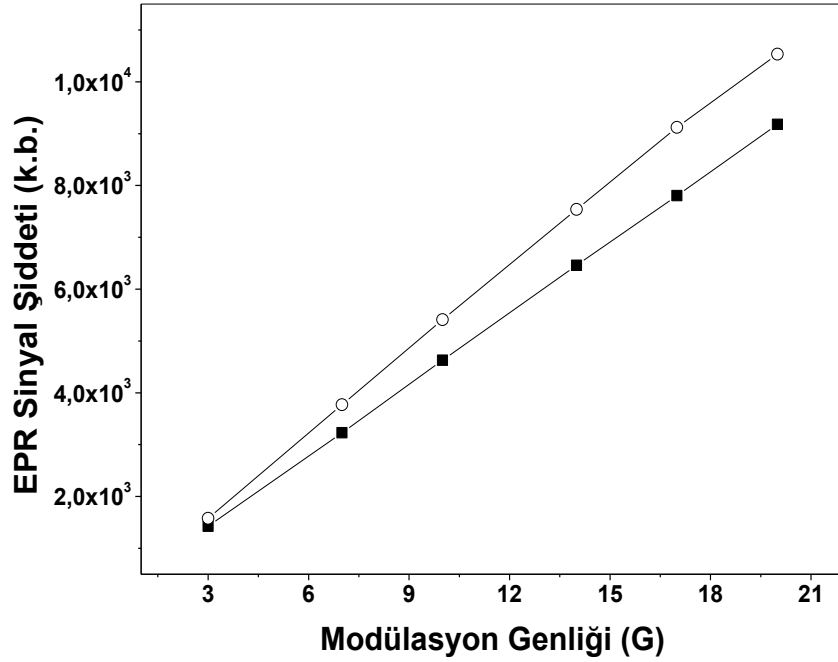
ZnO nano kristal yapısında oksijen konsantrasyonunun çinko konsantrasyonuna oranı $2.1/1 (\pm 0.03)$ olarak verilmiştir (Baolong ve ark., 1995; Hu ve Chen, 2008). ZnO yapısı içinde yüksek oranda oksijen boşluğu (Vo^{+2}) bulunduğundan bu boşluklarda bir elektron (Vo^{+1}) veya iki elektron (Vo^0) tuzaklanabilir. ZnO nano örneklerinin yapısında bulunan çok sayıda oksijen boşluğuna tuzaklanan elektronlar, paramanyetik merkezler oluşturarak katkısız ZnO nano örnekleri içinde EPR sinyali verebilecek yapılar meydana getirebilirler.

Katkısız ZnO nano örnekleri için belirlenen $g_{ort} = 2.205$ değerine sahip rezonans sinyalinin, ZnO'nun kristal yapısı içerisindeki safsızlıklar veya kusur merkezleri tarafından oluşturulduğu düşünülmektedir. Katkısız ZnO örneğinin EPR spektrumunda belirlenen $g_a = 2.009$ değerine karşı gelen rezonans sinyalinin, ZnO kristal yapısının yüzeyinde çok sayıda olduğu düşünülen Vo^{+2} oksijen boşlukları ile ilişkilendirilebileceği düşünülmektedir. Bu rezonans sinyali, O^{-2} süperoksit iyonları ve/veya **F merkezleri** olarak da tanımlanan hasar merkezleri tarafından oluşturulabilir. Aynı zamanda serbest enerji bölgesinde spektroskopik yarıma çarpanına sahip olan ($g_a = 2.009$) bu rezonans sinyalinin kararsız olduğu da gözlemlerimiz arasındadır. Literatürde de, ZnO'nun yüzeyinde bulunan ve “*yüzey verici merkezler*” olarak isimlendirilen bu hasar merkezlerinin 2.003 spektroskopik yarıma çarpanına sahip olduğu ve kararsız oldukları belirtilmektedir (Nakata ve Morishima, 1977; Baolong ve ark., 1995; Hu ve ark., 2010). Şekil 4.1'de gözlenen $g_b = 1.934$ spektroskopik yarıma çarpanına sahip rezonans sinyalinin ise daha kararlı olduğu bulgularımız arasındadır. Bu rezonans sinyalinin kaynağının, Vo^{+1} oksijen boşluğu (O^{-1} iyonu) olduğu düşünülmektedir. Vo^{+1} hasar merkezlerinin spektroskopik yarıma çarpanı 1.958'dir ve ZnO kristal yapısının daha derin bölgeleri ile ilişkilendirilir (Kasai, 1963; Nakata ve Morishima, 1977; Baolong ve ark., 1995; Hu ve Chen, 2008; Scheider ve ark., 2009).

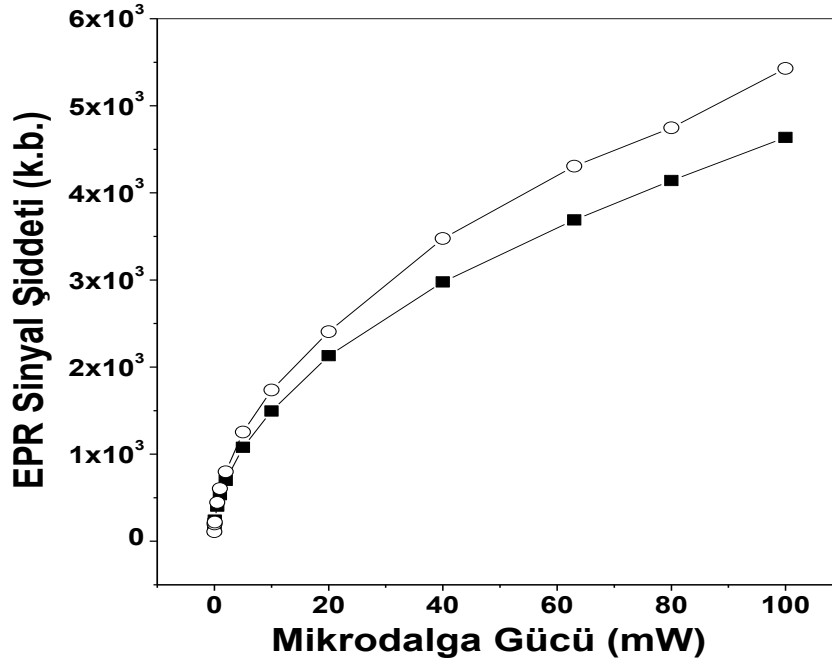
Vo^{+2} oksijen boşluğu yapınının yüzey bölgeleri ile ilişkili iken, bir elektron tarafından tuzaklanabilen Vo^{+1} oksijen boşluğu ise ZnO kristal yapısının derin bölgelerine ışık tutar (Ishenco ve ark., 2005). Bu nedenle ZnO yapıları içerdikleri hasar merkez türlerine bağlı olarak; **merkez** ve **yüzey** olmak üzere (**Core-Shell Model**) iki farklı modelleme ile incelenir (Scheider ve ark., 2009). Literatürde, g değeri 1.958 olan EPR sinyali ZnO nanoparçacığının merkezinde bulunan (bulk - core), g değeri 2.003 olan sinyal ise ZnO nanoparçacığının yüzeyinde bulunan hasar merkezlerini tanımlamaktadır (Hu ve ark., 2010).

4.1.1.1. Sentezlenmiş Katkısız ZnO Nanoörnekleri için Modülasyon Genliği ve Mikrodalga Doyum Çalışmaları

Sentezlenen örneklerin EPR çalışmaları için kullanılacak spektrum koşullarını belirlemek için elde edilen EPR spektrumların modülasyon genliği ve mikrodalga gücüne bağımlılıkları araştırılmıştır. Elde edilen bulgulara dayanarak, spektrum koşullarından modülasyon genliği 1 G, mikrodalga gücü ise 1 mW olarak belirlenmiştir. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarından sadece Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş örnekler EPR sinyali verdiği için, katkısız ZnO örnekler arasında sadece bu örnek üzerinde modülasyon genliği ve mikrodalga gücü doyum çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 4.2. ve Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı. Semboller: I₁(■), I₂(○).



Şekil 4.3. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacığın EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı: Semboller: I₁(■), I₂(○).

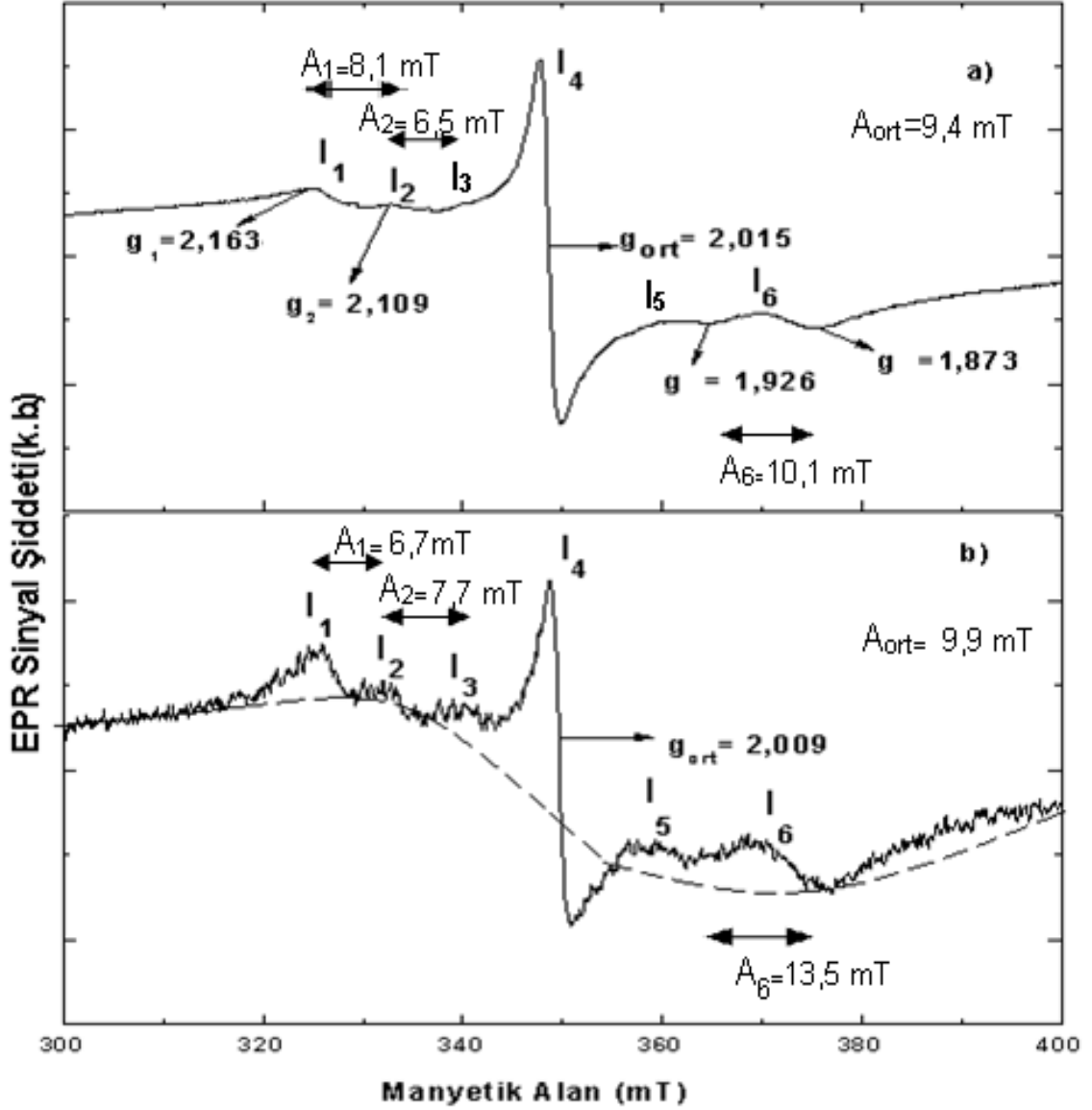
4.1.2. Sentezlenmiş Mn Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmaları

Mn⁺² iyonunun elektronik konfigürasyonu 3d⁵ dir, elektronik taban durumu ⁶S_{5/2} ile verilir ve spektroskopik yarılma çarpanı serbest enerji bölgesinde ($g \cong 2.002$) dir (Weil ve Bolton, 2007). Literatürde değişik yöntemler ile sentezlenen ZnO:Mn nanoparçacıklarının EPR çalışmaları bulunmaktadır (Vethanathan ve ark., 2011; Djaja ve Saleh, 2012).

Mn katkılanmış ZnO nano örnekleri (ZnO:Mn), değişik sentez yöntemleri kullanılarak, %1, %2 ve %5 yüzde oranlarında çinko oksit yapısına katkılanmışlardır. %1 ve %2 Mn katkılanarak Hidrotermal yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nano örneklerin EPR spektrumları Şekil 4.4'de verilmiştir. %1 ve %2 Mn oranı ile katkılanmış ZnO:Mn nano örneklerin EPR spektrumlarından, spektrumların orta bölgeleri için belirlenen g değerleri sırası ile 2,015 ve 2,009 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.4). Spektrumun orta rezonans

sinyalinin tepeden tepeye çizgi genişliği ise $\Delta H_{pp} = 2$ mT olarak hesaplanmıştır. %1 ve %2 Mn oranı ile katkılanarak sentezlenmiş ZnO nano örneklerin aşırı ince yapı sabitleri, kaydedilen EPR spektrumunun 6 çizgisi için hesaplanmıştır. %1 ve %2 Mn oranı ile katkılanarak sentezlenmiş ZnO nano örnekler için ortalama aşırı ince yapı sabiti (A_{ort}) sırası ile 9,4 mT ve 9,9 mT olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.4).

Bu bulgulara ek olarak; Şekil 4.4.b'de % 2 oranında Mn katkılı ZnO nano örnekleri için kaydedilen EPR spektrumunda, spektrum temel çizgisine (baseline) benzeyen ve kesikli çizgilerle gösterilen geniş sinyalin, ZnO:Mn nanoyapılarında gerçekleştiği kabul edilen **ferromanyetik rezonansa** ait sinyal olduğu düşünülmektedir. Spektrumda katkılanma nedeni ile gözlenen altı çizgili rezonans sinyalinin ise, paramanyetik Mn^{+2} iyonlarının varlığının göstergesi olduğu kabul edilmektedir. Bu nedenle, ZnO:Mn nano örnekleri için kaydedilen EPR spektrumlarının hem paramanyetik, hem de ferromanyetik özellik taşıdığı düşünülmektedir. Ayrıca, spektrumlarda çok düşük ve çok yüksek manyetik alanlarda gözlenen omuz bölgeleri de, ZnO yapısına farklı bağlanmış iki tür Mn iyonu olabileceğinin göstergesidir. Bu bulgular, literatürde ZnO:Mn nano örnekleri için elde edilen EPR bulguları ile uyumludur (Li ve ark., 2006; Duan ve ark., 2011; Djaja ve Saleh, 2012). Ayrıca elde edilen bu sonuç, bu tez çalışmasında Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM) kullanılarak elde edilen bulgular ile de uyum içindedir.



Şekil 4.4. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş değişik yüzdelerde Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının EPR spektrumları. a) %1, b) %2 katkılama.

Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis yöntemleri ile sentezlenmiş %1, %2 ve %5 Mn katkılı ZnO:Mn nanoparçacıkların EPR spektrumları, 6 çizgili rezonans sinyali içermektedir (Şekil 4.5). Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen örneklerde spektrumun orta bölgesinin karşı geldiği spektroskopik yarıлма çarpanı $g_4=2,005$, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen örneklerde $g_4=2,009$ ve Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenen örneklerde $g_4=2,010$ olarak belirlenmiştir. Spektrumlar yaklaşık 80 mT'lık manyetik alana yayılmışlardır (Şekil 4.5). Değişik sentez yöntemleri ile %5 Mn katkılı olarak sentezlenmiş örneklerin ortalama aşırı ince yapı yarılmaları ise;

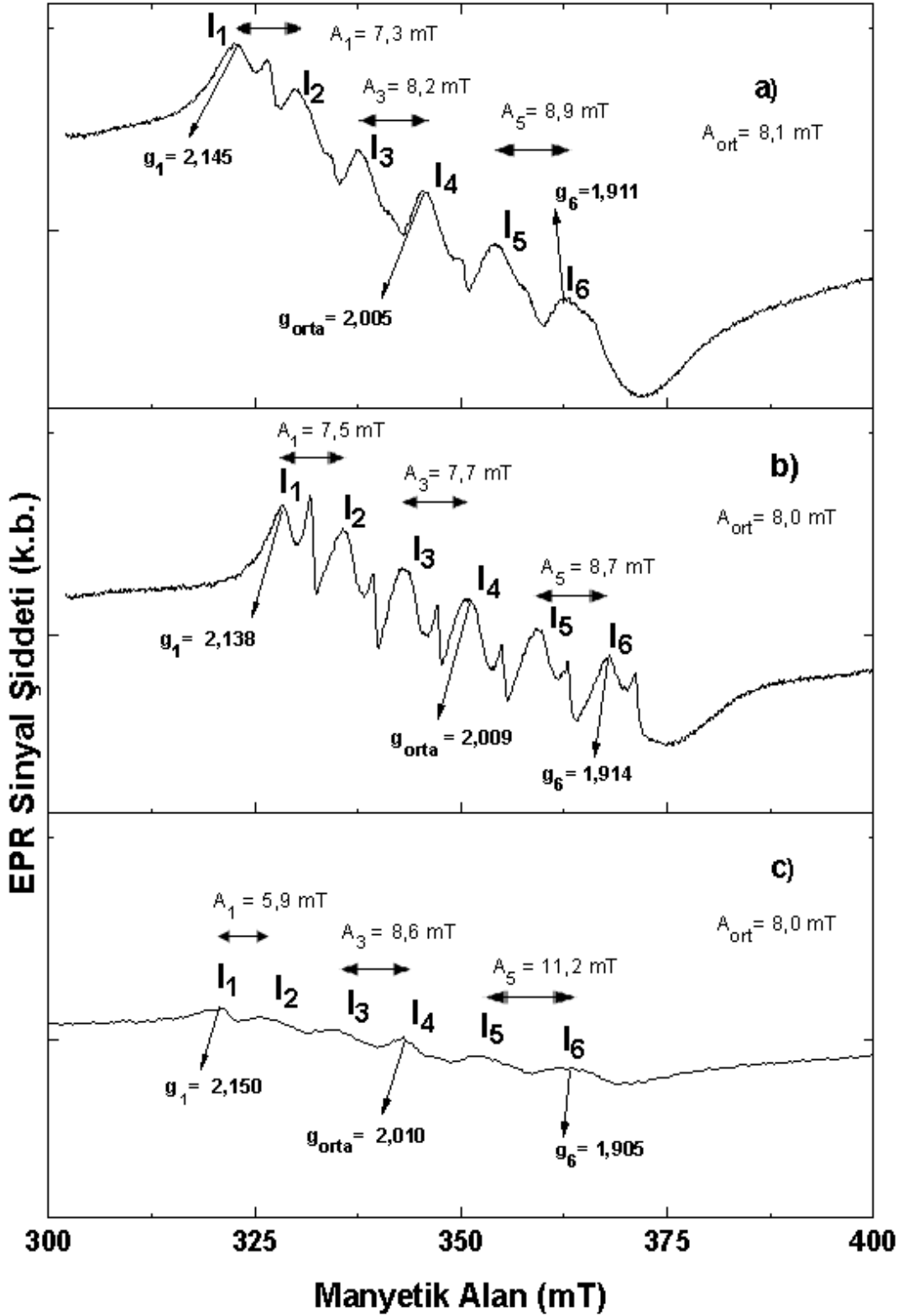
Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş örneklerde $A_{ort}= 8,1$ mT, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş örneklerde $A_{ort}= 8,0$ mT ve Hidrosis yöntem ile sentezlenmiş örneklerde ise $A_{ort}= 8,0$ mT olarak hesaplanmıştır.

ZnO:Mn nano örneklerinin kaydedilen EPR spektrumlarından belirlenen ve Şekil 4.5'de oklarla belirtilen I_1 , I_4 ve I_6 rezonans sinyalleri için g değerleri, yarı eğri genişlikleri ve aşırı ince yapı yarımaları Çizelge 4.1'de toplu olarak verilmiştir (Şekil 4.5).

Çizelge 4.1. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacığın EPR spektral parametreleri

| Sentez Yöntemi | I_1 | | | I_4 | | | I_6 | | |
|--------------------|-------|----------------------|------------|-------|----------------------|------------|-------|----------------------|------------|
| | g | ΔH_{pp} (mT) | A_1 (mT) | g | ΔH_{pp} (mT) | A_3 (mT) | g | ΔH_{pp} (mT) | A_5 (mT) |
| Hidrotermal | 2,145 | 5,3 | 7,3 | 2,005 | 5,5 | 8,2 | 1,911 | 9.0 | 8,9 |
| Kimyasal İndirgeme | 2,138 | 4,0 | 7,5 | 2,009 | 4,8 | 7,7 | 1,914 | 7.0 | 8,7 |
| Hidrosis | 2,150 | 2,8 | 5,9 | 2,010 | 5,4 | 8,6 | 1,905 | 7,8 | 11,2 |

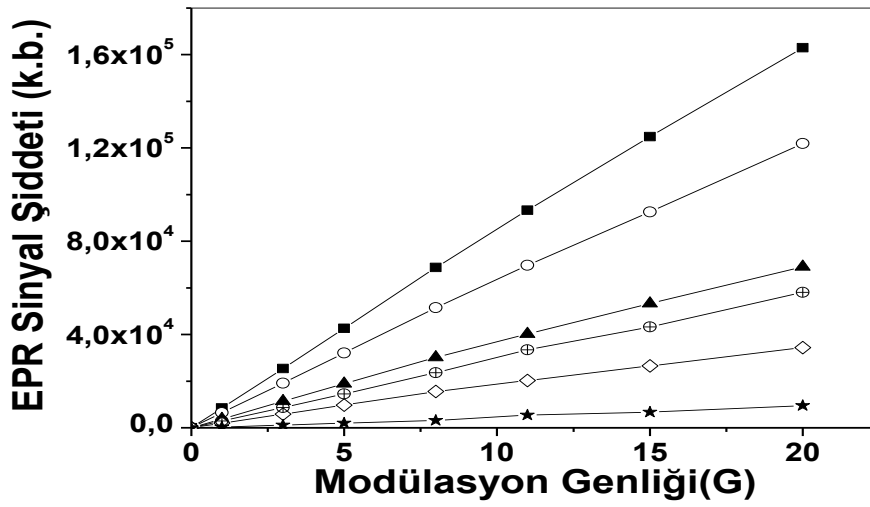
Mn konsantrasyonu değiştirilerek sentezlenen ZnO nanoörneklerinin deneysel bulguları irdelendiğinde, g, ΔH_{pp} ve A spektral parametrelerinin yaklaşık sabit kaldığı, dolayısıyla katkılama konsantrasyonundaki artışın, sadece örneğin sinyal şiddetini arttırdığı ancak EPR spektrum şeklinde değişime neden olmadığı görülmüştür (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5). Elde edilen bulgular literatür ile uyum içindedir (Weil ve Bolton, 2007).



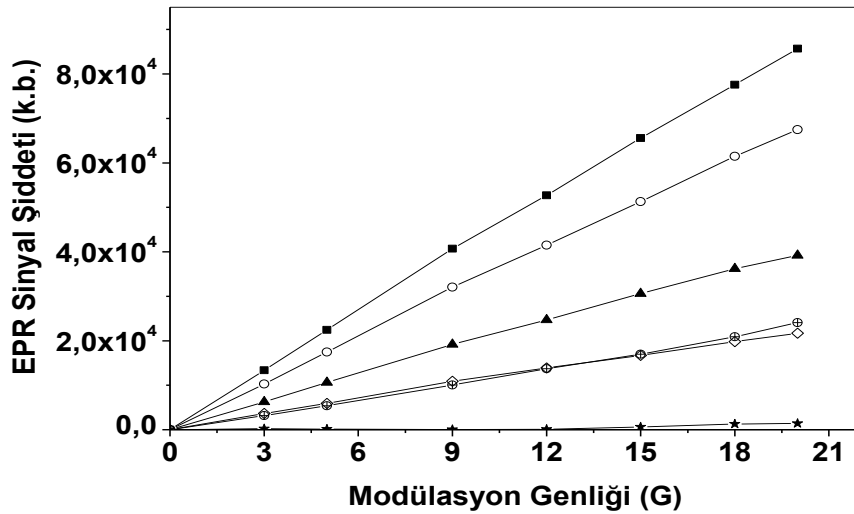
Şekil 4.5. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacığın EPR spektrumları. **a)** Hidrotermal sentez yöntemi, **b)** Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi **a)** Hidrosis sentez yöntemi.

4.1.2.1. Sentezlenmiş %5 Mn Katkılı ZnO Nano örnekleri için Modülasyon Genliği ve Mikrodalga Doyum Çalışmaları

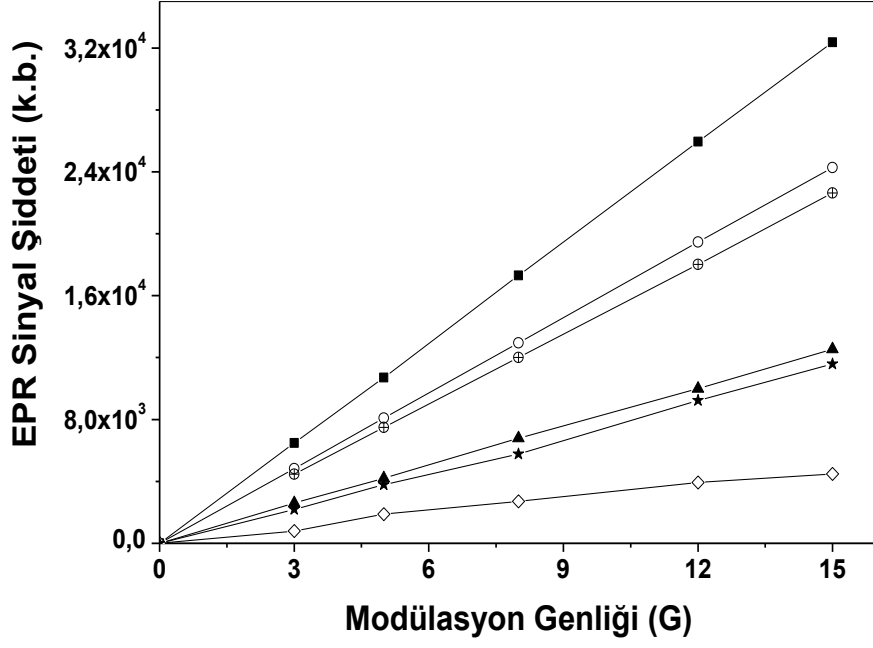
Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme, Hidrosis sentez yöntemleri ile sentezlenen %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının modülasyon genliği ve mikrodalga doyum çalışmaları Şekil 4.6 - 4.11'de verilmiştir. Bu çalışmaların amacı, sentezlenen ZnO nano örnekleri içerisindeki bulunan olası radikal türleri hakkında bilgi edinebilmek ve EPR çalışma koşullarını belirlemektir



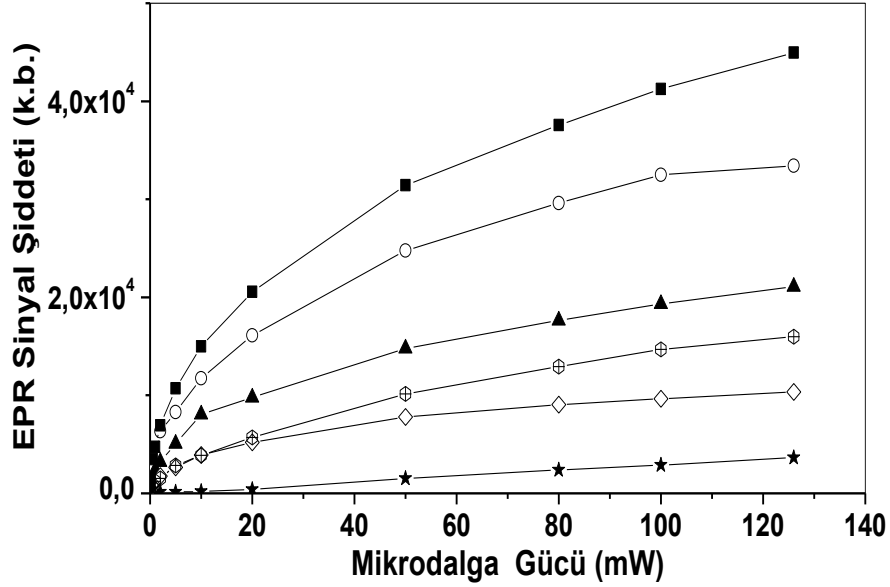
Şekil 4.6. Hidrotermal yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacıklarının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılıkları. Semboller: I₁(■), I₂(○), I₃(▲), I₄(◇), I₅(★), I₆(⊕).



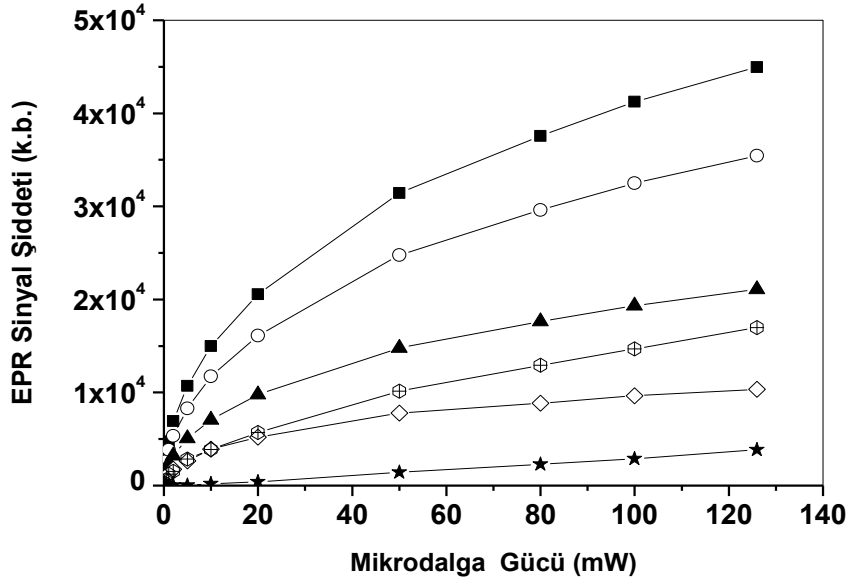
Şekil 4.7. Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı. Semboller: I₁(■), I₂(○), I₃(▲), I₄(◇), I₅(★), I₆(⊕).



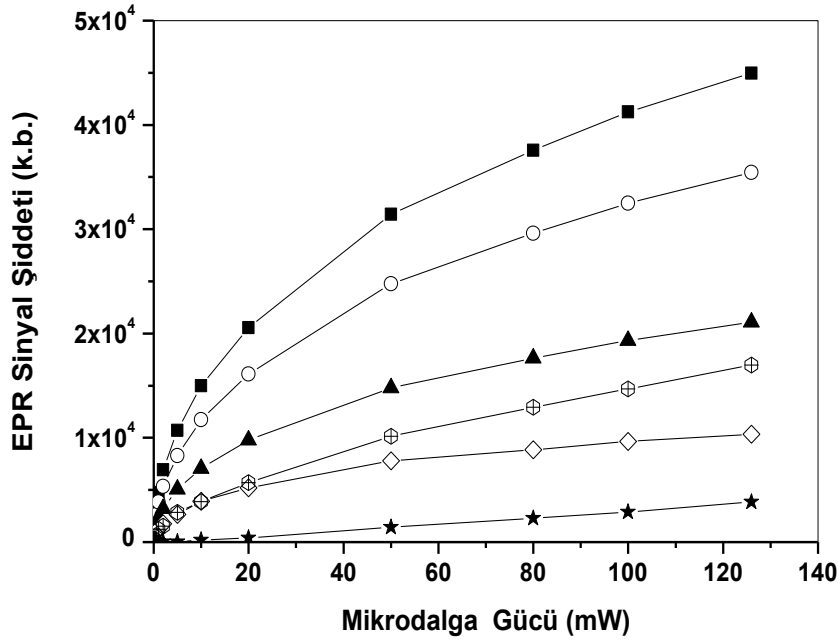
Şekil 4.8. Hidrosis yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı. Semboller: I₁ (■), I₂ (○), I₃ (▲), I₄ (◇), I₅ (★), I₆ (⊕).



Şekil 4.9. Hidrotermal yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı. Semboller: I₁ (■), I₂ (○), I₃ (▲), I₄ (◇), I₅ (★), I₆ (⊕).

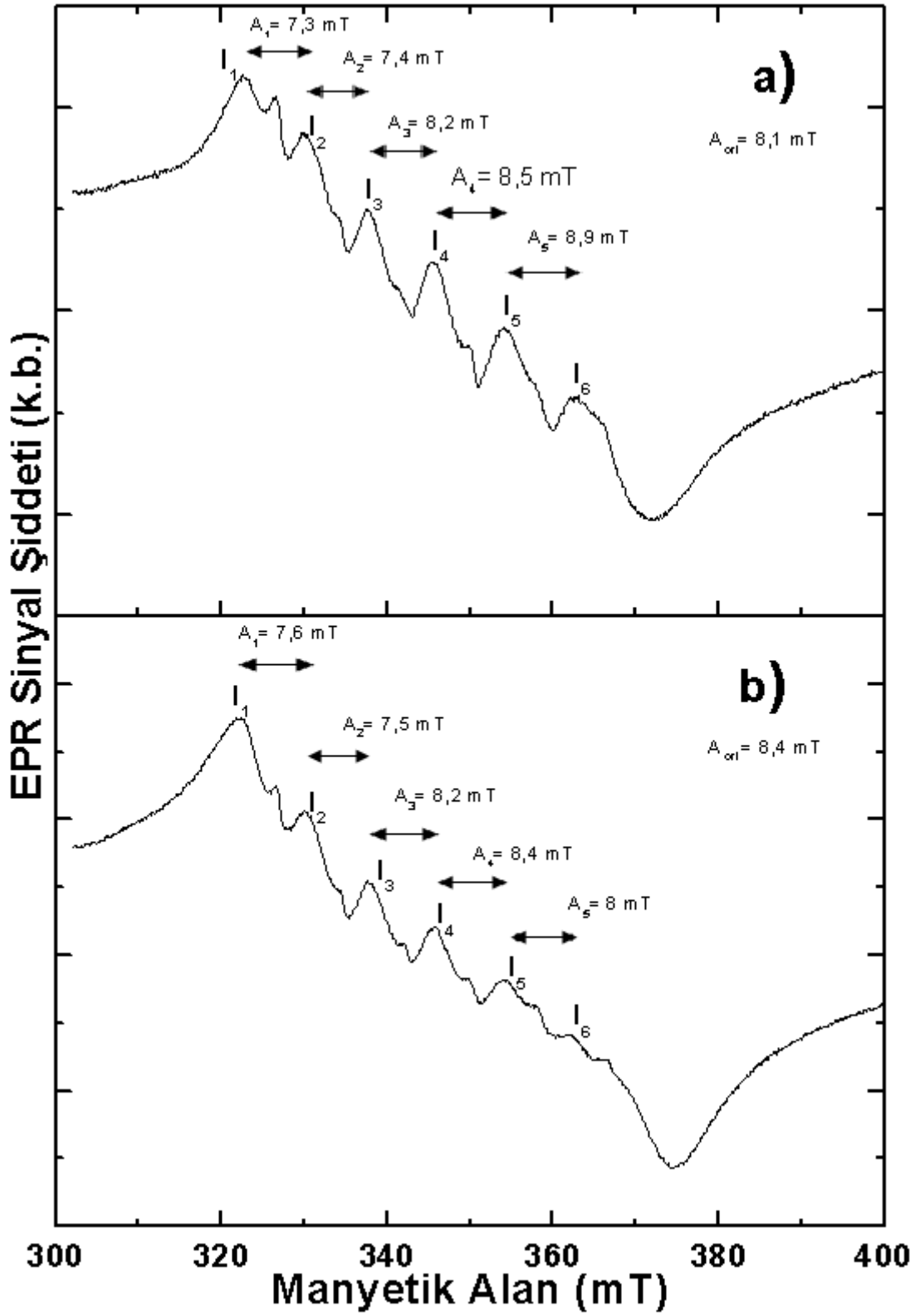


Şekil 4.10. Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığın EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı. Semboller: I₁(■), I₂(○), I₃(▲), I₄(◇), I₅(★), I₆(⊕).



Şekil 4.11. Hidrosis yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacığın EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı. Semboller: I₁(■), I₂(○), I₃(▲), I₄(◇), I₅(★), I₆(⊕).

ZnO:Mn nano örneklerin sentez teknikleri ile ilgili elde ettiğimiz bir başka deneysel bulgu ise, sentez esnasında kullanılan manyetik karıştırıcının hızı ile ilgilidir. Sentez esnasında kullanılan manyetik karıştırıcının hızı 250 rpm olduğunda elde edilen EPR spektrumu ile sentez esnasında kullanılan manyetik karıştırıcının hızı 400 rpm olduğunda elde edilen EPR spektrumu aynı değildir (Şekil 4.12). Bu durum, örneklerin sentezinde kullanılan sentez yönteminin, ZnO kristal yapısındaki paramanyetik merkezlerin oluşumunda önemli olduğunu göstermektedir. Bu durum literatür ile uyumludur (Biçer, 2008). Şekil 4.12'den de görüldüğü gibi, manyetik karıştırıcının frekansı 250 rpm'den 400 rpm'e çıktığında g değerinde ihmal edilir bir azalma gözlenmiştir. Manyetik karıştırıcının frekansı 250 rpm iken ortalama aşırı ince yapı sabiti $A_{ort} = 8,1$ mT, 400 rpm olduğunda ise $A_{ort} = 8,4$ mT'dir.



Şekil 4.12. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacıklarının EPR spektrumlarının manyetik karıştırıcının hızına bağlılığı a) 250 rpm, b) 400 rpm.

4.1.3. Sentezlenmiş Cu Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmaları

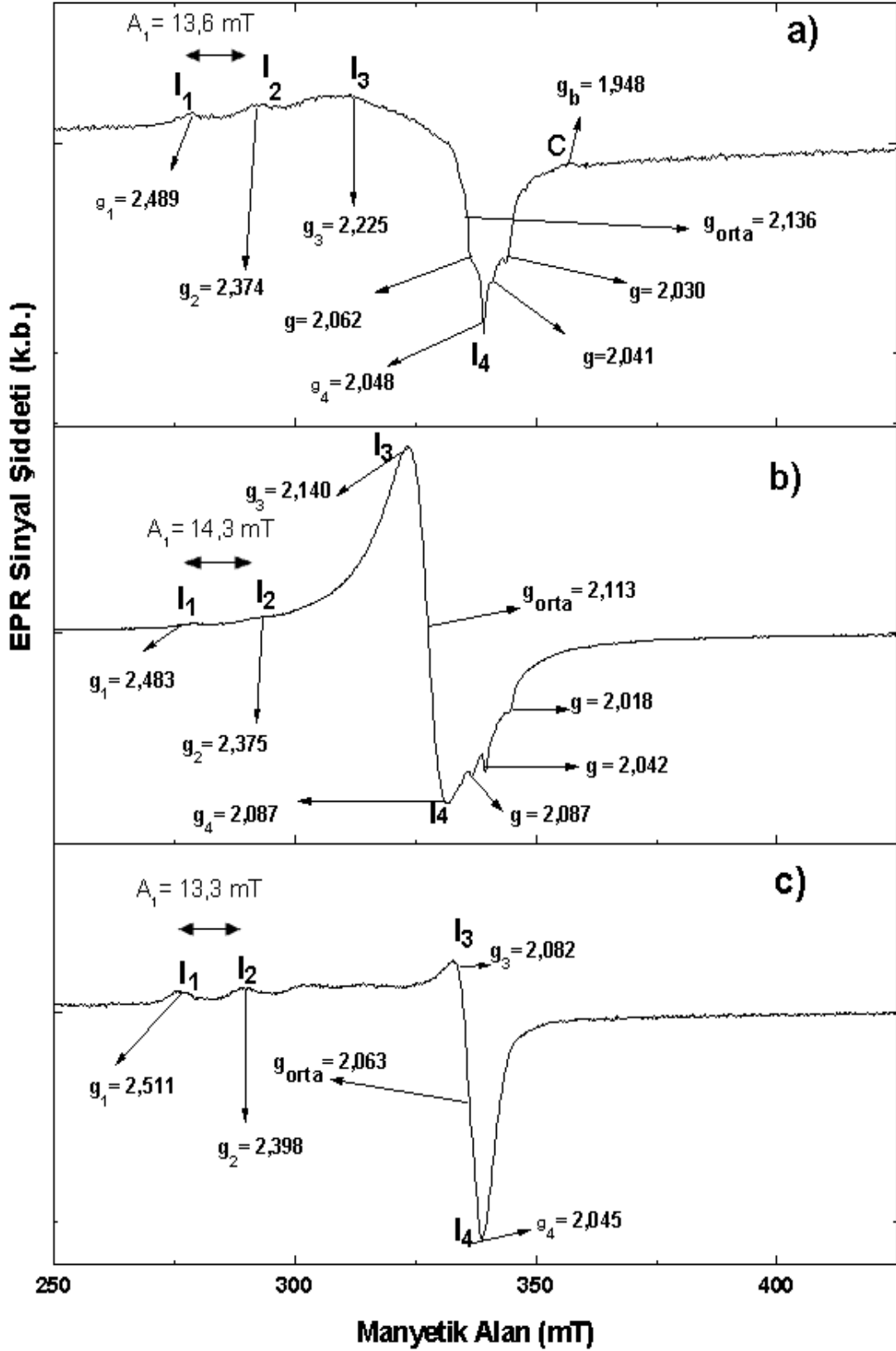
Cu^{+2} iyonunun elektronik konfigürasyonu $4s^1$ dir ve elektronik taban durumu $^2D_{5/2}$ ile verilir. Bakır (Cu), spektroskopik çarpanı $g \cong 2.116$ olan bir elementtir. Düşük miktarlardaki Cu katkılmasının yapıldığı EPR spektrumlarında, 4 çizgili rezonans sinyalinin gözlenmesi beklenmektedir (Weil and Bolton, 2007).

Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis yöntemleri ile sentezlenmiş **%5 Cu katkılı ZnO** nanoparçacıklarının EPR incelemesinde 4 çizgili rezonans sinyali gözlenmiştir (Şekil 4.13). Farklı yöntemlerle sentezlenmiş ZnO:Cu nano örneklerinin EPR spektrumlarında I_1 , I_2 , I_3 rezonans sinyalleri için belirlenen g , ΔH_{pp} ve A spektral değerleri Çizelge 4.2'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacığının EPR spektral parametreleri

| Sentez yöntemi | <u>I1</u> | | <u>I2</u> | | <u>I3</u> | | g_{ort} | $A_1(\text{mT})$ |
|--------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|------------------|
| | g | $\Delta H_{pp}(\text{mT})$ | g | $\Delta H_{pp}(\text{mT})$ | g | $\Delta H_{pp}(\text{mT})$ | | |
| Hidrotermal | 2,489 | 5,5 | 2,374 | 6,5 | 2,225 | 8,6 | 2,136 | 13,6 |
| Kimyasal İndirgeme | 2,511 | 6,6 | 2,375 | 6,8 | 2,082 | 6,0 | 2,063 | 13,3 |
| Hidrosis | 2,487 | 5,5 | 2,398 | 6,7 | 2,1405 | 8,6 | 2,113 | 14,3 |

Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen ZnO:Cu nano örneklerde spektrumun orta bölgesinin karşı geldiği spektroskopik yarıma çarpanı $g_{ort}=2,136$, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen örneklerde $g_{ort}=2,063$ ve Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenen örneklerde $g_{ort}=2,113$ olarak belirlenmiştir. Spektrumlar yaklaşık 100 mT'lık manyetik alana yayılmışlardır (Şekil 4.13). Değişik sentez yöntemleri ile %5 Cu katkılı olarak sentezlenmiş örneklerin aşırı ince yapı yarımları ise; Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş örneklerde $A_1= 13,6$ mT, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş örneklerde $A_1= 13,3$ mT ve Hidrosis yöntem ile sentezlenmiş örneklerde ise $A_1= 14,3$ mT olarak hesaplanmıştır.

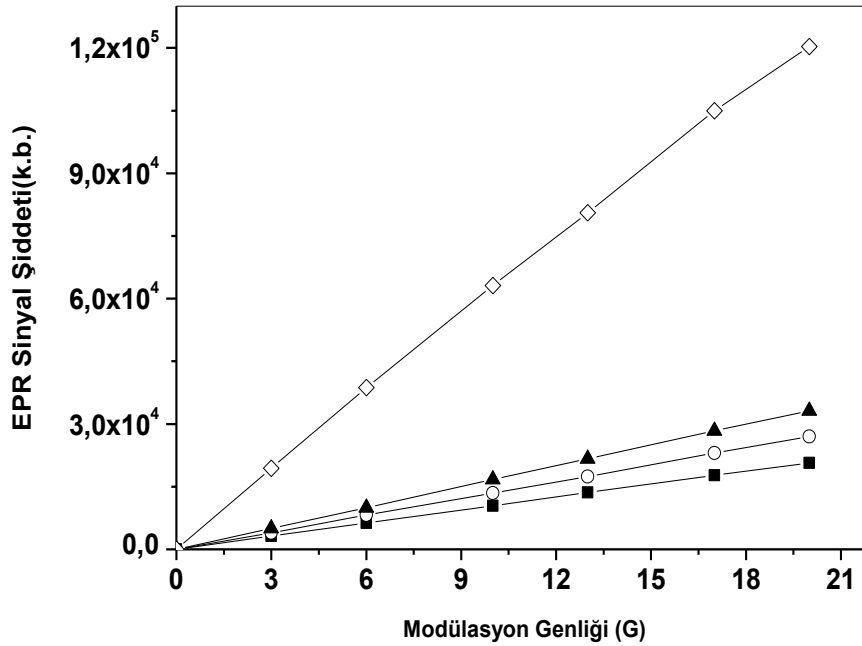


Şekil 4.13. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacığın EPR spektrumları. **a)** Hidrotermal sentez yöntemi, **b)** Hidrosis sentez yöntemi **c)** Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi.

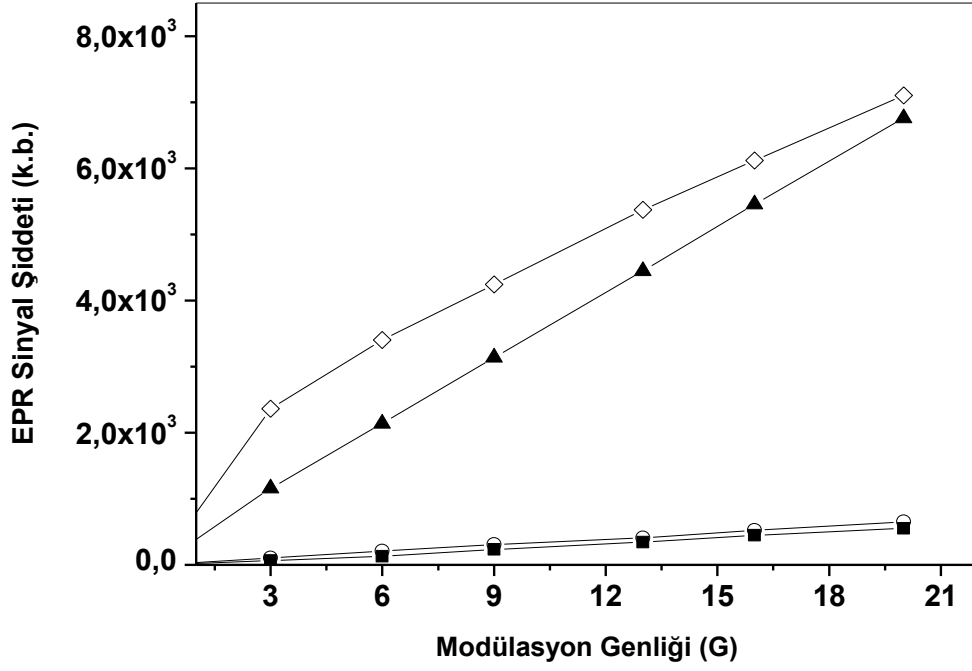
ZnO:Cu nano örnekleri için belirlenen ve Çizelge 4.2.'de verilen spektral değerler irdelendiğinde; Hidrosis sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ZnO:Cu nano örneklerinin EPR spektrumlarının orta bölgesine karşı gelen spektroskopik yarıma çarpanının $g_{orta}=2.113$ olduğu ve bu değer, Cu^{+2} iyonu için verilen tipik spektroskopik yarıma çarpanı ($g=2.116$) ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda Şekil 4.13.a'da Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Cu nano örnekleri için $g=1.948$ değerinde, düşük şiddetli bir rezonans sinyali daha gözlenmiştir. Bu sinyalin, katkısız ZnO örneklerinde de açıklandığı gibi, literatürde rapor edilmiş olan Vo^{+1} hasar merkezi ile ilişkili olduğunu düşünmekteyiz. Bu sonuç, literatür ile de uyum içindedir (Schneider ve ark., 2009; Reddy ve ark., 2011).

4.1.3.1. Sentezlenmiş %5 Cu Katkılı ZnO Nanoörnekleri için Modülasyon Genliği ve Mikrodalga Doyum Çalışmaları

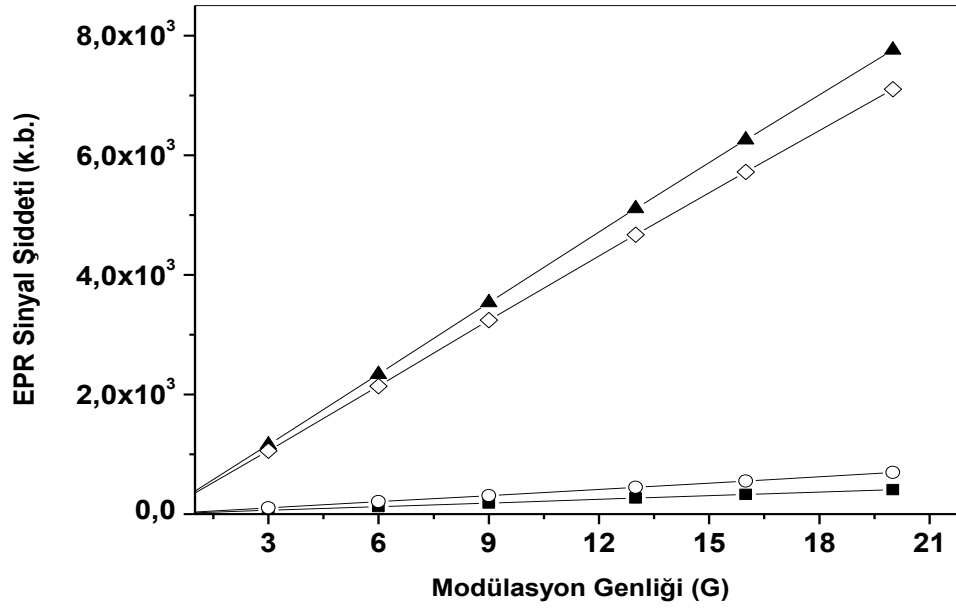
Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme, Hidrosis yöntemleri ile sentezlenen %5 Cu katkı ZnO nanoparçacıklarının modülasyon genliği ve mikrodalga doyum çalışmaları Şekil 4.14 - 4.19'da verilmiştir.



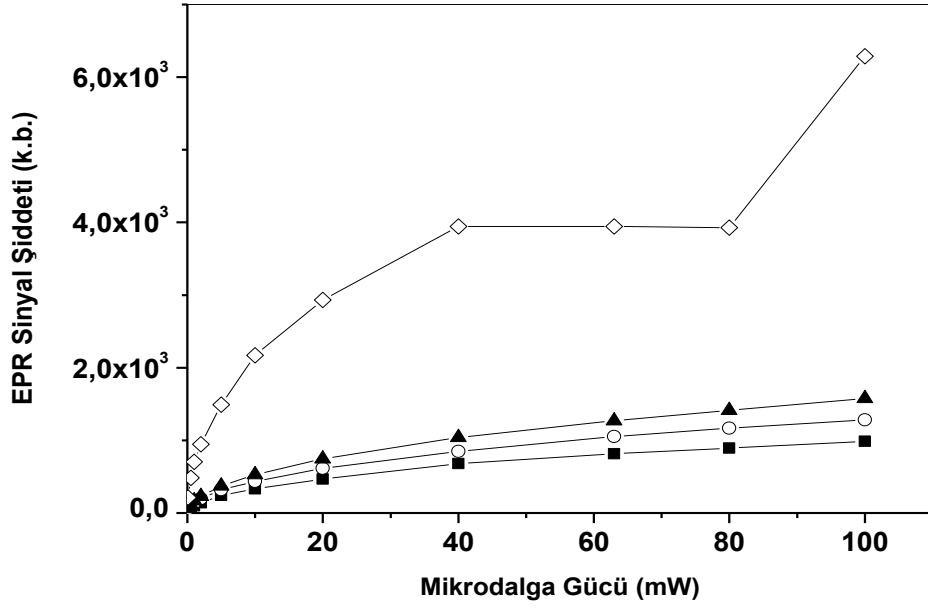
Şekil 4.14. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı. Semboller: I₁(○), I₂(■), I₃(▲), I₄(◇).



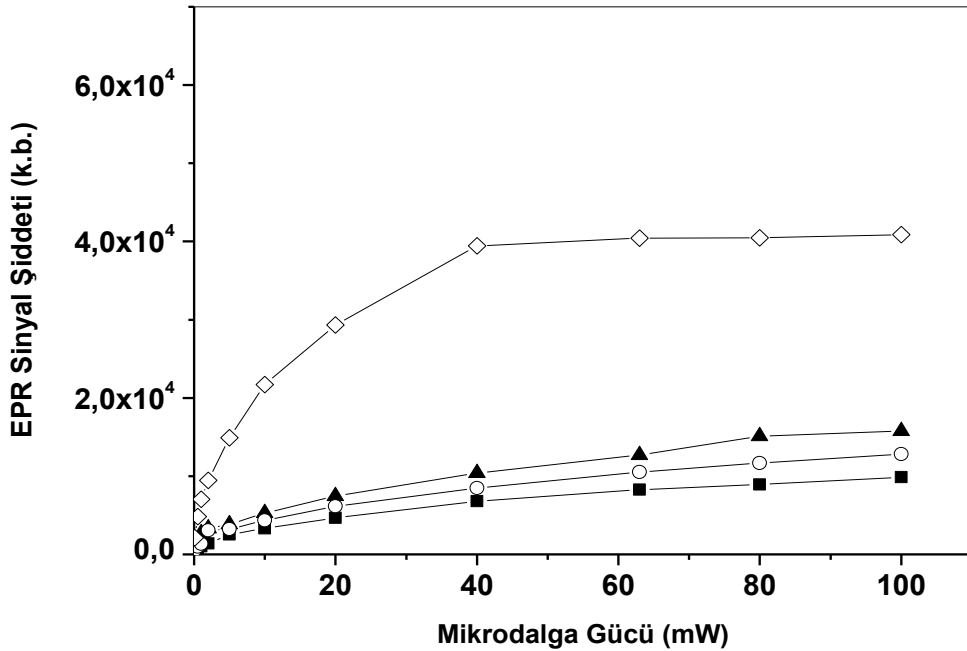
Şekil 4.15. Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Cu nanoparçacığın EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı. Semboller: I₁(○), I₂(■), I₃(▲), I₄(◇).



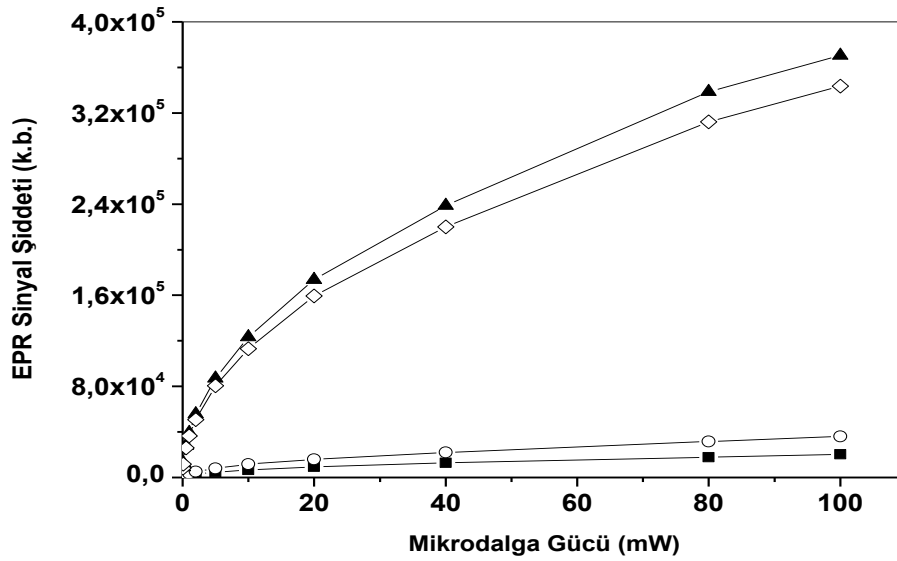
Şekil 4.16. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Cu nanoparçacığın EPR sinyal şiddetinin modülasyon genliğine bağımlılığı. Semboller : I₁(○), I₂(■), I₃(▲), I₄(◇).



Şekil 4.17. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı. Semboller: I₁(○), I₂(■), I₃(▲), I₄(◇).



Şekil 4.18. Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi ile sentezlenmiş %5 ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı. Semboller: I₁(○), I₂(■), I₃(▲), I₄(◇).



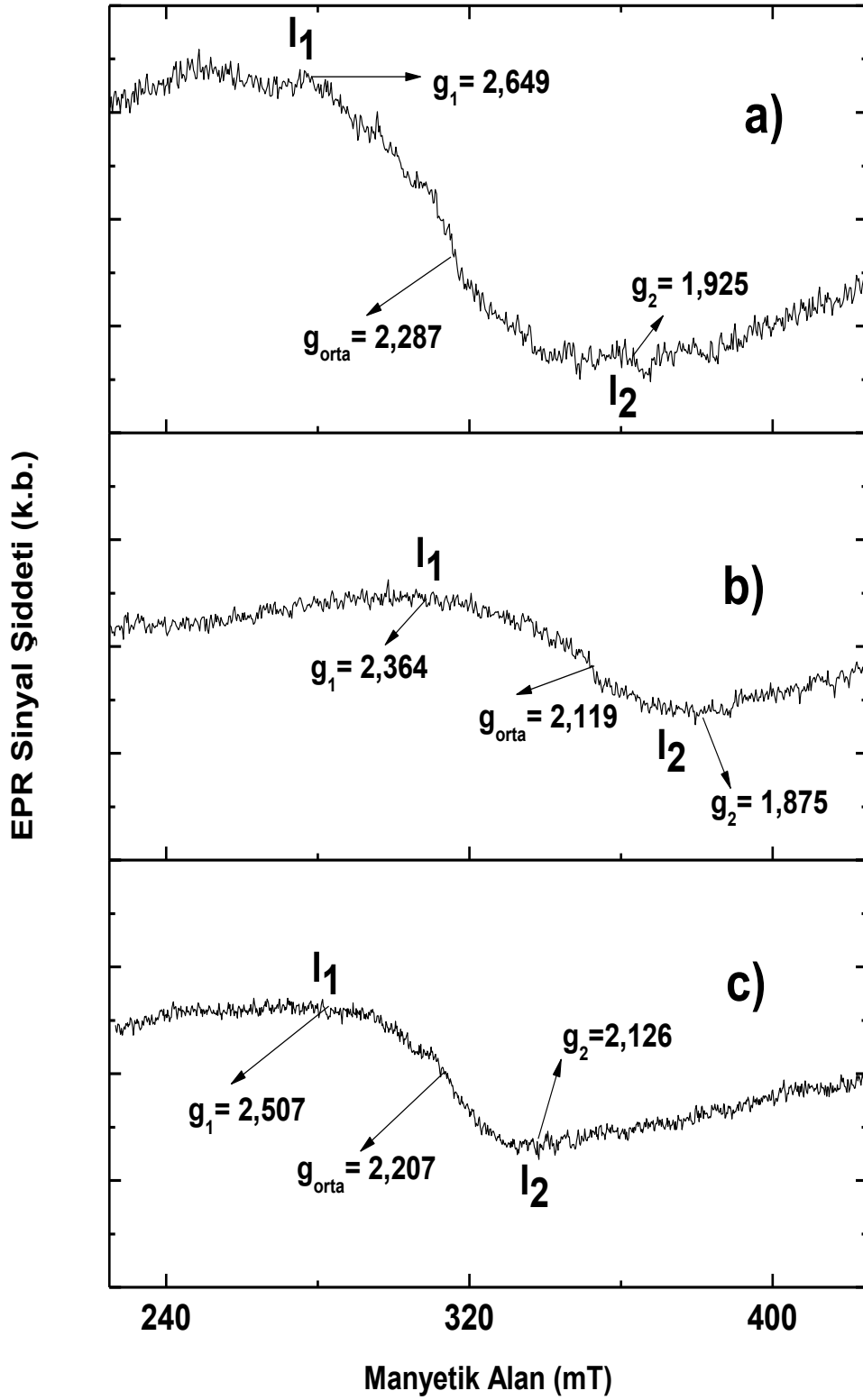
Şekil 4.19. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş %5 ZnO:Cu nanoparçacığının EPR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağımlılığı. Semboller: I₁(○), I₂(■), I₃(▲), I₄(◇).

4.1.4. Sentezlenmiş Co Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmaları

Co⁺² iyonunun elektronik konfigürasyonu 3d⁷ dir ve elektronik taban durumu ⁴F_{9/2} ile verilir. Kobalt (Co), spektroskopik çarpanları g_{||} ≅ 2,2 ve g_⊥ = 4,6002 olan bir elementtir (Weil and Bolton, 2007; Pereira ve ark., 2008). Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis yöntemleri ile sentezlenmiş **%5 Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının** EPR incelemelerinde, tekli bir EPR rezonans sinyali gözlenmiştir (Şekil 4.20). Farklı sentez yöntemleri ile sentezlenmiş ZnO:Co nano örnekleri için kaydedilen EPR spektrumlarının orta bölgesine karşı gelen spektroskopik yarıma çarpanları; Hidrotermal sentez yöntemi için 2,287, Kimyasal İndirgeme yöntemi için 2,119 ve Hidrosis sentez yöntemi için ise 2,207 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nanoparçacığının EPR spektral parametreleri

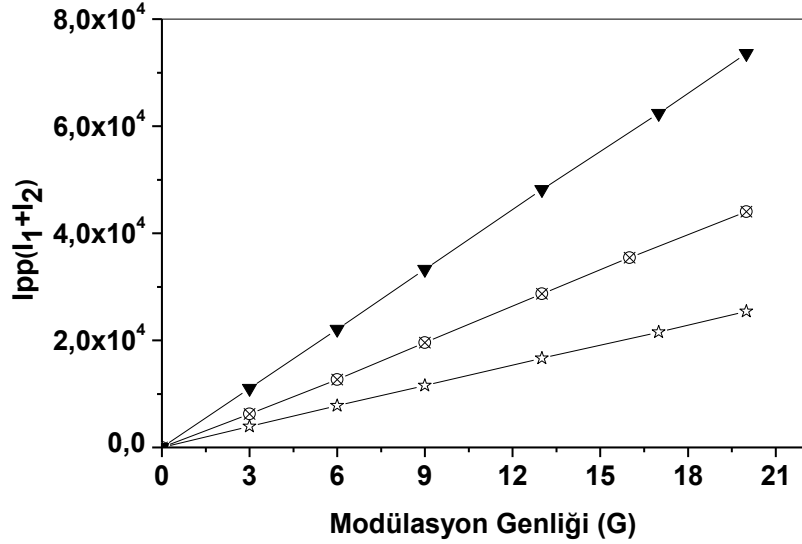
| Sentez Yöntemi | I _{pp} = I ₁ + I ₂ | |
|--------------------|---|-----------------------|
| | g _{orta} | ΔH _{pp} (mT) |
| Hidrotermal | 2,287 | 95,4 |
| Kimyasal İndirgeme | 2,119 | 77,3 |
| Hidrosis | 2,207 | 55.0 |



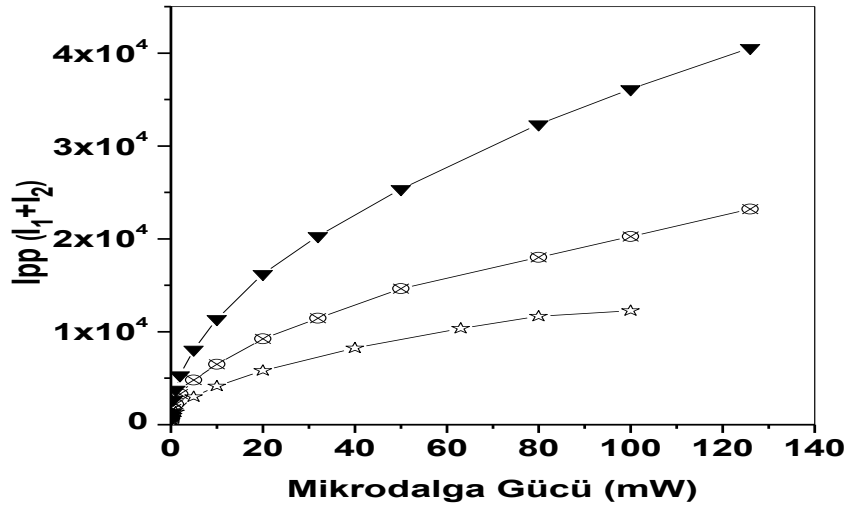
Şekil 4.20. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nanoparçacığın EPR spektrumları. **a)** Hidrotermal sentez yöntemi, **b)** Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi **c)** Hidrosis sentez yöntemi.

4.1.4.1. Sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO Nanoörnekleri için Modülasyon Genliği ve Mikrodalga Doyum Çalışmaları

Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme, Hidrosis sentez yöntemleri ile sentezlenen %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının, modülasyon genliği ve mikrodalga doyum çalışmaları Şekil 4.21 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nano örneklerinin tepeden tepeye sinyal şiddetlerinin I_{pp} ($I_{pp} = I_1 + I_2$) modülasyon genliğine bağımlılığı. Semboller: Hidrotermal Sentez Yöntemi (☆), Kimyasal İndirgeme Sentez Yöntemi (▼), Hidrosis Sentez Yöntemi (⊗).



Şekil 4.22. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nano örneklerinin tepeden tepeye sinyal şiddetlerinin I_{pp} ($I_{pp} = I_1 + I_2$) mikrodalga gücüne bağımlılığı. Semboller: Hidrotermal Sentez Yöntemi (☆), Kimyasal İndirgeme Sentez Yöntemi (▼), Hidrosis Sentez Yöntemi (⊗).

4.1.5. Sentezlenmiş Katkısız ve Katkılı ZnO Nano Örneklerine Uygulanan Isıl İşlemin (Tavlama) EPR Çalışmaları

Bu tez çalışmasında, sadece Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ve katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nano örnekleri için, farklı sıcaklıklarda ısıl tavlama işlemi yapılmış ve tavlama etkisi ile örneklerin yapısal ve manyetik özelliklerindeki değişimler değişik teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Bu kesimde, tavlanan katkısız ve katkılı ZnO nano örneklerinin EPR bulguları verilecektir. Isıl tavlama işlemi, malzemedeki kusurları azaltarak elektriksel, optiksel ve yüzeysel özelliklerin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tavlama işlemi süresince, özellikle malzemenin yüzey bölgesindeki yapısal özelliklerin değiştiği belirtilmiştir (Elilarassi ve Chandrasekaran, 2012).

Örneklerin tavlama çalışmalarında, H.Ü. Fizik Mühendisliği, Manyetik Rezonans Laboratuvarında bulunan ve 600-1200 °C (± 2 °C) sıcaklık çalışma aralığına ve Ni-CrNi sıcaklık kontrolcüsüne sahip olan MF 120 kül fırını kullanılmıştır. Tavlama işlemleri süresince, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ve katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nano örnekler, 300 °C'da 1 saat, 500 °C'da 2 saat ve 700°C'da 2 saat süresince tavlansmıştır. Tavlanan örnekler ısıtılma işleminden sonra kül fırın içerisinde soğumaya bırakılmış ve sıcaklığı oda sıcaklığına düşmüş örneklerin EPR spektrumları kaydedilmiştir.

Tavlama işlemi gerçekleştirilmiş örneklerin organoleptik özelliklerinde değişimler gözlenmiştir. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş beyaz renkte olan katkısız ZnO nano örnekleri 1 saat 300 °C'da tutulduktan sonra hafif pembe renk almış, 2 saat 500 °C'da ve 700 °C' da tutulduktan sonra ise tekrar beyaz renge dönmüştür. Isıl etkinin uygulandığı katkısız ZnO örneklerinin nemli oldukları da gözlenmiştir. Tavlama işleminden önce koyu kahverengi renkte olan Mn katkılı ZnO nano örnekleri, 1 saat 300°C'da tutulduktan sonra hafif pembe renk almış ancak daha yüksek sıcaklıklardaki tavlama işlemlerinden sonra tekrar koyu kahverengi renge dönmüştür. Tavlama işleminden önce gri-mavi renkte olan Cu katkılı ZnO nano örneklerin rengi ise, tavlama işlemi sonrasında sıcaklık etkisi ile siyah olmuştur. Tavlama işleminden önce koyu mavi renkte olan Co katkılı ZnO nano örnekleri de tavlama işlemi sonrasında

yeşil renk almıştır. Literatürde de tavlanan örneklerde renk değişiminin gözlemlendiği çalışmalar bulunmaktadır (Baolong ve ark., 1995; Özer, 2006).

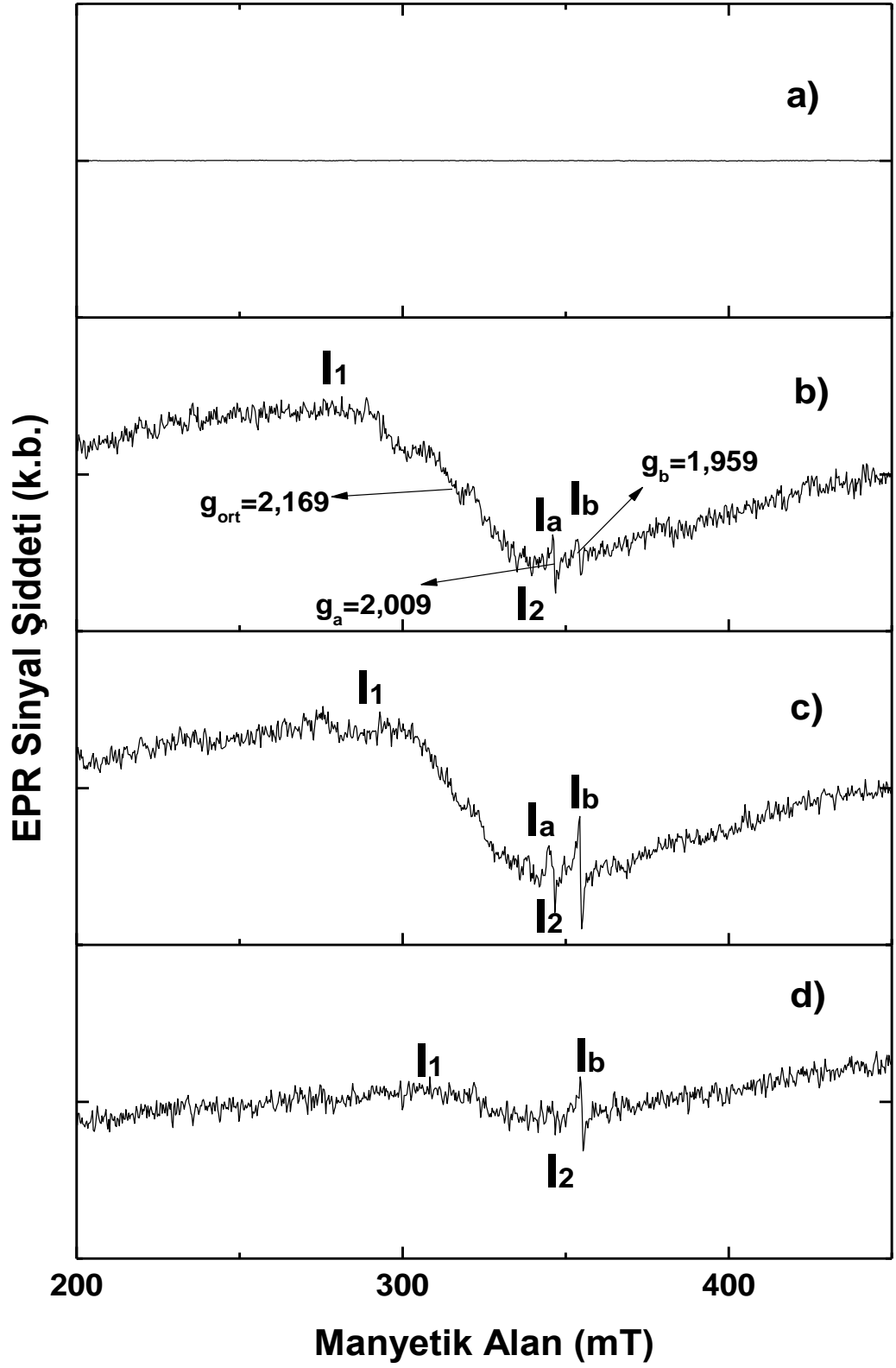
Katkısız ZnO nano örneklerinin tavlama işlemleri sonucunda kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.23'de verilmiştir. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen katkısız ZnO nanoparçacıklarının EPR bulguları; tavlınmamış katkısız ZnO nano örneği için EPR spektrumu olmadığını gösterirken, 300 °C'da 1 saat süresince tavlanan örneklerde $g = 2,169$, $\Delta H_{pp} = 6$ mT olan tek çizgili bir EPR sinyali olduğunu göstermiştir. Bu bulguya ek olarak, 300 °C'da 1 saat tutulan örneklerin EPR spektrumlarında $g_a = 2.009$ ve $g_b = 1,959$ spektroskopik yarıma çarpanı değerlerine sahip iki rezonans sinyali daha gözlenmiştir. Bu rezonans sinyallerinin ZnO kristal yapısında bulunan Vo^{+2} ve Vo^{+1} hasar merkezleri ile ilişkili olduğu kabul edilmektedir. 500 °C'da 2 saat süresince tavlanan örneklerin EPR spektrumlarının iki kez integrali alınarak spektruma katkı veren paramanyetik merkez sayısı hesaplanmış ve sonuçta bu sıcaklık için hesaplanan paramanyetik merkez sayısının, 300 °C sıcaklıkta 1 saat tavlanan örneklerin paramanyetik merkez sayısından daha az olduğu belirlenmiştir. Bu durumda, tavlama etkisi ile örnekte bulunan paramanyetik birimlerde hafif bir azalma gözlemlendiği söylenebilir. Bu bulguya ek olarak, 500 °C'da 2 saat tavlanan katkısız ZnO nano örneklerinin EPR spektrumlarında $g_a = 2.009$ ve $g_b = 1,959$ spektroskopik yarıma çarpanlarına karşı gelen rezonans sinyallerindeki artış devam etmiştir. Tavlama işlemi 2 saat süresince 700 °C sıcaklığında devam ettirildiğinde ise, spektruma katkı veren manyetik birim sayısında büyük oranda azalma olduğu ve spektrumda sadece Vo^{+1} hasar merkezi kaynaklı olduğu düşünülen $g_b = 1,959$ değerine sahip rezonans sinyalinin sönmeden kaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç, Vo^{+2} hasar merkezinin daha kararsız olduğunu göstermiştir.

%5 Mn katkılı ZnO nano örneklerinin tavlama işlemleri sonucunda kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.24'te verilmiştir. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacıklarının EPR bulguları, tavlınmamış örnek için 6 çizgili rezonans sinyaline sahip bir EPR spektrumu verirken, 300 °C'da 1 saat tavlanan örneklerde EPR spektrumuna katkı veren paramanyetik birim

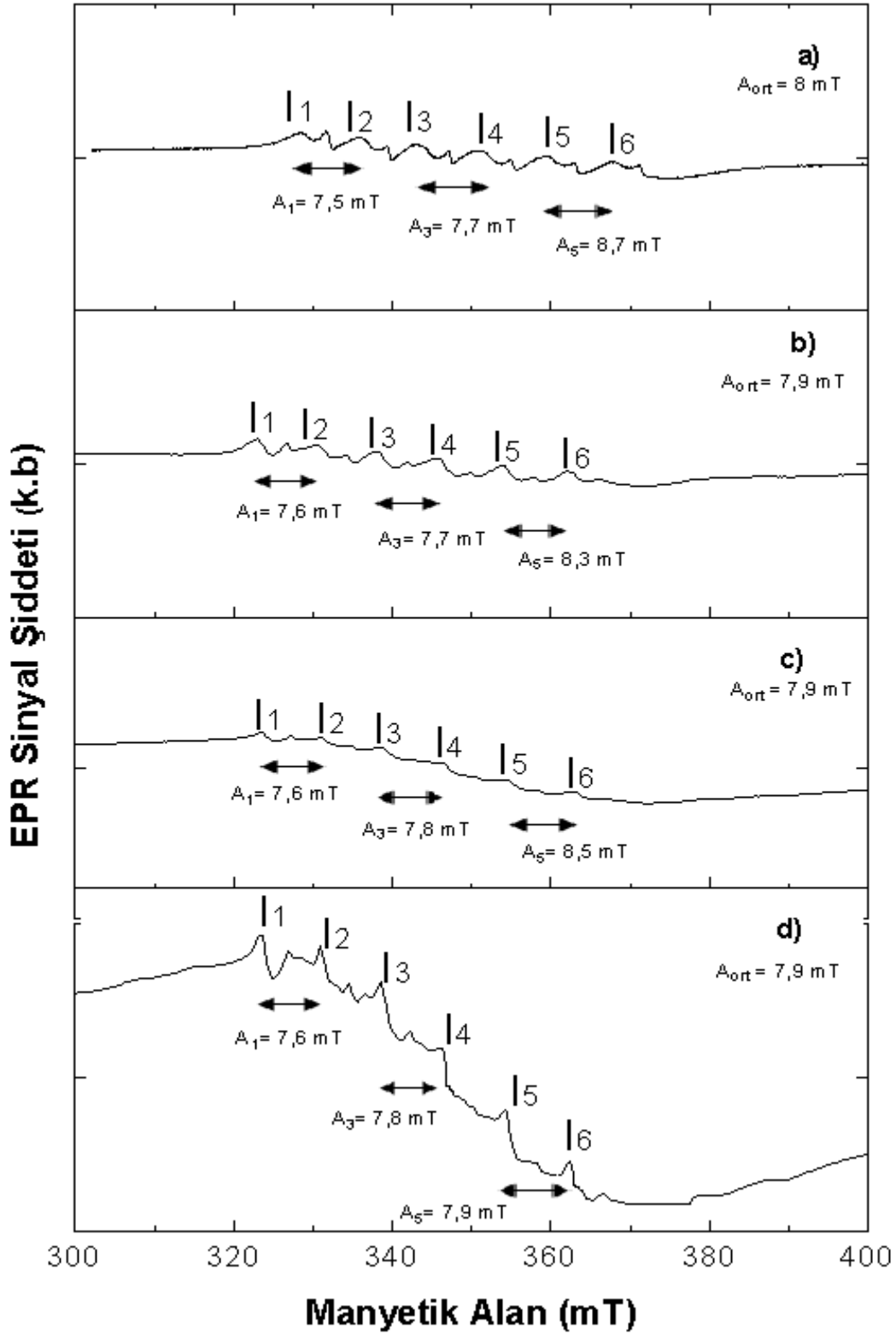
sayısında (EPR spektrumunun iki kez integrali alınarak hesaplama yapılmıştır) yaklaşık %9 oranında artış gözlenmiştir. Tavlama işlemi 500 °C'da 2 saat bekletilen örnekler için devam ettirildiğinde, EPR spektrumuna katkı veren paramanyetik merkez sayısındaki artış da devam etmiştir. Tavlama işlemi 700 °C'da 2 saat olacak şekilde devam ettirildiğinde ise, EPR spektrumuna katkı verdiği düşünülen paramanyetik merkez sayısında yaklaşık 10 kat artış gözlenmiştir (Şekil 4.24). Tavlama çalışmalarında, tavlammamış ZnO:Mn nano örneğinin aşırı ince yapı sabiti 8,0 mT iken, tavlanan örneklerin aşırı ince yapı sabitinde küçük bir azalma olmuş ve aşırı ince yapı sabiti 300 °C, 500 °C ve 700 °C'de 7,9 mT olarak hesaplanmıştır. Ancak tavlama işlemleri süresince ZnO:Mn nano örneklerinin EPR spektrumlarında yeni bir sinyal oluşumu veya başka tür bir değişim gözlenmemiştir. Sonuç olarak, uygulanan ısı işlemi ZnO:Mn yapısında değişiklik yarattığı, yapıda ferromanyetik fazda bulunan bazı birimlerin sıcaklık etkisi ile paramanyetik faza geçtiği, böylece tavlanan örneklerin kaydedilen EPR spektrumlarında sinyal şiddetlerinde artış olduğu gözlemlendiği görülmüştür. Elde edilen bu EPR bulguları, Kesim 4.4'de verilen VSM sonuçları ile de uyum içindedir. Tavlammamış ZnO:Mn nano örneklerinin VSM eğrileri örneğin paramanyetik ve ferromanyetik fazı bir arada bulundurduğunu, ısı işlemi sonrasında ise ZnO:Mn nano örneklerinin sadece paramanyetik özellik gösterdiği bulgularımız arasındadır.

%5 Cu katkılı ZnO nano örneklerinin tavlama işlemleri sonucunda kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.25'te verilmiştir. ZnO:Cu nanoparçacıklarının tavlama işlemi bulguları, ısı işlemi 4 çizgili rezonans sinyaline sahip ZnO:Cu nanoparçacıklarının EPR spektrumunda sönüme neden olduğunu göstermektedir. 300 °C ve 500 °C'da gerçekleştirilen ısı işlemi sonucunda, örneklerin EPR sinyal şiddetleri giderek azalmış ve 700 °C sıcaklığında iki saat bekletilen örneklerde EPR sinyallerinin tamamen sönüdüğü gözlenmiştir. Tavlama çalışmalarında, tavlammamış ZnO:Cu nano örneğinin aşırı ince yapı sabiti 13,3 mT iken, 300 °C'de tavlanan örneğin aşırı ince yapı sabiti 13,0 mT olarak hesaplanmıştır. ZnO:Cu nanoparçacıkları için elde edilen bu bulgular, ZnO:Cu örneklerinin diyamanyetik karakterde olduğunu gösteren VSM sonuçları ile de uyum içindedir (Kesim 4.4).

%5 Co katkılı ZnO nano örneklerinin tavlama işlemleri sonucunda kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.26'da verilmiştir. 300°C sıcaklık değerinde 1 saat tavlanan ZnO:Co nano örneklerinin EPR sinyali şiddetinde küçük bir artış gözlenmiştir. Ayrıca bu ısıl işlem sonrasında örnekler için kaydedilen EPR spektrumunda, serbest enerji bölgesinde, düşük şiddetli ve $g_a = 2,002$ değerine sahip tekli bir rezonans sinyali daha gözlenmiştir (Şekil 4.26). Gözlenen bu sinyalin kaynağının, ZnO:Co kristal yapısında bulunan Vo^{+2} merkezleri olduğu düşünülmektedir. Tavlama çalışmalarında 500 °C sıcaklık değerinde 2 saat süresince tutulan örneklerde de spektruma katkı veren paramanyetik merkez sayısındaki küçük artış (yaklaşık %3) devam etmiştir. Aynı zamanda bu sıcaklıkta tavlanan örnek için kaydedilen EPR spektrumunda, daha önce 300 °C (1 saat) ısıl işlem sonrası serbest enerji bölgesinde ortaya çıkan rezonans sinyali oldukça belirgin hale gelmiş ve sinyal şiddeti yaklaşık 10 kat artmıştır. Tavlama işleminde 700 °C sıcaklık değerinde 2 saat süresince tutulan örneklerde ise spektruma katkı veren paramanyetik birim sayısında (EPR spektrumun iki kez integrali alınarak hesaplanmıştır) büyük oranda azalma olmuştur ve spektrumun serbest enerji bölgesinde tavlama etkisi ile ortaya çıkan rezonans sinyali de ortadan kaybolmuştur. Tavlanmış ZnO:Co nano örnekleri için elde edilen EPR bulguları, ısıl işlem görmüş bu örneklerin diyamanyetik özellik gösterdiğini söyleyen VSM sonuçları ile de uyumludur.

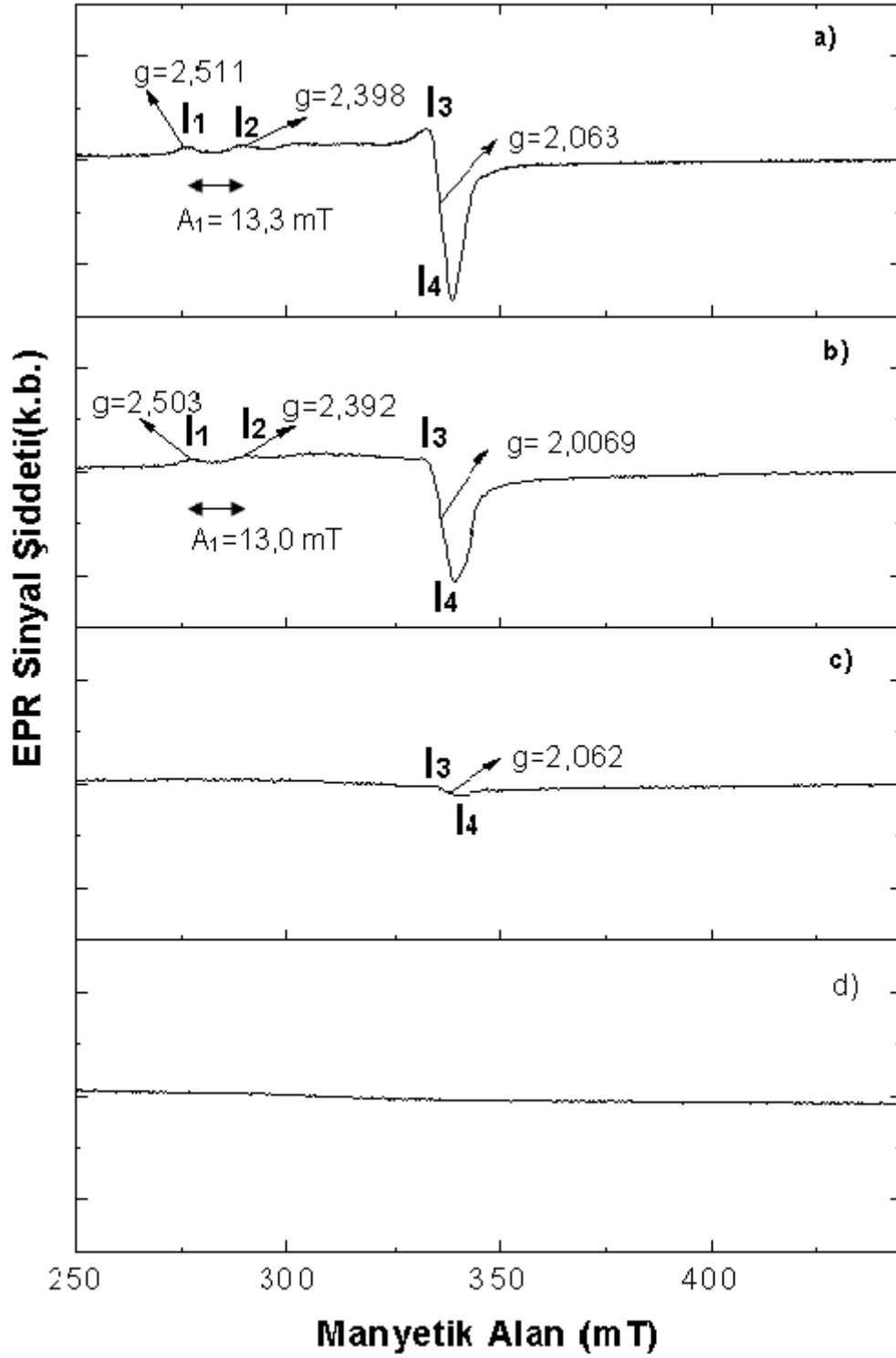


Şekil 4.23. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında kaydedilen EPR spektrumları. **a)** Tavlانmamış, **b)** 300 °C (1 saat), **c)** 500 °C (2 saat), **d)** 700 °C (2 saat).

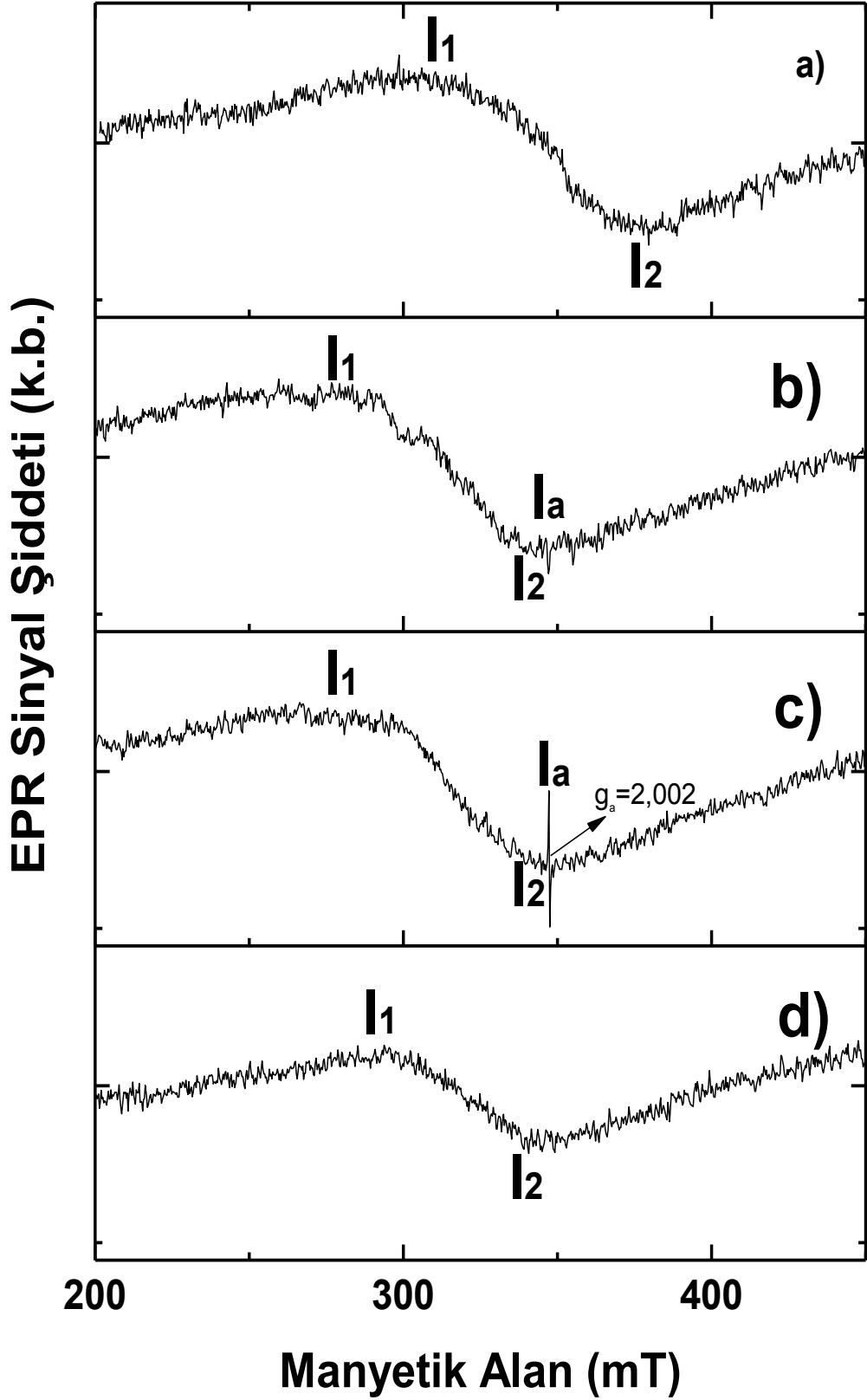


şekil 4.24. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş Mn katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında kaydedilen EPR spektrumları.

a) Tavlınmamış, b) 300 °C (1 saat), c) 500 °C (2 saat), d) 700 °C (2 saat).



Şekil 4.25. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş Cu katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında kaydedilen EPR spektrumları. **a)** Tavlınmamış, **b)** 300 °C (1 saat), **c)** 500 °C (2 saat), **d)** 700 °C (2 saat).



Şekil 4.26. Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş Co katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında kaydedilen EPR spektrumları. **a)** Tavlınmamış, **b)** 300 °C (1 saat), **c)** 500 °C (2 saat), **d)** 700 °C (2 saat).

Tavlama etkisinin; malzemenin parçacık boyutlarında büyümeye ve yüzey etkilerinde de azalmaya neden olduğu, ayrıca ısı etki sonucunda örnekte bulunan paramanyetik merkez sayısında da azalmalar olabileceği bilinmektedir. Gerçekleştirilen bazı çalışmalarda, yüksek sıcaklıklardaki tavlama işlemi sonucunda ZnO nano örneğinin yığın özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır (Balong ve ark., 1995; Ischenko ve ark., 2005; Jayakumar ve ark., 2006; Sagar ve Buddhudu, 2010).

4.1.6. Sentezlenmiş Katkisız ve Katkılı ZnO Nano Örneklerine Uygulanan UV Işınlama İşleminin EPR Çalışmaları

Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis Sentez Yöntemleri ile sentezlenmiş katkisız ve katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nano örnekleri yasak enerji aralıklarının geniş olması ($E_g = 3,36$ eV) nedeni ile UV bölgesinde soğurma yapabilen malzemelerdir. Bu özellikleri nedeni ile ZnO nano örnekleri UV kaynaklarının dedeksiyonunda, soğurulmasında kullanılan bir malzemedir (Ma ve Wang, 2011; Suhaila ve ark., 2012). Yarıiletkenlerin bir özelliği olarak, aydınlatma ile yarıiletkenlerin yasak enerji aralığında elektron-deşik (hole) çiftleri oluşturmak mümkündür (Schneider ve ark., 2009).

Farklı yöntemlerle sentezlenmiş ZnO nano örneklerinin UV ışınlama çalışmaları, H.Ü. Fizik Mühendisliği, Manyetik Rezonans Laboratuvarında bulunan Termo Oriel marka ve 6295 model 1000 W'lık tek renkli UV ışınları salan Hg (Xe) ark lambası kullanarak gerçekleştirilmiştir. Eklemeli doz metodunun kullanıldığı UV ışınlama çalışmalarında, sentezlenen nano örnekler UV ışın kaynağına 60 cm mesafede tutulmuş ve 900 W'lık güç değerinde yaklaşık 3 saate kadar ışınlanmışlardır. UV ışınlama işlemi süresince örneklerin sıcaklığı ölçülmüş ve dikkate değer bir sıcaklık artışı olmadığı sonucuna varılmıştır.

UV ışınlama çalışmaları etkisi ile bazı örneklerin organoleptik özelliklerinde değişimler gözlenmiştir. Hidrosis yöntem ile sentezlenmiş ve ışınlanma çalışmasından önce beyaz renkli olan katkisız ZnO nano örnekleri, UV ışınlama etkisi ile açık sarı renkli olmuştur. Işınlanmadan önceki rengi kahverengi olan

Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş Mn katkılı örneklerin rengi, UV ışınlama sonrasında açık kahverengine, ışınlanmadan önceki rengi sarı olan Hidrosis yöntem ile sentezlenmiş örneklerin rengi ise yeşile dönmüştür. Işınlanmadan önceki rengi kahverengi olan Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş Mn katkılı örneklerde ise ışınlama etkisi ile herhangi bir renk değişimi olmamıştır. Işınlanmadan önceki rengi mavi olan Hidrotermal ve Hidrosis yöntemleri ile sentezlenmiş Cu katkılı ZnO nano örneklerinin renkleri UV ışınlama etkisi ile sırası ile bakır rengi ve koyu gri olmuştur. Işınlanmadan önceki rengi koyu yeşil olan Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş Cu katkılı örneklerde ise ışınlama etkisi ile örneklerin rengi açık yeşil olmuştur. Işınlanmadan önceki rengi koyu mavi olan Hidrotermal, Hidrosis ve Kimyasal İndirgeme yöntemleri ile sentezlenmiş Co katkılı ZnO nano örneklerinde ışınlama etkisi ile renk değişimi gözlenmemiştir. Literatürde de UV ışınlaması etkisi ile örneklerde renk değişimlerinin olduğu rapor edilmiştir (Schneider ve ark., 2009).

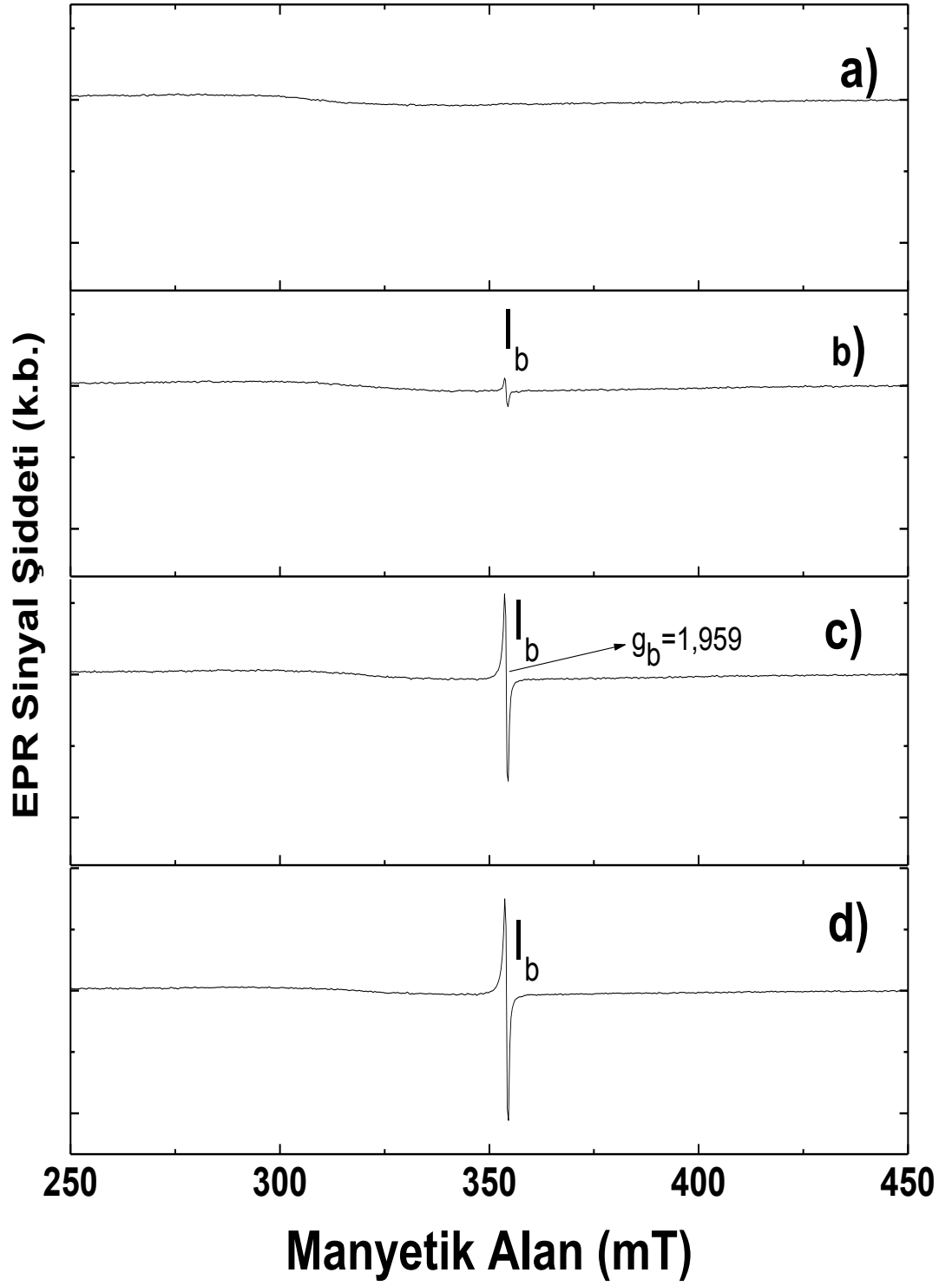
4.1.6.1. Katkısız ZnO Nanoparçacıklarının UV Işınlama Bulguları

Sentezlenen katkısız ZnO nanoparçacıklarında UV ışınlama çalışmaları yapılmıştır. Işınlanmadan önce EPR spektrumu vermeyen Hidrotermal ve Kimyasal İndirgeme yöntemleri ile sentezlenmiş ZnO nano örnekler, UV ışınlama çalışmalarından sonra da EPR spektrumu vermemişlerdir. Bu nedenle katkısız ZnO nanoparçacıklarının UV ışınlama çalışma bulguları, sadece Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenen örnekler için verilmiştir.

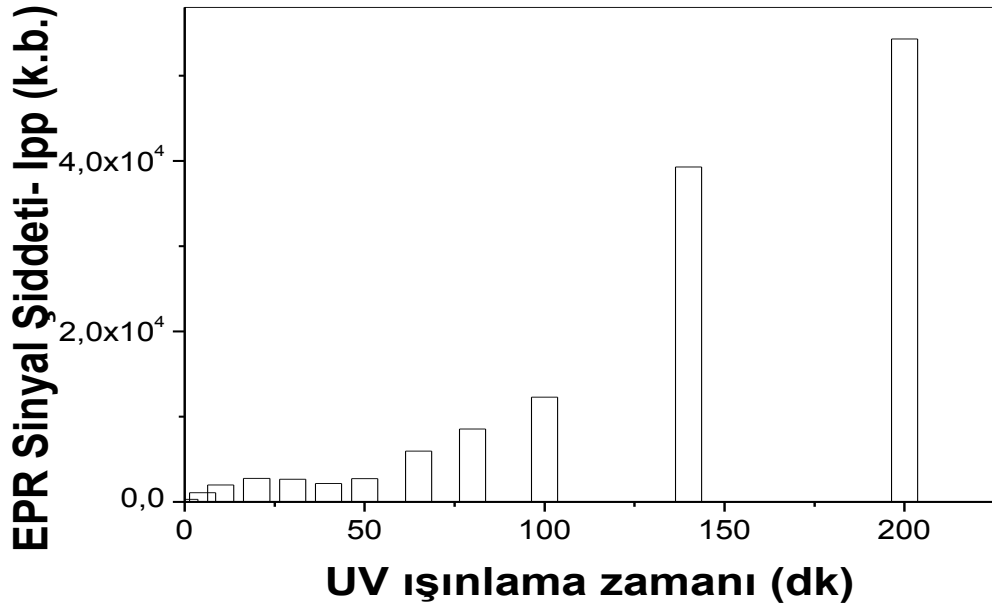
Hidrosis yöntem ile sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının EPR spektrumlarından da görüleceği gibi (Şekil 4.27), örneklerin 5 dakika süresince UV ışındandıktan sonraki EPR spektrumlarında, g değeri $g_b = 1,959$ olan ve ZnO kristal yapısının derin bölgelerindeki Vo^+ (O^{-1} iyonu) hasar merkezi ile ilişkili olduğu düşünülen yeni bir rezonans sinyali gözlenmiştir. Bu rezonans sinyalinin şiddetinin tepeden tepeye değeri, özellikle 50 dakikalık UV ışınlama süresinden sonra hızlı artış göstermektedir (Şekil 4.28). Bu sonuçlar UV ışınlama işleminin, ZnO nano örneğinin iç yapısında değişimlere neden olabileceğini de göstermektedir.

Bu sonuçlara ek olarak, UV ışınlanmış örneklerin EPR spektrumlarının iki kez integrali alınarak soğurma eğrileri altında kalan alan hesaplanmış ve bu değerlerin UV ışınlama süresine bağımlılığı da irdelenmiştir (Şekil 4.29). Örneklerin soğurma eğrileri altında kalan, EPR spektrumuna katkı veren paramanyetik birimlerin sayısı hakkında bilgi verir. Bu bağlamda, UV ışınlama etkisi ile toplam EPR spektrumunda büyük ölçekte bir değişim olmadığı söylenebilir. Bu sonuç, literatür ile de uyum içindedir (Schneider ve ark., 2009).

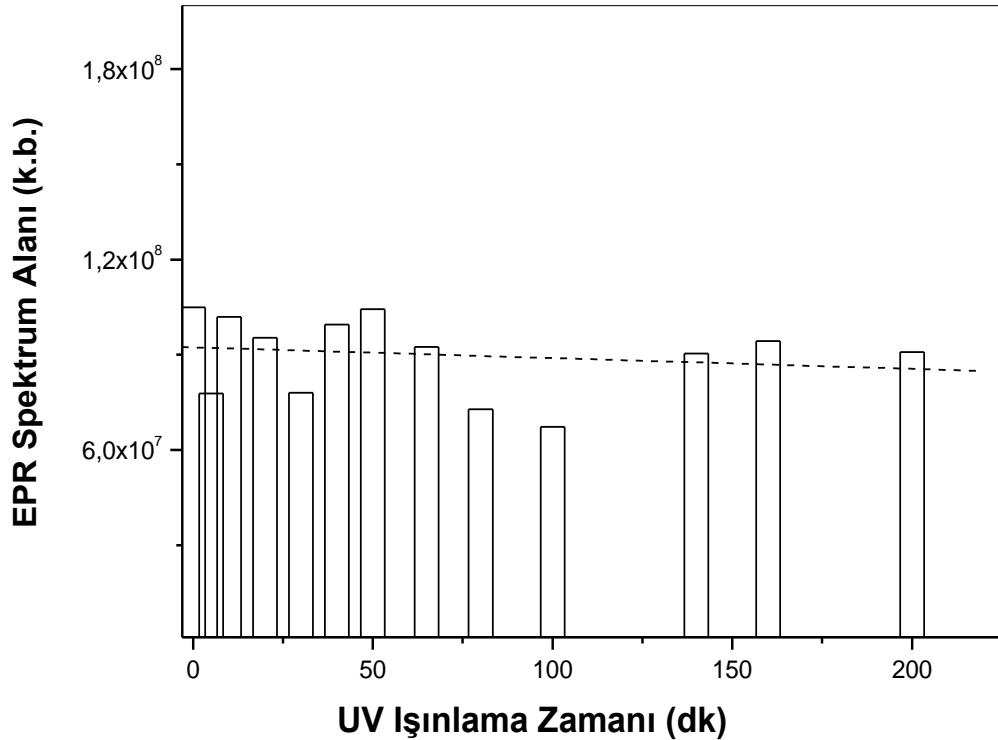
Geniş yasak enerji bant aralığına sahip olan ZnO nano örneklerinin, UV ışınları bölgesinde absorpsiyon bandları da bu tez kapsamında gerçekleştirilen UV-Vis çalışmaları ile de Kesim 4.5'de belirlenmiştir.



Şekil 4.27. Hidrosis yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nano örneğinin EPR spektrumunda yeni oluşan sinyal şiddetinin UV ışınlama zamanına bağımlılığı. **a)** ışınlanmamış, **b)** 5 dk, **c)** 65 dk, **d)** 200 dk UV ışınlama zamanları.



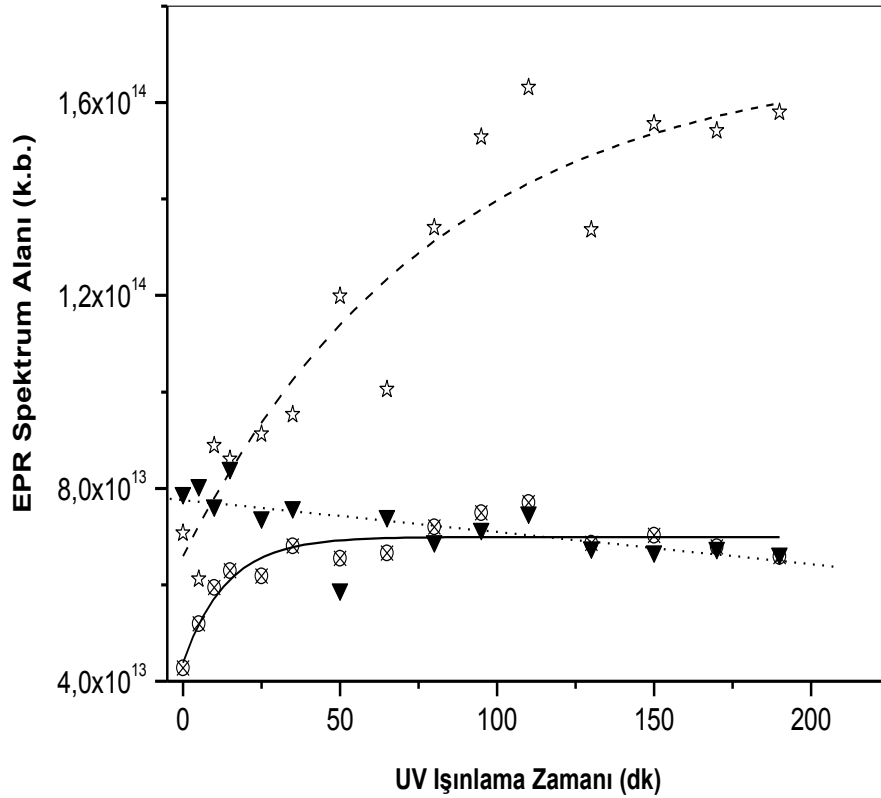
Şekil 4.28. Hidrosis yöntem ile sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacığının UV ışınlanması sonucu EPR spektrumunda yeni oluşan I_b rezonans sinyaline ait tepeden tepeye şiddetinin UV ışınlama zamanına bağımlılığı



Şekil 4.29. Hidrosis yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nano örneğinin EPR spektrumunun ikinci kez integrali alınarak bulunan alanının UV ışınlama süresine bağımlılığı. Çubuk: deneysel; kesikli çizgi: teorik.

4.1.6.2. Mn Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının UV Işınlama Bulguları

Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis yöntemleri ile sentezlenmiş Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının UV ışınlama çalışmaları, eklemeli doz metodu kullanılarak, 200 dakika UV ışınlama zamanı süresince gerçekleştirilmiştir. Mn katkılı ZnO nano örneklerinin UV ışınlama bulguları, örneklerin EPR soğurma sinyalleri altında kalan alan değerlerinin UV ışınlama zamanına bağımlılığının verildiği Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Işınlanan örneklerin EPR soğurma sinyalleri altında kalan alan değerleri, örnekler için kaydedilen EPR spektrumlarının iki kez integrali alınarak hesaplanmıştır.



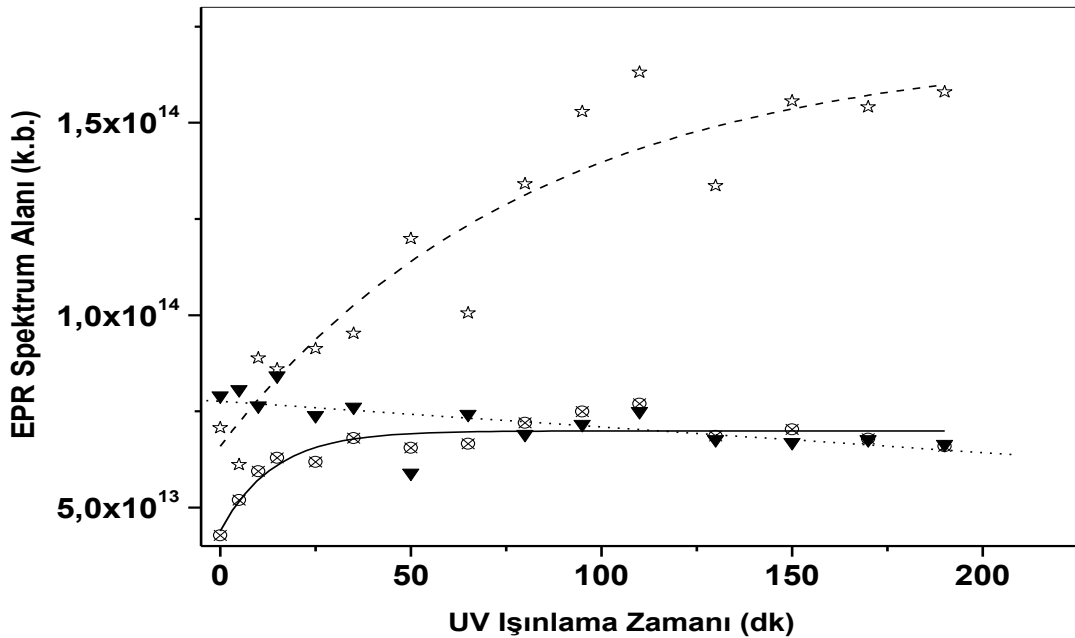
Şekil 4.30. % 5 Mn katkılı sentezlenmiş ZnO nano örneklerinin EPR spektrumunun ikinci kez integrali alınarak bulunan alanının UV ışınlama süresine bağımlılığı. Semboller: Hidrotermal Sentez Yöntemi (☆), Kimyasal İndirgeme Sentez Yöntemi (▼), Hidrosis Sentez Yöntemi (⊗). kesikli çizgiler: teorik.

Farklı yöntemlerle sentezlenmiş ZnO:Mn nano örneklerinin UV ışınlama dozuna bağımlılığını irdelemek için, her farklı sentez yöntemi ile sentezlenmiş örneklere ait deneysel bulgular Şekil 4.30'da sembollerle gösterilmiş ve bu değerlerin

asimtotik bir matematiksel eşitliğe $[Alan = [a - (bc^t)]$ uyarlanabileceği de, Şekil 4.30'da kesikli çizgilerle verilen eğriler ile gösterilmiştir. Uyarlanan asimtotik fonksiyondaki parametreler Çizelge 4.4'de toplu olarak verilmiştir. Elde edilen bulgular irdelendiğinde, UV ışınlama etkisi ile en çok Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO:Mn nano örnekler için UV ışınlamasının EPR soğurma alanında artışa neden olduğu, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nano örneklerinde ise soğurma alanının UV ışınlama dozu ile hafifçe azaldığı görülmektedir.

4.1.6.3. Cu Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının UV Işınlama Bulguları

Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis yöntemleri ile sentezlenmiş Cu katkı ZnO nanoparçacıklarının UV ışınlama çalışmaları da gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.31'de UV ışınlanan örneklerin EPR soğurma sinyalleri altında kalan alan değerlerinin UV ışınlama zamanına bağımlılıkları verilmiştir. Işınlanan örneklerin EPR soğurma sinyalleri altında kalan alan değerleri, EPR spektrumlarının iki kez integrali alınarak hesaplanmakta ve spektruma katkı veren paramanyetik merkezler hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 4.31. % 5 Cu katkı ZnO nano örneklerinin EPR spektrumunun ikinci kez integrali alınarak bulunan alanının UV ışınlama süresine bağımlılığı. Semboller: Hidrotermal Sentez Yöntemi (☆), Kimyasal İndirgeme Sentez Yöntemi (▼), Hidrosis Sentez Yöntemi (⊗). kesikli çizgiler: teorik.

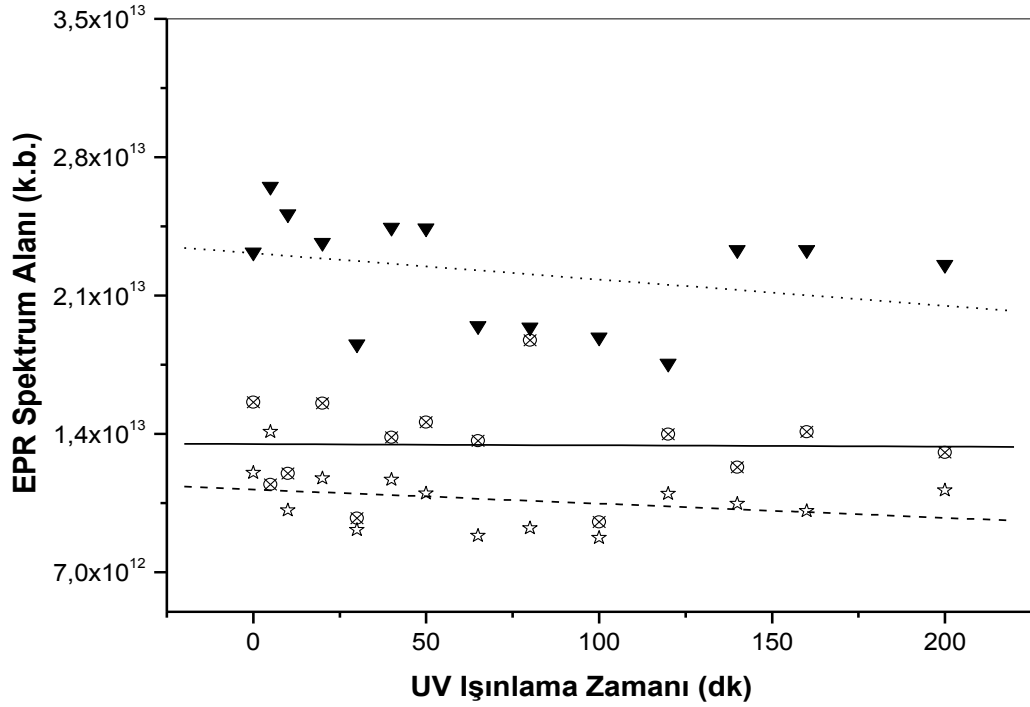
Cu katkılı ZnO nano örnekleri için elde edilen UV ışınlama bulguları da, Mn katkılı ZnO nano örnekleri için elde edilen sonuçlara benzemektedir (Şekil 4.31). Hidrotermal ve Hidrosis yöntemleri ile sentezlenmiş örneklerin EPR soğurma alanlarının UV ışınlama zamanına bağımlılığı asimtotik bir fonksiyon ile tanımlanabilmektedir. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen örneklerin soğurma alanlarının UV ışınlama zamanına bağımlılığı ise hafifçe azalma eğilimi göstermektedir. Bu kesimde de, en fazla Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş örnekler üzerinde UV ışınlamasının etkili olduğunu söylemek mümkündür. Şekil 4.31’de verilen semboller deneysel verileri, sürekli çizgiler ise teorik modelleme sonuçlarını göstermektedir (asimtotik fonksiyon-[Alan = [a - (bc^t)]).

Ayrıca UV ışınlama etkisinin, ZnO:Cu nanoparçacıklarının EPR spektrumlarında da değişime neden olduğu gözlenmiştir. UV ışınlanmış ZnO:Cu nanoparçacıklarının EPR spektrumlarında, UV ışınlama süresinin 30. dakikasından sonra, $g_a = 2.003$ spektroskopik yarıma çarpanına sahip olan, düşük şiddetli yeni bir rezonans sinyali ortaya çıkmıştır. Gözlenen bu yeni sinyal şiddeti, ışınlama süresi boyunca (200 dk) yavaşça artmaya devam etmiştir. Bu yeni rezonans sinyali, Vo^{+2} olarak tanımlanan bir hasar merkezi kaynağıdır ve UV ışınlamasının etkisi ile ZnO:Cu nanoparçacıklarının yüzeyinde paramanyetik birimlerin oluştuğunun göstergesidir. Bu durum literatür ile de uyum içindedir (Reddy ve ark. 2011). Bu bulguya ait spektrum tezde verilmemiştir.

4.1.6.4. Co Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının UV Işınlama Bulguları

Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis yöntemleri ile sentezlenmiş Co Katkılı ZnO nanoparçacıklarının UV ışınlama çalışmaları da gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.32’de verilmiştir. Co katkılı ZnO nano örnekleri için elde edilen UV ışınlama bulguları, farklı yöntemler kullanılarak sentezlenmiş ZnO:Co nano örneklerine ait EPR soğurma alan değerlerinin UV ışınlama dozu ile küçük bir eğimle azaldığını göstermiştir (Şekil 4.32). Örneklerin soğurma eğrilerinin alanı, aynı örnekler için kaydedilen EPR spektrumlarının iki kez integrali alınarak hesaplanmaktadır ve spektruma katkı veren paramanyetik merkezler hakkında bilgi vermektedir.

Elde edilen bu bulgulara ek olarak; UV ışınlanan ZnO:Co nanoparçacıklarının EPR spektrumlarında da, ışınlama etkisi ile değişimler gözlenmiştir. Işınlanmamış ZnO:Co nano parçacıklarında gözlenmediği halde, 5 dakika süresince UV ışınlanan ZnO:Co nano örneklerde, g değeri 2.001 olan ve ZnO'in kristal yapısındaki Vo^{+2} hasar merkezi ile ilişkilendirilen yeni bir rezonans sinyali gözlenmiştir. Gözlenen bu yeni rezonans sinyal şiddeti, UV ışınlama süresi ile orantılı olarak küçük bir eğimle artmaya devam etmiştir. Bu bulguya ait spektrum tezde verilmemiştir. Katkısız ve katkılı ZnO nano parçacıklarının EPR soğurma alanlarının UV ışınlama süresine bağımlılıklarının matematiksel modellemesi (asimtotik fonksiyon, $A = [a - (bc^t)]$) ve sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.32. %5 Co katkılı sentezlenmiş ZnO nano örneklerinin EPR spektrumunun ikinci kez integrali alınarak bulunan alanının UV ışınlama süresine bağımlılığı. Semboller: Hidrotermal Sentez Yöntemi (☆), Kimyasal İndirgeme Sentez Yöntemi (▼), Hidrosis Sentez Yöntemi (⊗). kesikli çizgiler: teorik.

Çizelge 4.4. Katkısız ve katkılı ZnO nano parçacıklarının EPR soğurma alanlarının UV ışınlama süresine bağımlılığı.

$$\text{Alan} = [a - (bc^t)] \quad (R^2 = 0.90)$$

| Katkı Türü | | a | b | c |
|------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|
| Mn | Hidrotermal Yöntem | $(6.99 \pm 0,21) \times 10^{13}$ | $(2.60 \pm 0,32) \times 10^{13}$ | 0.93 ± 0.02 |
| Cu | Hidrotermal Yöntem | $(6.99 \pm 0,12) \times 10^{13}$ | $(2.60 \pm 3.28) \times 10^{13}$ | 0.93 ± 0.018 |
| | Kimyasal İndirgeme Yöntemi | $(1.69 \pm 0,16) \times 10^{13}$ | $(1.03 \pm 0,15) \times 10^{13}$ | 0.99 ± 0.01 |

4.2. Sentezlenmiş Katkısız ve Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının X Işınları Toz Kırınım Metresi (XRD) Bulguları

Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme, Hidrosis sentez yöntemleri ile sentezlenmiş ZnO, ZnO:Mn, ZnO:Cu ve ZnO:Co nanoparçacıklarının kristal yapıları hakkında bilgi edinmek ve sentezlenen örneklerin nano boyutta olup olmadıklarını belirlemek için XRD çalışmaları yapılmıştır. Üç farklı yöntemle sentezlenmiş nano örneklerin tavlama öncesi ve sadece Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş nano örneklerin tavlama işlemi (700 °C) sonrasında XRD bulguları oda sıcaklığında kaydedilmiştir. XRD nanoparçacıkların kristal boyutu, (3.2) numaralı **“Debye-Scherrer bağıntısı”** kullanılarak hesaplanmıştır.

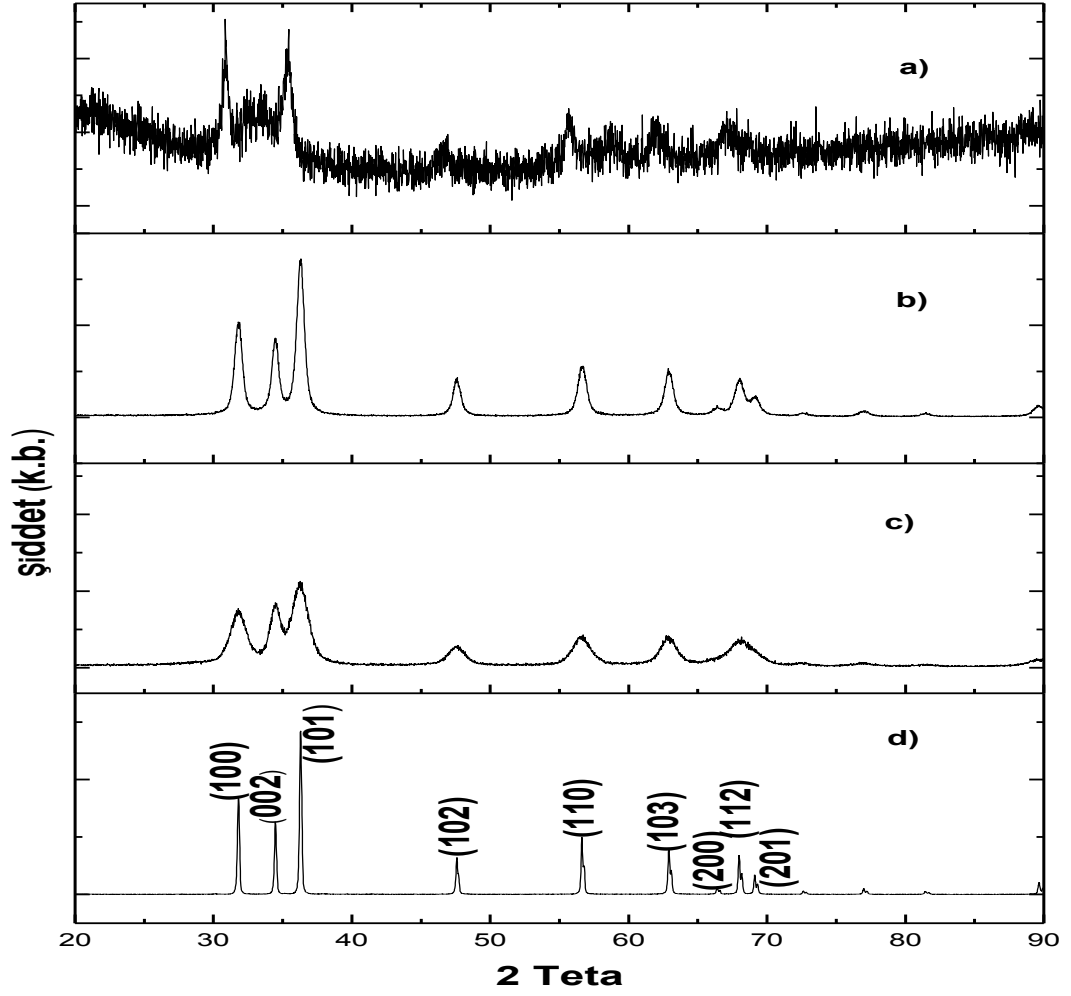
X Işınları Toz Kırınım Metresi (XRD) analiz tekniği, sentezlenen katkısız ve katkılı ZnO nano parçacıkların kristal yapılarını incelemek için kullanılan bir yöntemdir ve yapıda bulunan atom ve elektron bulutlarından elastik çarpışmalar sonucu kırınımına uğrayan X ışınlarını inceleyerek, malzemenin atomik yapısına dair ipuçları vermektedir. Katkısız ve katkılı ZnO nano örnekleri için gerçekleştirilen birçok çalışmada X Işınları Toz Kırınım Metresi (XRD)

kullanılmıştır (Cong ve ark., 2006; Bieber ve ark., 2009; Dakhlaou ve ark., 2009; Sagar ve Buddhudu, 2010; Duan ve ark., 2011).

4.2.1. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının XRD Bulguları

Sentezlenen katkısız ve katkılı ZnO nanoparçacıklarının yapısal analizlerini belirlemek ve sentezlenmiş nano örneklere uygulanan ısı işlemin örnek yapısında oluşturduğu değişimleri gözleyebilmek için tavlama ve tavlama örnekler (700 °C) için XRD analizleri yapılmış ve bulgular Şekil 4.33'de verilmiştir.

Sentezlenen örneklerin kristal boyut analizlerini yapabilmek için “**Debye-Scherrer**” denklemi kullanılarak, Hidrotermal yöntem ile sentezlenen katkısız ZnO nanoparçacıklarının kristal boyutu **13 nm**, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen katkısız ZnO nanoparçacıklarının kristal boyutu **8 nm** ve Hidrosis yöntemi ile sentezlenen katkısız ZnO nanoparçacığının kristal boyutu **18 nm** olarak belirlenmiştir. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO örneğinin tavlama işlemi sonrasında kristal boyutunu, literatür ile de uyumlu olacak şekilde (Nirmala ve ark., 2011) sıcaklık etkisi ile artmış ve **62 nm** değerine ulaşmıştır.



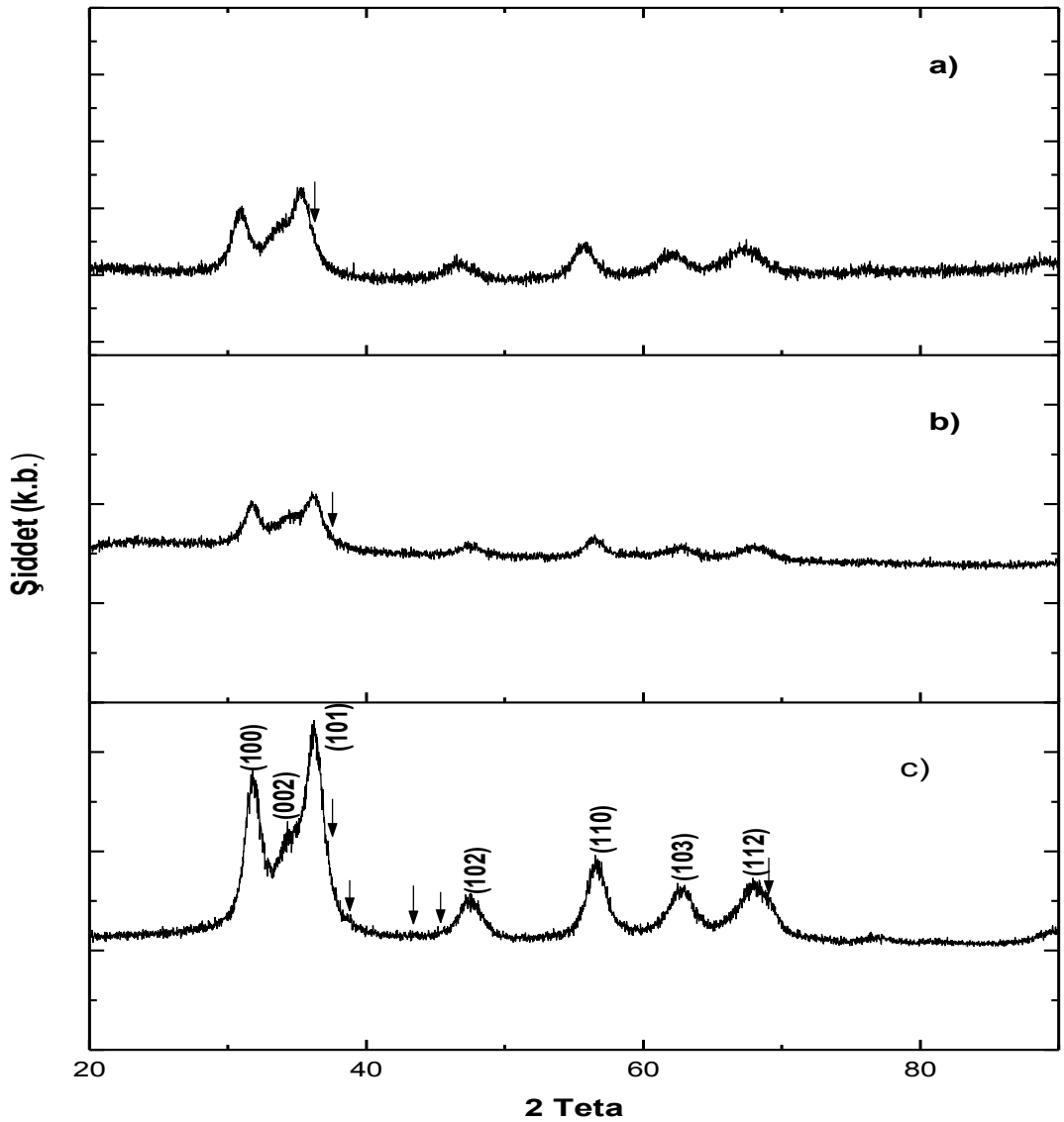
Şekil 4.33. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının X-ışını kırınımı diyagramları. **a)** Hidrotermal sentez yöntemi, **b)** Hidrosis sentez yöntemi, **c)** Kimyasal indirgeme yöntemi, **d)** Tavlanmış örnek (Kimyasal indirgeme yöntemi)

4.2.2. Sentezlenmiş Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının XRD Bulguları

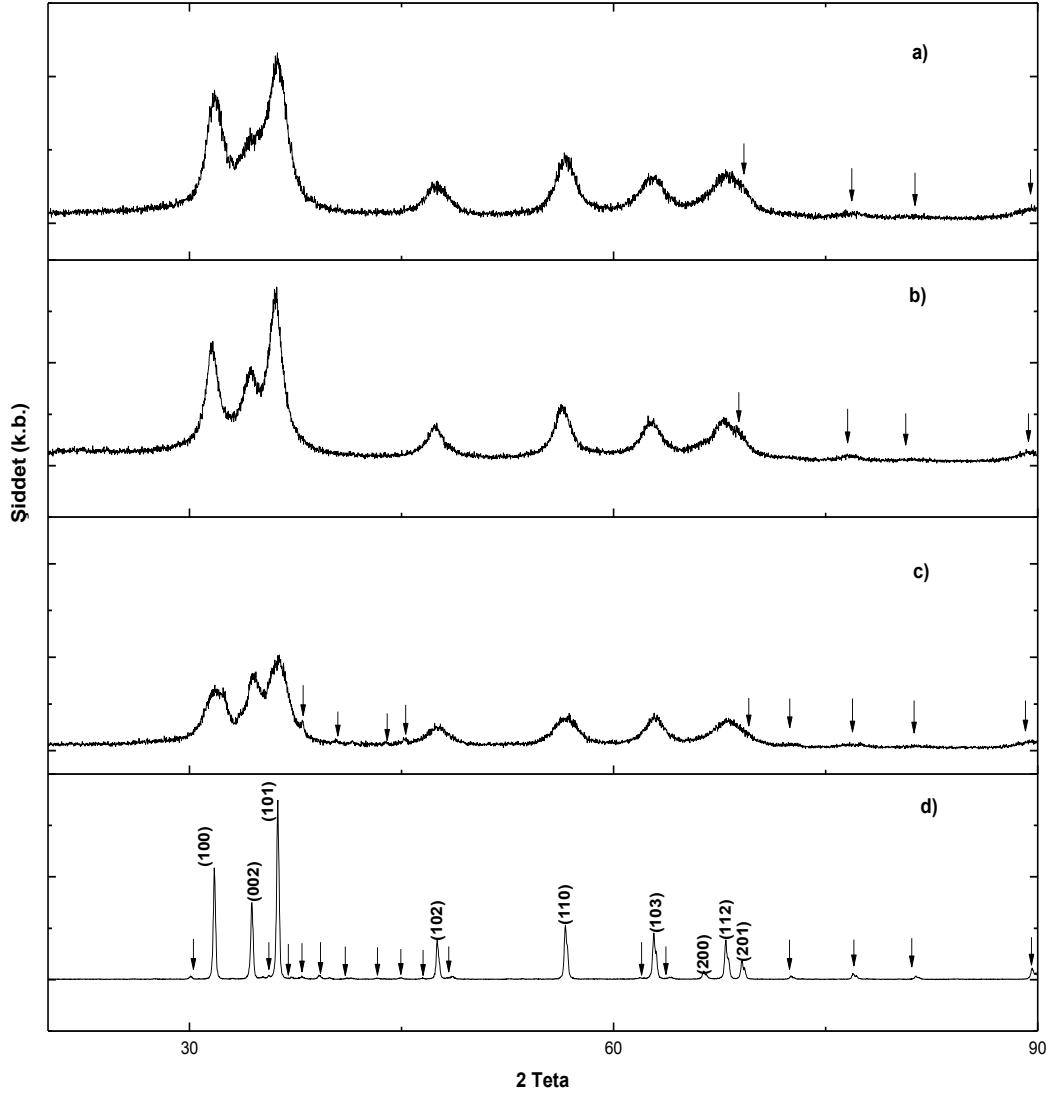
Sentezlenmiş Mn Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının XRD Bulguları

%1, %2, %5 oranlarında Mn katkılanarak sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının X-ışını kırınımı diyagramları Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de verilmiştir. Sentezlenmiş Mn katkılı ZnO nano parçacıkları için hesaplanan kristal boyutunun değerleri; Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş

örnekler için **12 nm**, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş örnekler için **8 nm** ve Hidrosis yöntemi ile sentezlenmiş örnekler için **10 nm** olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen %1 ve %2 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının parçacık boyutları ise sırası ile **4 nm** ve **3 nm** olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki bazı çalışmalar, ZnO nano örneğine katılan Mn iyonu konsantrasyonu arttıkça, ZnO örneklerinin kristal boyutunda belli bir değere kadar (~ %4) azalmalar olduğunu, daha yüksek konsantrasyon değerlerinde ise artışlar olduğunu söylemektedir. Bu sonuçlar, bulgularımızla uyum içindedir (Moontragoon ve ark., 2013).



Şekil 4.34. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş Mn katkılı ZnO nano parçacıklarının XRD bulguları **a)** %1, **b)** %2, **c)** %5 katkılama.



Şekil 4.35. Sentezlenmiş %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının X-Işını kırınımı diyagramları. **a)** Hidrotermal sentez yöntemi, **b)** Hidrosis sentez yöntemi, **c)** Kimyasal indirgeme yöntemi, **d)** Tavlanmış örnek (Kimyasal indirgeme yöntemi).

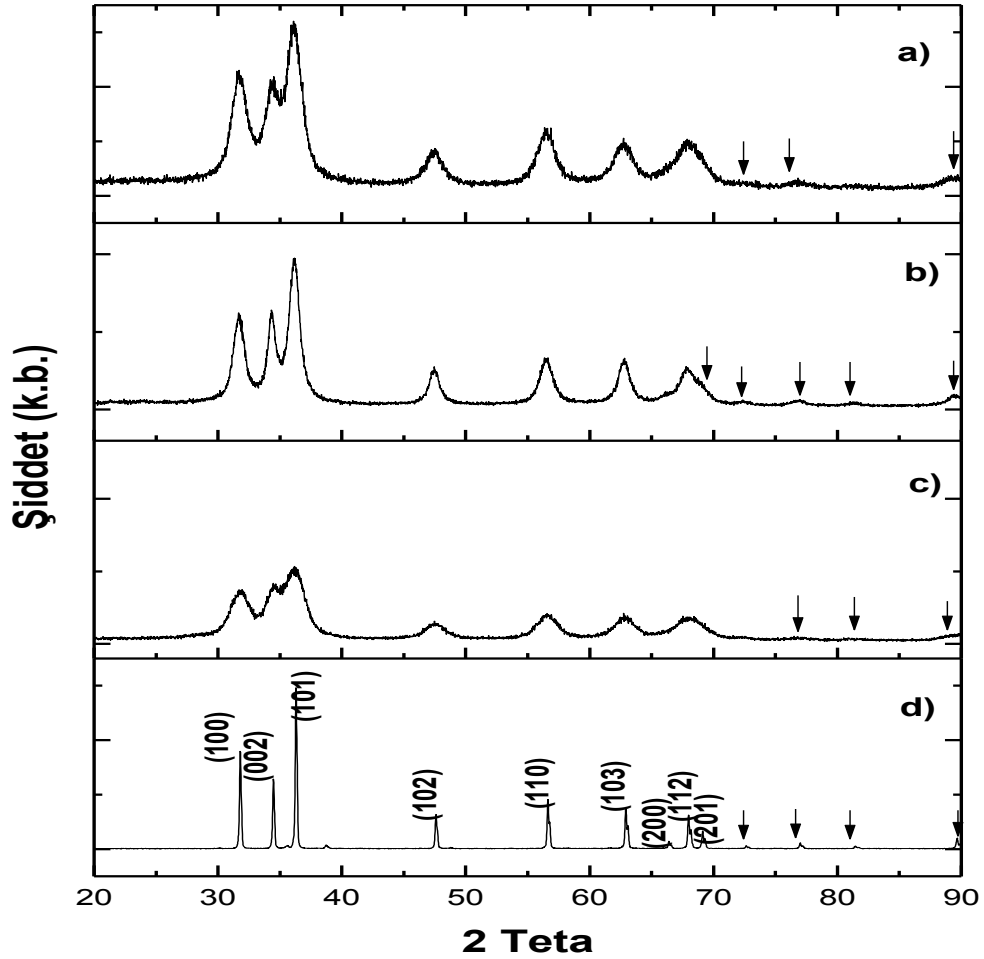
Şekil 4.35'de verilen, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrası elde edilen XRD bulguları ise, tavlanan örneklerin kristal boyutlarının etkisi ile **59 nm** olarak değiştiğini göstermiştir. Bu durum literatür ile uyum içindedir (Karamdel ve ark., 2011).

Mn katkılı ZnO nano örneğinin yapılan XRD çalışmasında, katkılama etkisi ile ZnO malzemesinin kristal örgüsünde çok küçük şiddetli Mn iyonlarının varlığı da gözlenmiştir ancak bu durumda da ZnO kristal yapısının hegzagonal wurtzite

yapısı değişmemiştir. Literatürde, Mn katkılması ile ZnO nano örneklerinin kristal yapısını karakterize eden hücre parametrelerinde artış olabileceği ve bu tür değişimlerin gözlenmesi için Mn katkılama oranının en az %30 olması gerektiğini söyleyen çalışmalar bulunmaktadır (Djaja ve Saleh., 2012; Sagar ve Buddhudu, 2010; Thota ve ark., 2006; Moontragoon ve ark., 2013).

Sentezlenmiş Cu Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının XRD Bulguları

Sentezlenen %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacıklarının XRD analiz sonuçları Şekil 4.36'da verilmiştir.



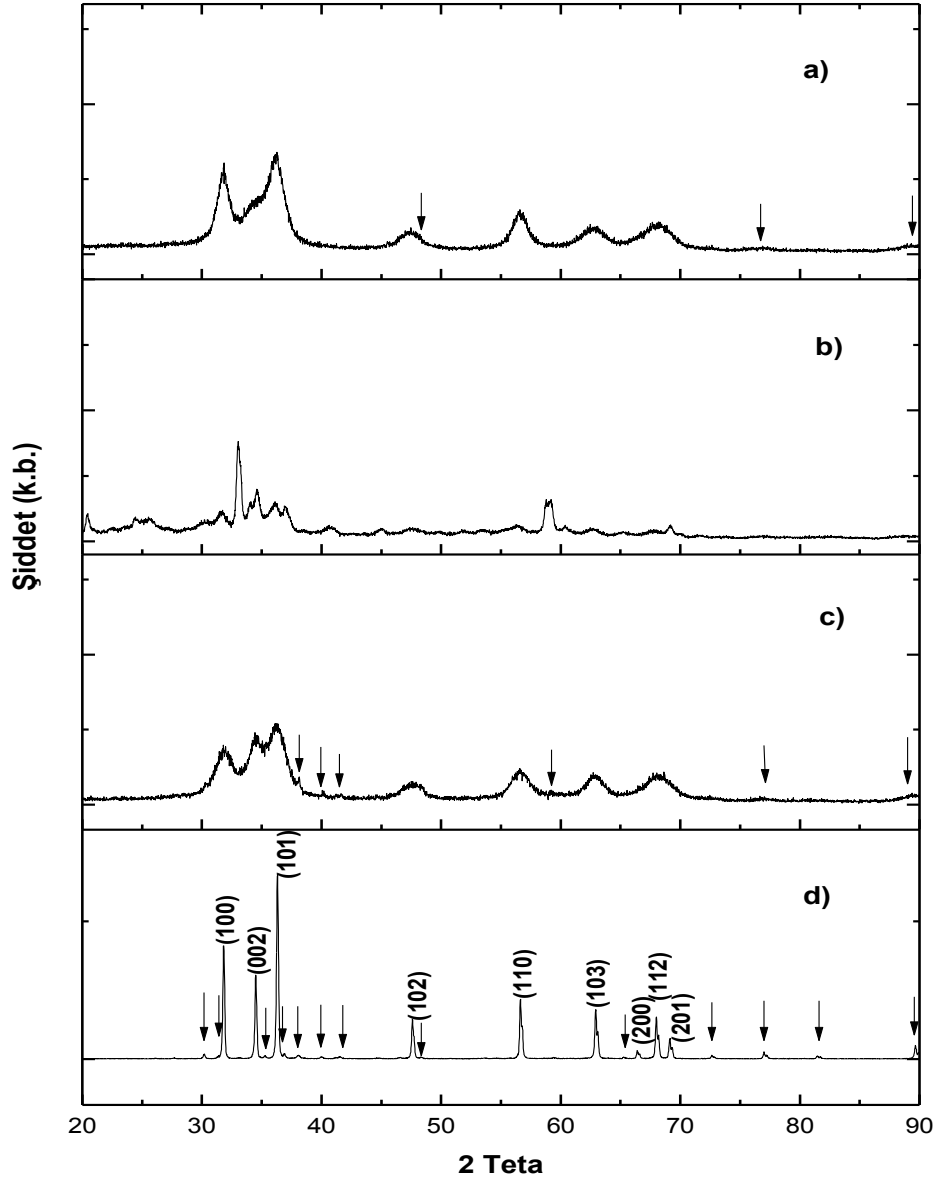
Şekil 4.36. Sentezlenen %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacıklarının X-Işını kırınımı diyagramları. **a)** Hidrotermal sentez yöntemi, **b)** Hidrosis sentez yöntemi, **c)** Kimyasal indirgeme yöntemi, **d)** Kimyasal indirgeme tavllanmış örnek

Farklı sentez yöntemleri ile %5 Cu katkıli sentezlenmiş ZnO nanoparçacıkların kristal boyutları; Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen örnekler için **9 nm**, Kimyasal İndirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenen örnekler için **7 nm** ve Hidrosis yöntemi ile sentezlenen örnekler için **9 nm** olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.36'da görüldüğü gibi, Cu ile katkılanan ZnO nanoparçacığının kristal yapısı bozulmamıştır. Literatür çalışmalarında da, Cu katkılamanın wurtzite kristal yapısını bozmadığı gözlenmiştir (Liu ve ark., 2010).

Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Cu katkıli ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrası elde edilen XRD bulguları (Şekil 4.36) ise bu örneklerin kristal boyutunun tavlama işlemi sonrasında **73 nm** olarak değiştiğini göstermiştir.

Sentezlenmiş Co Katkıli ZnO Nanoparçacıklarının XRD Bulguları

Farklı yöntemlerle sentezlenmiş %5 Co katkıli ZnO nanoparçacıklarının XRD sonuçları Şekil 4.40'da verilmiştir. ZnO:Co nanoparçacığının kristal boyutu; Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen örnek için **7 nm**, Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi ile elde edilen örnek için **8 nm** ve Hidrosis sentez yöntemi ile elde edilen örnek için **10 nm** olarak hesaplanmıştır. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Co katkıli ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrası elde edilen XRD bulguları (Şekil 4.37), bu örneğin kristal boyutunun tavlama işlemi sonrasında **59 nm** olarak değiştiğini göstermiştir.



Şekil 4.37. Sentezlenmiş Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının X-ışını kırınımı diyagramları. **a)** Hidrotermal sentez yöntemi, **b)** Hidrosis sentez yöntemi, **c)** Kimyasal indirgeme yöntemi, **d)** Kimyasal indirgeme tavllanmış örnek.

XRD bulgularında tavlannmamış katkısız ve katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nano örneklerin kristal boyutu ortalama **13 nm** iken, Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ve katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nano örneklerin tavlama sonucunda kristal boyutunda ortalama olarak **60 nm** olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bulgular toplu olarak Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sentezlenmiş katkılı ve katkısız ZnO nanoparçacıklarının XRD kristal boyut değerleri

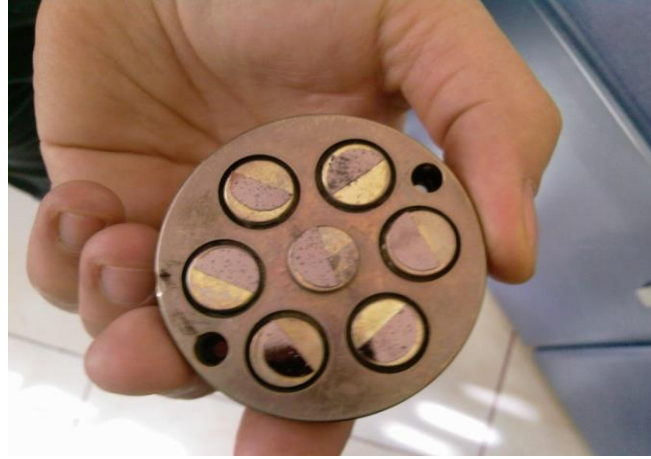
| | Sentez Yöntemi | XRD kristal boyutu (nm) | d (nm) |
|--------------|------------------------------|--------------------------------|---------------|
| Katkısız ZnO | Hidrotermal | 13 | 0,24675 |
| | Kimyasal İndirgeme | 8 | 0,24755 |
| | Tavlanmış Kimyasal İndirgeme | 62 | 0,24729 |
| | Hidrosis | 18 | 0,24715 |
| %1 Mn-ZnO | Hidrotermal | 3 | 0,24680 |
| %2 Mn-ZnO | Hidrotermal | 3 | 0,24781 |
| %5 Mn-ZnO | Hidrotermal | 12 | 0,24781 |
| | Kimyasal İndirgeme | 8 | 0,24889 |
| | Tavlanmış Kimyasal İndirgeme | 59 | 0,24889 |
| | Hidrosis | 10 | 0,24807 |
| %5 Cu-ZnO | Hidrotermal | 9 | 0,24861 |
| | Kimyasal İndirgeme | 7 | 0,24727 |
| | Tavlanmış Kimyasal İndirgeme | 73 | 0,24728 |
| | Hidrosis | 9 | 0,24820 |
| %5 Co-ZnO | Hidrotermal | 7 | 0,24835 |
| | Kimyasal İndirgeme | 8 | 0,24820 |
| | Tavlanmış Kimyasal İndirgeme | 59 | 0,24718 |
| | Hidrosis | 10 | 0,24810 |

XRD bulguları; katkısız ve katkılanan ZnO nano örneklerinin kristal kafes yapısının hegzagonal wurtzite yapı türünde olduğunu, ZnO yapısına katkılanan Mn, Cu ve Co metal iyonlarının Zn iyonlarının yerine geçerek yapıya eklendikleri, bu şekilde kristal yapıyı bozmadıkları belirlenmiştir. Genel olarak katkılanan ZnO nano örneğinin XRD bulgularında, sadece gözlenen piklerin şiddetlerinde değişime neden olduğu, ZnO kristal yapısında yeni sayılabilecek herhangi bir faz değişimine ya da yeni bir bileşik oluşumuna neden olmadığı görülmektedir.

4.3. Sentezlenmiş Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Bulguları

Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ve %5 katkı (Mn, Cu ve Co) ZnO nano parçacıklarının tavlardan önce ve tavlandıktan sonraki parçacık boyutları ve yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinebilmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analizler yapılmıştır.

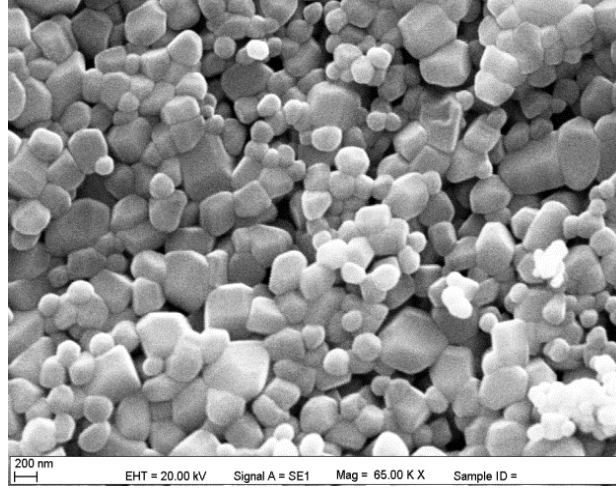
Yüksek enerjili elektronların kullanıldığı bir tür mikroskop olan SEM sisteminde, yüksek çözünürlük ile malzemenin derin bölgelerinde üç boyutlu inceleme yapmak mümkündür. SEM çalışmaları öncesinde, incelenecek örnekler genellikle Sputter Tekniği kullanılarak Altın (Au) ile kaplanır (Şekil 4.38). Daha sonra SEM cihazına yerleştirilen örnekler, yüksek basınç altında vakumlanır ve örnekler üzerine 20 kV gerilim değeri ile hızlandırılmış elektron demeti gönderilir. Hızlandırılan elektronun malzemeden saçılması sonucunda SEM fotoğrafları elde edilir.



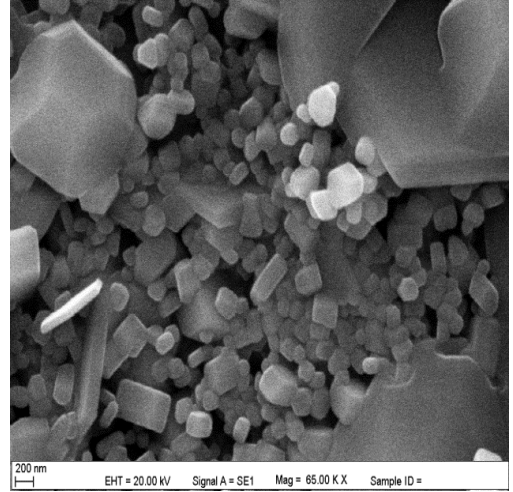
Şekil 4.38. SEM analizi öncesi altınla kaplanan katkısız ve katkı ZnO örnekleri

Katkısız ve katkı ZnO nano örnekleri için elde edilen SEM bulguları Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de verilmiştir. SEM bulguları, sentezlenmiş katkısız ve katkı ZnO nano örneklerinin yapısal boyutlarının ortalama **90 nm** olduğunu göstermiştir. Sentezlenmiş katkısız ve katkı tavlammış ZnO nano örneklerinin 65000 ve 150000 büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde,

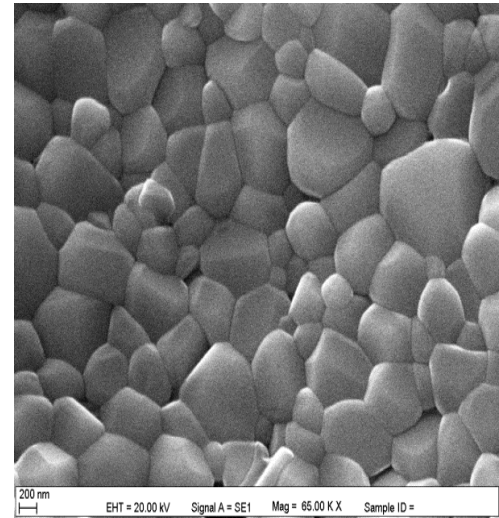
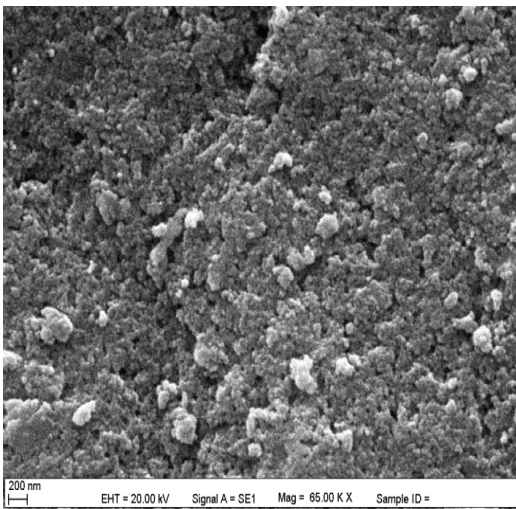
gözlenen parçacıkların değişik şekillenimlerde (çubuksu, silindirik, küresel vb) nano yapı oluşumlar oldukları görülmektedir



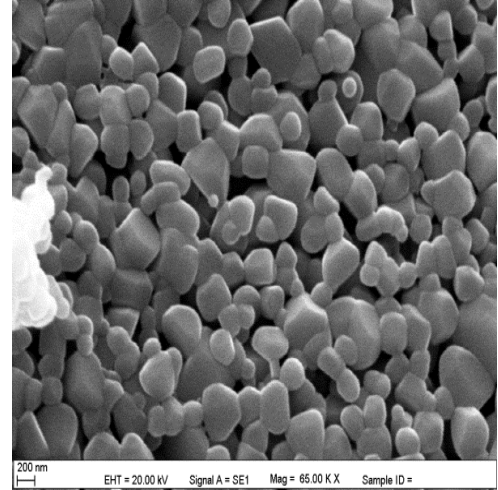
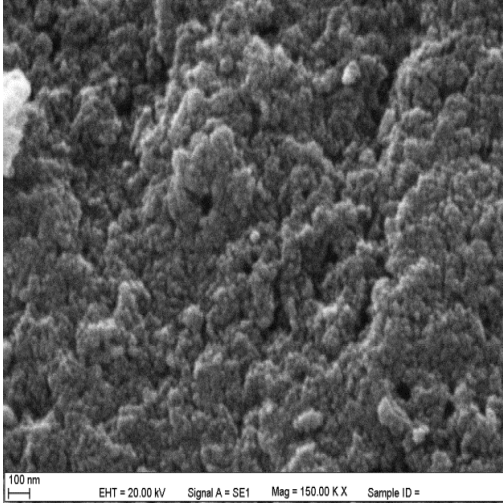
Şekil 4.39. Tavlansız katkısız ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri



Şekil 4.40. Tavlansız ve tavlansız Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri



Şekil 4.41. Tavlansız ve tavlansız Cu katkılı ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri



Şekil 4.42. Tavlanmamış ve tavlanmış Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri

SEM fotoğraflarında açık ve koyu renkli taneciklerin noktasal analizleri incelendiğinde, açık renkli tanelerin çinko ve kobaltça fakir taneler oldukları (bu noktalarda metallere bağlı oksijen içerikleri yüksektir), koyu renkli tanelerin ise hem çinko, hem de kobalt içeriği bakımından zengin oranda metal içerdiği (bu noktalarda metallere bağlı oksijen içeriği azdır) sonucuna varılabilir.

SEM bulguları, tavlama etkisi ile örneklerde aglomerasyonlar oluştuğunu, bazı küçük boyutlu tanelerin birleşerek daha büyük boyutlu tanelere dönüştüğünü göstermektedir. Bu nedenle ısı etki görmüş örnek boyutlarının daha büyük olması beklenir. Ortalama parçacık boyutunda ısı işlem sonucunda artış gözlenmesinin, arakesit birleşmesi ile ilgili olabileceği öngörülmektedir. ZnO kristali sınırlarında çok sayıda çinko ve oksijen kusurlarının mevcut olduğu ve bu kusurların da boyut artışına sebep olan birleşmeye neden olabileceği literatürde bildirilmiştir (Chen ve ark., 2004; Kaplan ve ark., 2011; Vethanathan ve ark., 2011). Bu çalışmada tavlanan örneklerin parçacık boyutları ortalama **200 nm** olarak hesaplanmıştır.

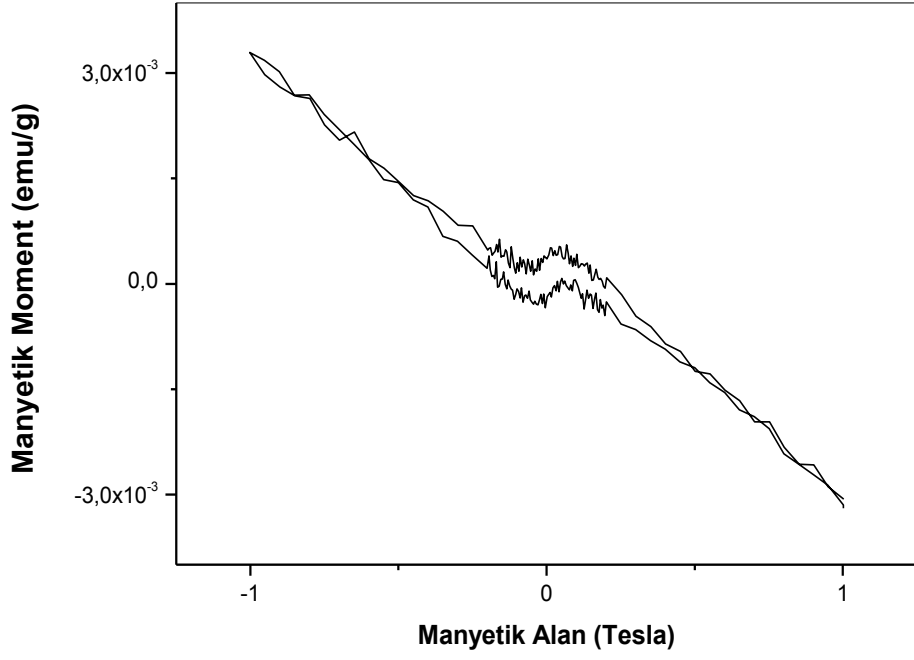
4.4. Sentezlenmiş Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM) Bulguları

Bu tezin önemli amaçlarından birisi, sentezlenen katkısız ve katkılı ZnO nano örneklerinin manyetik özelliklerinin belirlenmesidir. Bu amaçla sadece Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ve katkılı ZnO nano örneklerin VSM analizleri tavlınmamış ve tavlınmış (700 °C) oldukları durumlar için gerçekleştirilmiş ve örneklerin manyetik düzenimleri VSM çalışmaları ile belirlenmiştir. Literatürde, katkılanmış ZnO nano örnekleri için yapılan VSM analiz sonuçları, değişik yöntemlerle sentezlenmiş örnek türleri için farklı sonuçlara ulaşıldığını ve bulguların büyük oranda sentez yöntemine bağlı olduğunu göstermektedir (Ping, 2006; Djaja ve Saleh, 2012).

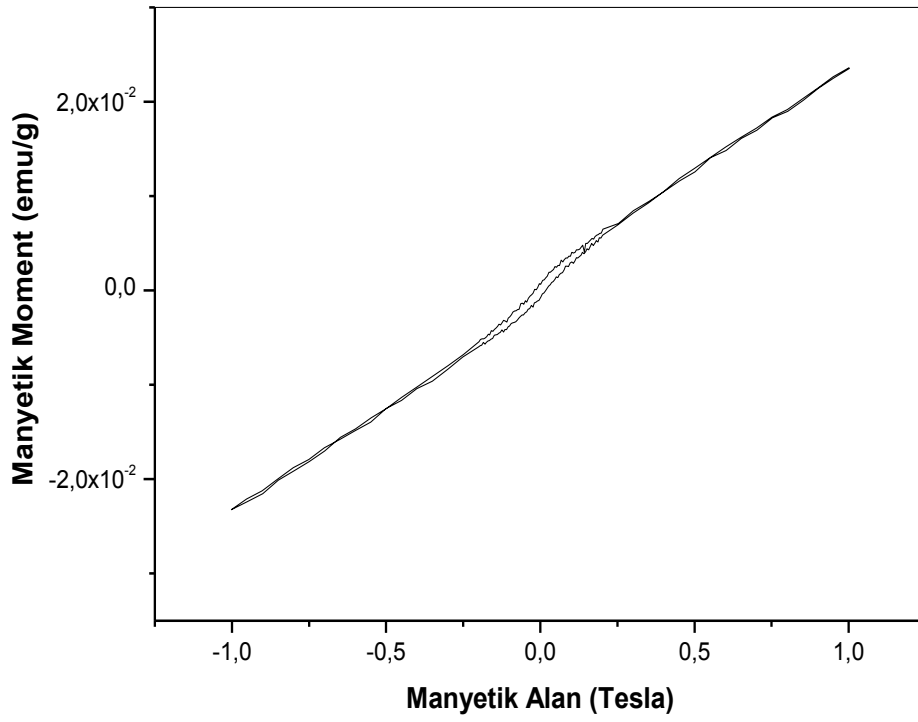
Katkılanmış ZnO nano örneğinin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik göstermesi, bu malzemeyi çok özellikli bir yere taşımaktadır (Fan ve Lu, 2005; Pearton ve ark., 2005; Thota ve ark., 2006; Song ve ark., 2007; Tuyen ve ark., 2009). Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda katkılanmış ZnO nano örneklerinin ferromanyetik karakter göstermesinin nedeninin, katkılanmış ZnO nano örneğinde Zn ve O arasındaki “süper değiş-tokuş etkileşmeleri” ve/veya ZnO nano örneğinin yapısındaki “oksijen boşlukları” olabileceği belirtilmektedir (Jayakumar ve ark., 2006; Moontragoon ve ark., 2013).

4.4.1. Tavlınmamış Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nanoparçacıklarının VSM Bulguları

Katkısız ve %5 Mn, %5 Cu ve %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının VSM bulguları, Şekil 4.43, Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’da verilmiştir. Katkısız ZnO nano örneğinin VSM bulguları; Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO örneklerin **diyamanyetik** karakter sergilediğini göstermiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyum içindedir (Ischenko ve ark., 2005; Xu ve ark., 2009; Sagar ve Buddhudu, 2010).

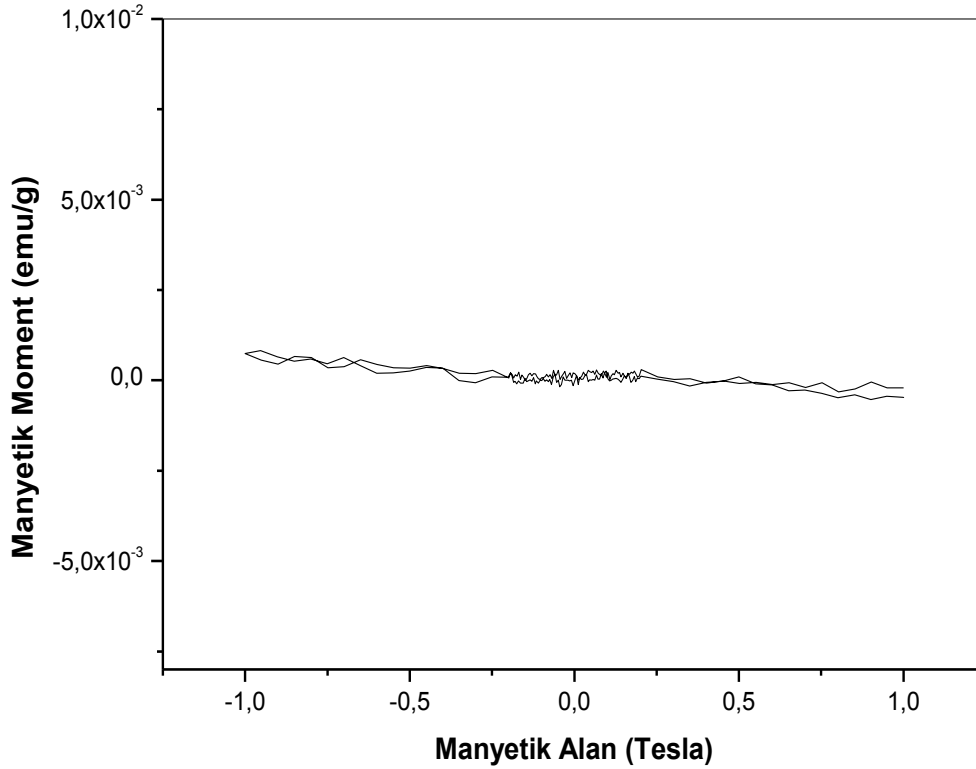


Şekil 4.43. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının VSM bulguları



Şekil 4.44. Sentezlenmiş %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının VSM bulguları

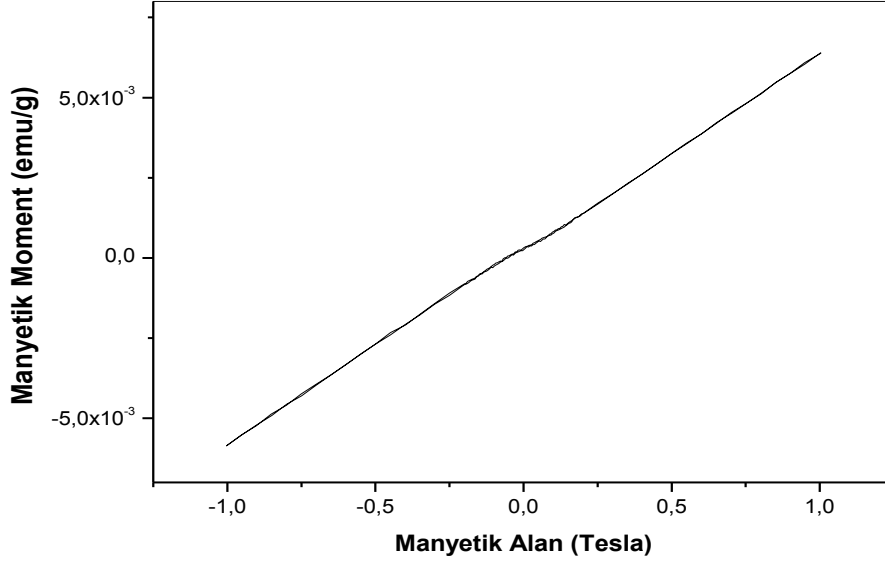
Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Mn katkılı ZnO nano örnekleri için elde edilen VSM bulguları, bu örneklerin **hem ferromanyetik, hem de paramanyetik** özellik gösterdiğini söylemektedir. Literatürde de Mn katkılanmış ZnO nano örnekleri için değişik manyetik düzenimler gözlenmiştir (Vethanathan ve ark., 2011).



Şekil 4.45. Sentezlenmiş %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacıklarının VSM Bulguları

Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Cu katkılı tavlansız ZnO nano örneğinin VSM bulgusu, bu örneğin **diyamanyetik** özellikte olduğunu göstermektedir. Ancak genellikle literatürde bulunan sonuçlar tavlansız ZnO:Cu nano örnekler için manyetik karakterin ferromanyetik veya paramanyetik olduğunu söylemektedir. Bu tez çalışmasında bulunan sonuç, sentez yöntemine bağlı olabileceği gibi, sentez esnasında Cu iyonlarının ZnO kristal yapısının derinlerine tam olarak girmediği sonucu da çıkartılabilir. Bu nedenle Cu katkılanmış ZnO nano örneklerinin yüksek sıcaklıklarda tavlama

işlemine tabii tutulmasının uygun olacağı sonucuna varılmış ve örneklere ısıll işlemler de uygulanmıştır.



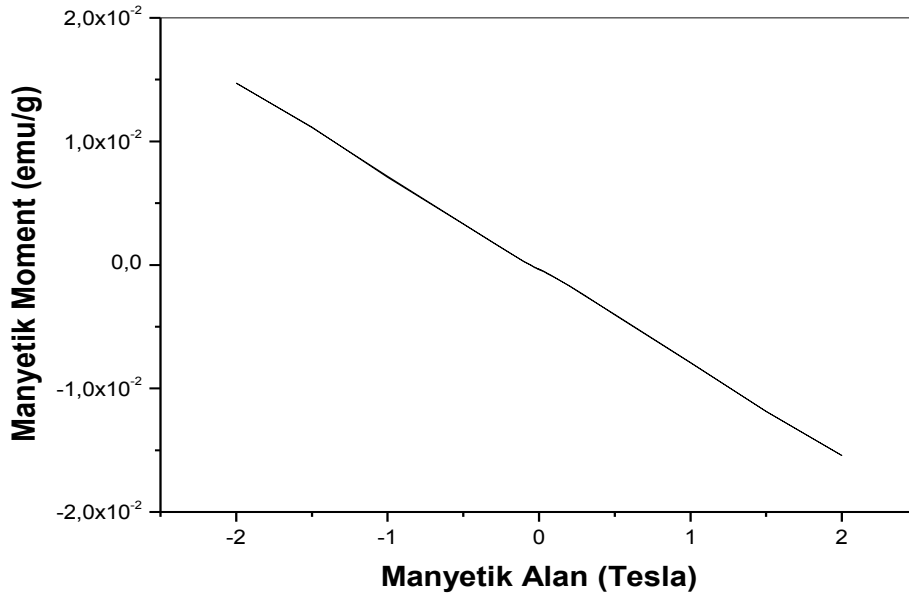
Şekil 4.46. Sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının VSM Bulguları

VSM ölçüm bulguları; Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Co katkılı ZnO nano örneğinin ise **hem ferromanyetik, hem de paramanyetik** özellik gösterdiğini söylemektedir. Literatürdeki çalışmalar, Co katkılanmış ZnO nano örneklerinin oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda genellikle ferromanyetik karakterde olduğunu göstermektedir (Song ve ark., 2007; Can, 2011 Kaplan ve ark., 2011).

4.4.2. Tavllanmış Katkısız ve %5 katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının VSM Bulguları

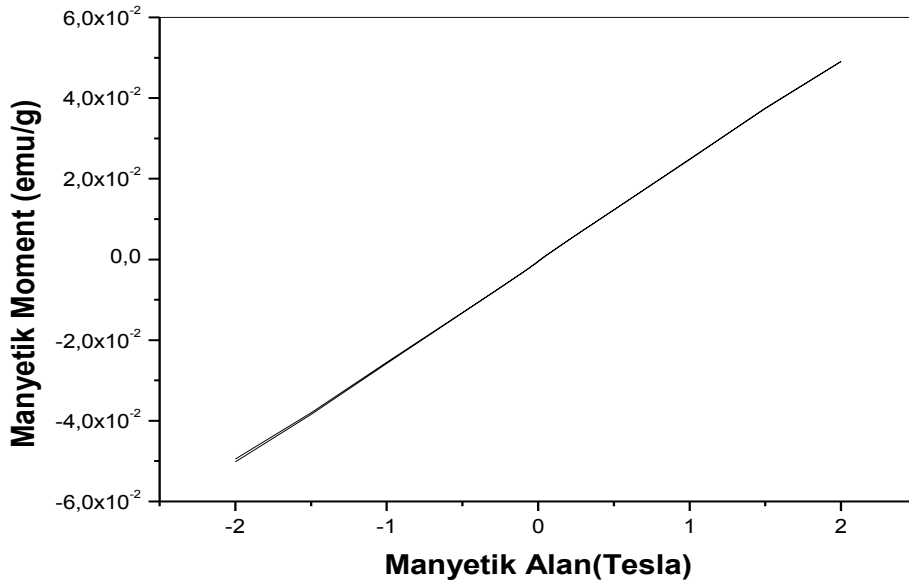
Manyetik özelliklerini irdelediğimiz sentezlenen katkısız ve %5 katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nanoparçacıklarının yapısal analizlerini daha iyi kavrayabilmek ve örnek üzerinde sıcaklık etkisini görebilmek için 300 °C (1 saat), 500 °C (2 saat) ve 700 °C (2 saat) sıcaklık değerlerinde tavlama çalışmaları yapılmıştır. 700

°C'da tavlanan örneklerin VSM bulguları ise Şekil 4.47, Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de verilmiştir.



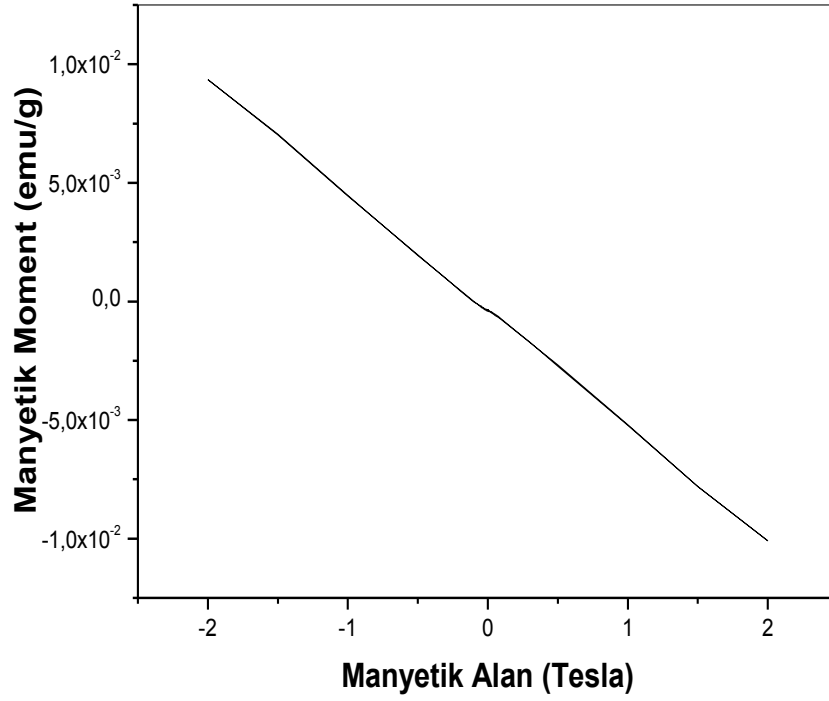
Şekil 4.47. Sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrasındaki VSM bulguları.

700 °C'da tavlanan katkısız ZnO nano örneğin ısı işlem sonrasında kaydedilen VSM bulguları, tavlanan katkısız ZnO nano örneğinin **diyamanyetik** karakterde olduğunu göstermektedir. Bu sonuç beklenen bir sonuçtur ve literatür ile uyum içindedir (Ischenko ve ark., 2005; Xu ve ark., 2009).



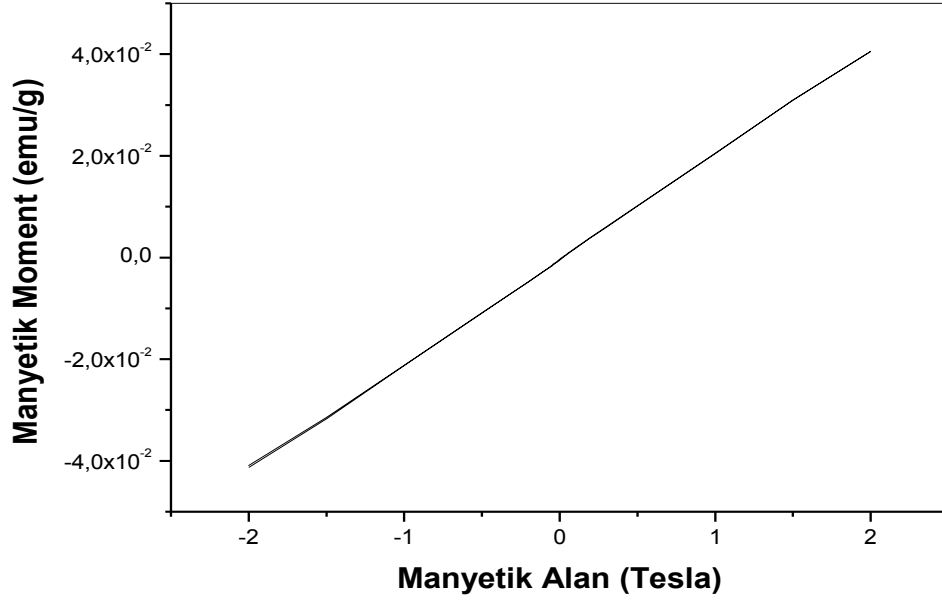
Şekil 4.48. Sentezlenmiş %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrasındaki VSM bulguları.

Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Mn katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonucu VSM bulguları, bu örneğin **paramanyetik** özellikte olduğunu göstermiştir. Bu VSM bulgusuna, tavlanan ZnO:Mn nano örneklerinin EPR analizlerinden de ulaşmak mümkündür. 700 °C'da tavlanan ZnO:Mn nano örneklerinin EPR sinyal şiddetlerinde artış gözlenmiş olması (Kesim 4.1.5), tavlanan ZnO:Mn nano örneklerinin yapısında paramanyetik merkez sayısının arttığını göstermektedir. Literatürde de Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının VSM ölçümü sonucunda paramanyetik olduğu görülen çalışmalar vardır (Vethanathan ve ark., 2011).



Şekil 4.49. Sentezlenmiş %5 Cu katkılı ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrasındaki VSM bulguları

Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Cu katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonucu elde edilen VSM bulguları, bu örneğin manyetik yapısının değişmediğini, **diyamanyetik** düzenimin korunduğunu göstermektedir. Bu bulgu da, Cu katkılı ZnO nanoparçacıkları için tavlama sonrası kaydedilen EPR bulguları ile uyumludur (Kesim 4.1.5).



Şekil 4.50. Sentezlenmiş %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının tavlama işlemi sonrasındaki VSM bulguları

Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıkları için tavlama sonucunda alınan VSM bulguları, bu malzemenin ısı etki sonrasında **paramanyetik** karakter sergilediğini göstermektedir. Bu bulgu da, Co katkılı ZnO nanoparçacıkları için tavlama sonrası kaydedilen EPR bulguları ile uyum içindedir ve EPR bulgusunu desteklemektedir (Kesim 4.1.5).

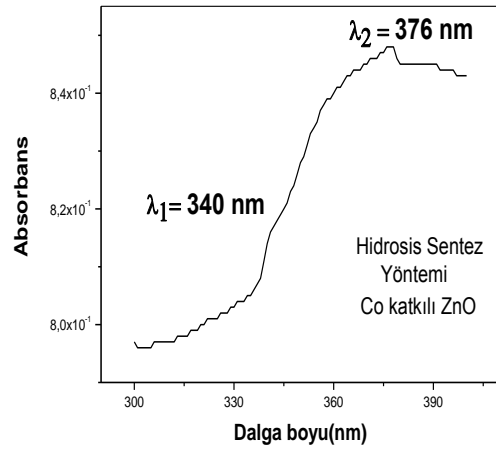
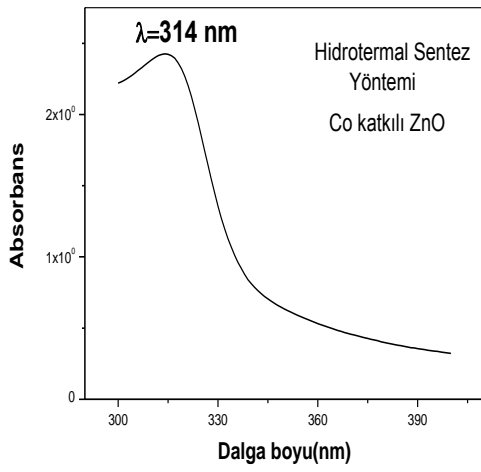
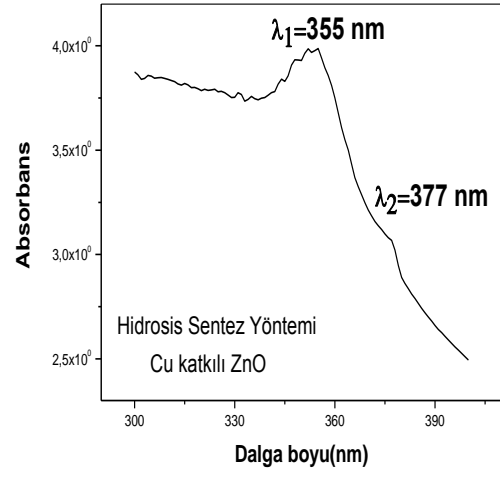
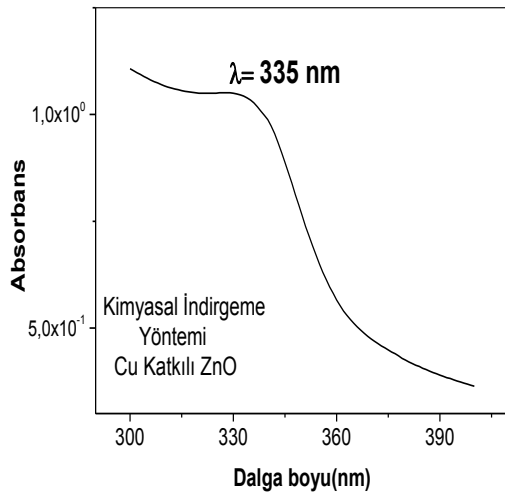
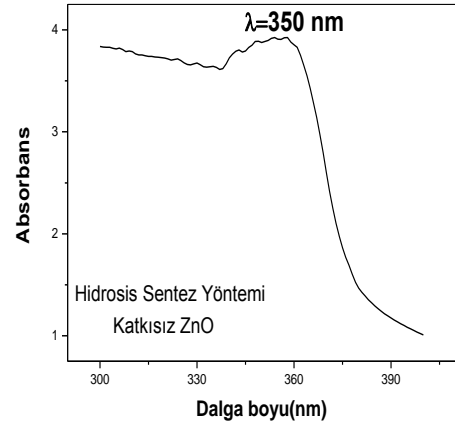
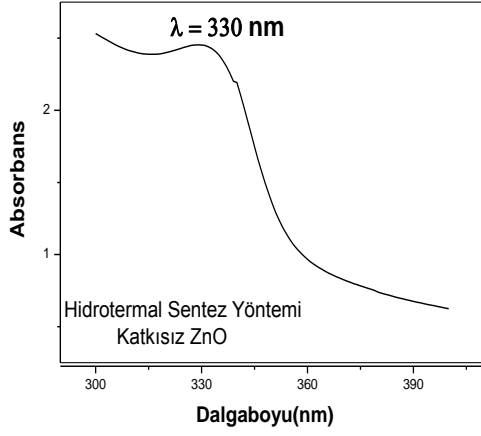
4.5. Sentezlenmiş Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının UV-Vis Spektrofotometre Bulguları

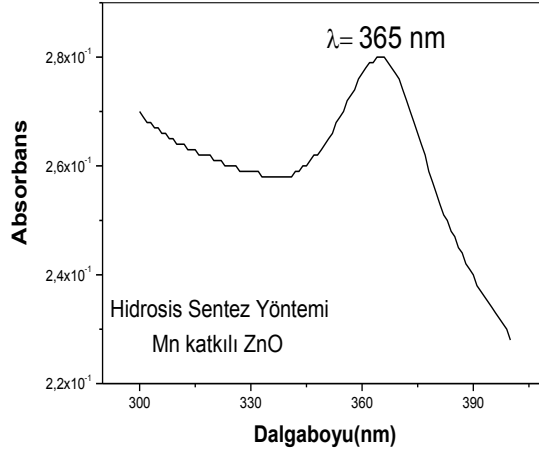
ZnO nanoparçacıklarına artan ilginin en önemli sebeplerinden birisi, malzemenin optik ve elektronik özelliklerinin UV emisyonunu kullanarak ayarlanabilmesidir. Birçok yarıiletken, yasak enerji bant aralık değerlerine uygun elektromanyetik dalga ile etkileştiklerinde, yarıiletken malzemenin tamamen dolu olan değerlik bandından boş olan iletim bandına elektron uyarımı gerçekleşebilir. Bu uyarılmanın etkisi ile ortaya çıkacak emisyon, yarıiletken malzemenin optik spektrumlarının ölçüsünü verir ve elektronik özellikleri hakkında zengin bilgiler sunar (Hu ve ark., 2008). Ayrıca birçok yarıiletken için etkileşim halinde oldukları fotonlar, örgü titreşimleri ve yapı kusurları, etrafında lokalize olmuş elektronlarla da etkileşebilir. Optiksel karakterizasyon teknikleri aynı zamanda bu uyarılmaları da açıklayabilecek önemli bilgiler vermektedir.

Sentezlenmiş katkısız ve katkı ZnO nano örneklerinin UV-Vis çalışmaları, ZnO örneğinin absorpsiyon eğrisini elde etmek, yasak enerji aralığını belirlemek ve ZnO nano örneklerinin elektriksel iletkenliği hakkında bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenmiş örneklerin solüsyonlarının UV-Spektrofotometre (UV-Vis) bulguları, H.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü, Manyetik Rezonans Laboratuvarı'nda bulunan ve 09.01.602 005 nolu kapsamlı BAB Projesi ile temin edilmiş Hitachi U-1900 marka UV-Vis Spektrofotometre cihazı ile incelenmiş ve kaydedilen optiksel sonuçlardan bazıları toplu olarak Şekil 4.51' de sunulmuştur.

UV-Vis Spektrofotometre cihazı ile incelenmiş ve kaydedilen optiksel sonuçlardan bazıları toplu olarak Şekil 4.51' de sunulmuştur.

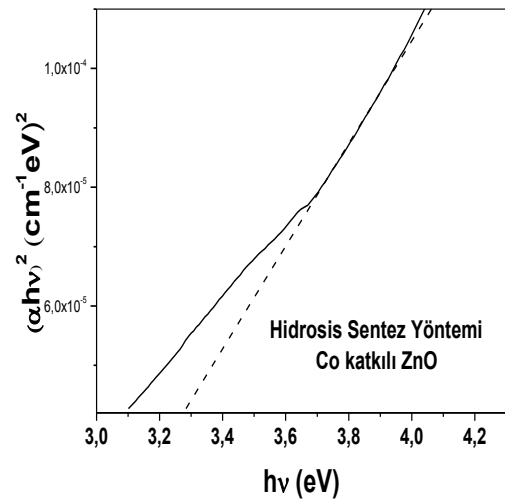
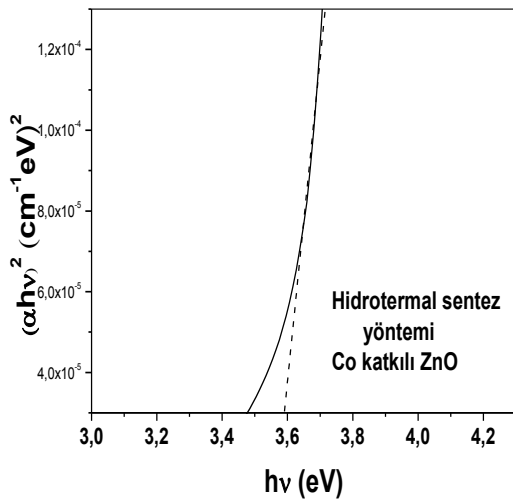
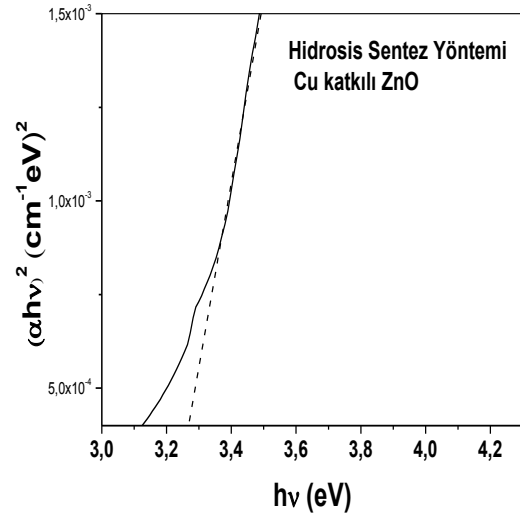
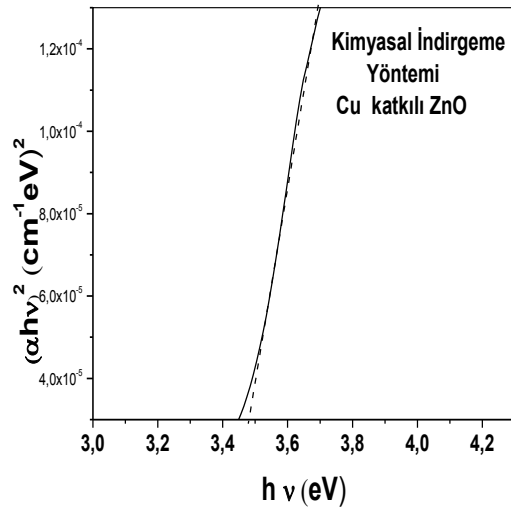
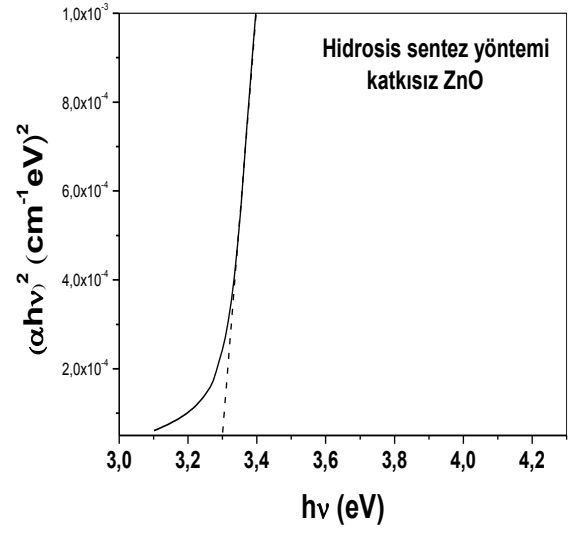
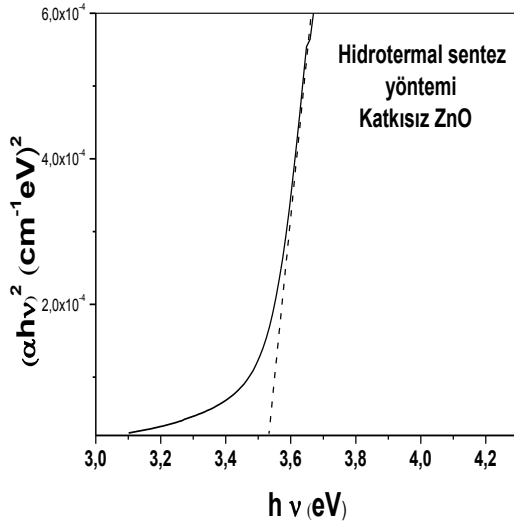


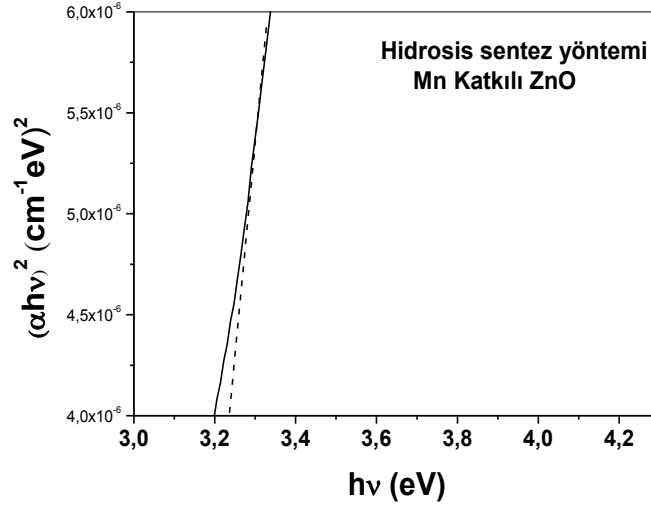


Şekil 4.51. Sentezlenmiş katkısız ve %5 katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO nanoparçacıklarının UV-Vis Bulguları

UV-Vis çalışmaları sonucunda, bazı katkısız ve katkılı ZnO nano örnekleri için maksimum soğurmanın gerçekleştiği dalgaboyu değerleri belirlenmiş ve Şekil 4.51’de her ayrı örnek için gösterilmiştir. Elde edilen bulgular, literatür ile uyum içindedir. Literatürde, Mn katkılanan ZnO nano örneklerinin emisyon pikinin, kuantum boyut etkisinin sonucu olarak, kayabileceği de bildirilmiştir (Ma ve Wang, 2011).

Elde edilen UV-Vis bulgularından yararlanarak, ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenebilmesi için “**Optik Metot**” kullanılmıştır. Bu amaçla, ZnO sıvı örneklerin absorbans spektrumları kullanılarak $\alpha = A/d$ ifadesinden her bir örnek için lineer soğurma katsayıları hesaplanmış ve $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultularının $h\nu$ eksenini $(ah\nu)^2=0$ ’da kestiği noktaların enerji değerleri, ZnO nano örneklerinin yasak enerji aralıklarını vermektedir (Gür, 2007; Gençyılmaz, 2012; Karakaya ve ark., 2012). Değişik yöntemler ve değişik katkılanma türleri kullanılarak sentezlenmiş ZnO nano örnekleri için çizdirilen $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ eğrileri Şekil 4.52’de toplu olarak verilmiştir.





Şekil 4.52. Farklı sentez yöntemleri ve değişik katkılanma türleri kullanılarak sentezlenmiş ZnO nano örnekleri için çizdirilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ eğrileri

UV-Vis bulguları kullanılarak belirlenen ZnO nano örneklerinin yasak enerji aralık değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. UV-Vis çalışmaları sonucunda, değişik yöntemlerle sentezlenmiş katkısız ve katkılı ZnO nano örnekleri için belirlenen ortalama yasak enerji aralık değeri ise $E_{g,ort} = 3,3$ eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç literatür ile uyum içindedir (Nirmala ve ark., 2011).

Çizelge 4.6. Sentezlenmiş katkısız ve katkılı ZnO yarıiletken nano örneklerinin kristal bandı için yasak enerji aralıkları

| Sentezlenen malzeme | Sentez Yöntemi | E_g (eV) |
|---------------------|--------------------|------------|
| Katkısız ZnO | Hidrotermal | 3.53 |
| | Hidrosis | 3.32 |
| %5 Mn-ZnO | Hidrosis | 3.20 |
| %5 Cu-ZnO | Kimyasal İndirgeme | 3.47 |
| | Hidrosis | 3.26 |
| %5 Co-ZnO | Hidrotermal | 3.59 |
| | Hidrosis | 3.27 |

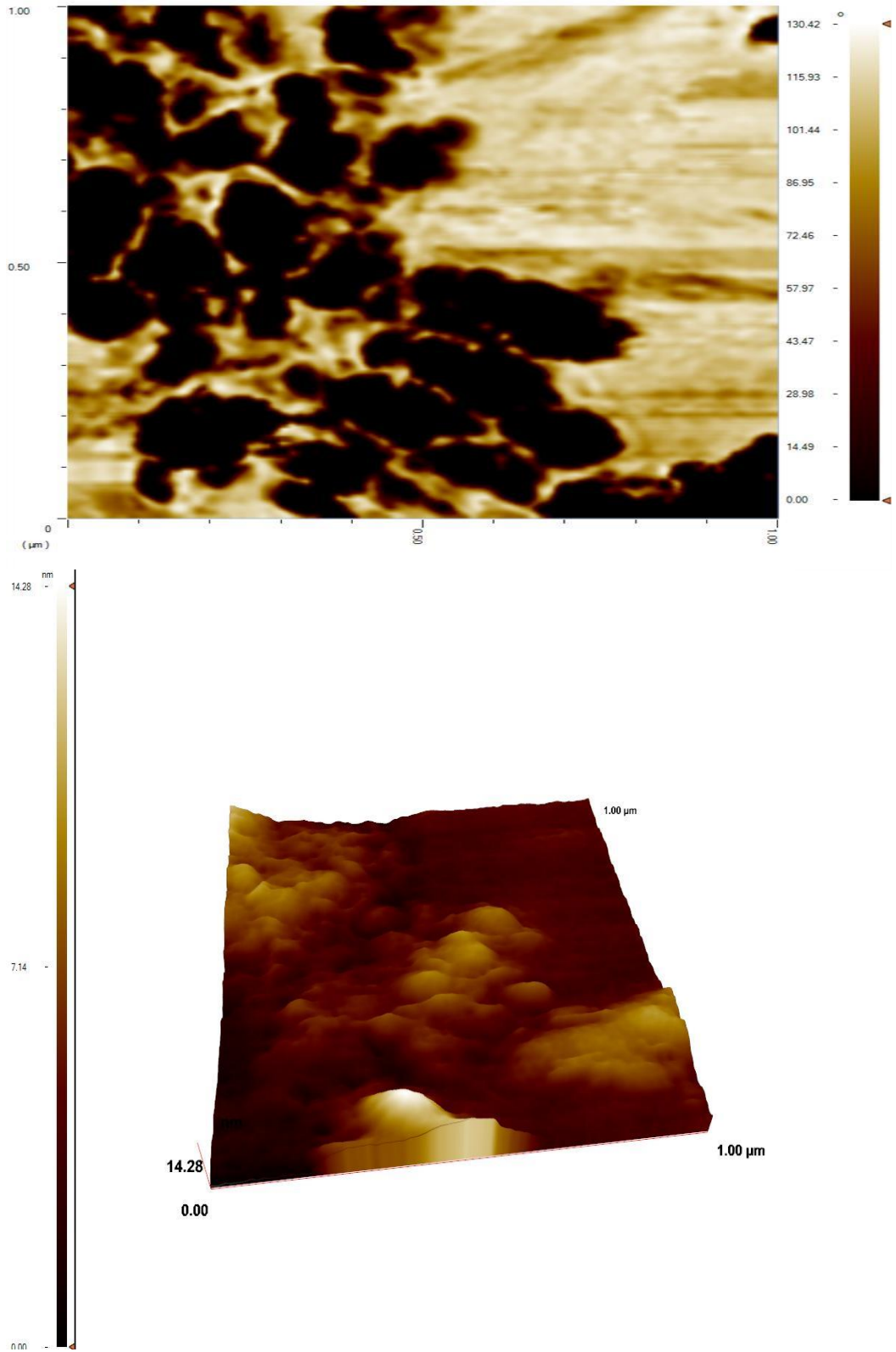
Literatürde yapılan bazı çalışmalar, katkısız ZnO nanoparçacığının yasak enerji bant aralığının, yapıya Mn katkılandıktan sonra azalma gösterdiğini söylemektedir (Ma ve Wang., 2011). Bu çalışmamızda da Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO nanoparçacığına Mn katkılı olduğunda bant aralığında azalma gözlenmiştir (Çizelge 4.6). Birçok çalışma, ZnO nano parçacıklarının optiksel özelliklerinin katkılama ile ayarlanabildiğini göstermektedir (Ma ve Wang, 2011; Nirmala ve ark., 2011; Moontragoon ve ark., 2013).

4.6. Sentezlenmiş Katkısız ve %5 Katkılı (Mn, Cu ve Co) ZnO Nanoparçacıklarının Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Bulguları

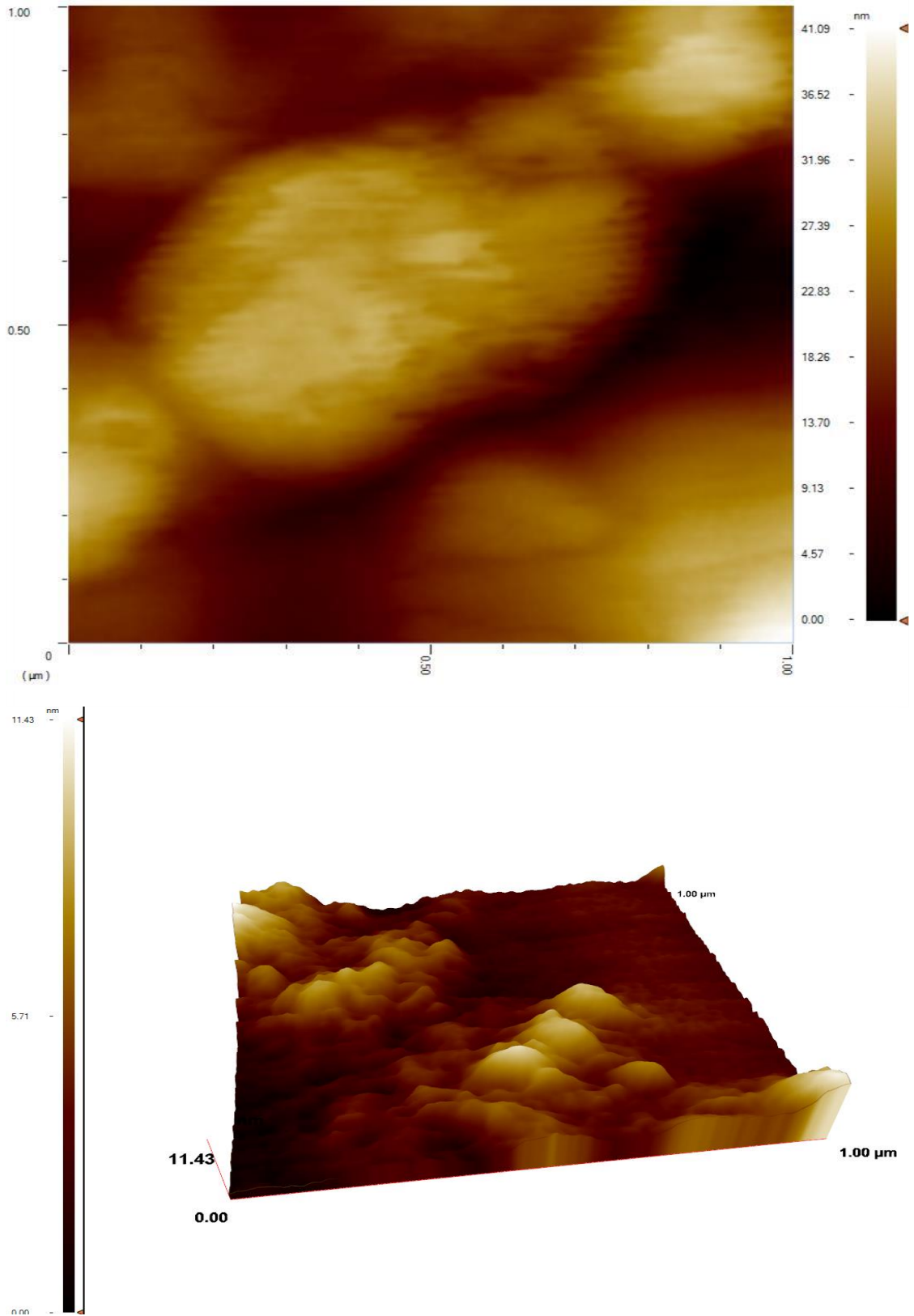
Mn katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi öncesi ve sonrasında yapısal özelliklerini irdelemek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) çalışmaları yapılmıştır. Mn katkılı tavlansız ve tavlansız ZnO nano örneklerin atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak elde edilen üç boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'de verilmiştir.

Bu görüntüler incelendiğinde, tüm yüzeyde değişik büyüme şekilleri olduğu görülmektedir. Tavlansız Mn katkılı ZnO nano örneklerin AFM görüntüsünde, yüzeyin bazı bölgelerinde farklı yükseklik ve büyüklüklerde yığılmaların olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 4.54). Bunun sebebinin ise tavlama işleminin örneğimizde aglomerasyonlara neden olduğu ve ayrıca bazı küçük boyutlu tanelerin birbirleriyle birleşerek daha büyük boyutlu tanelere dönüşmesinden kaynaklandığını düşünülebilir. Yüzeyde belirlenen beyaz bölgeler atomların büyümeyi tercih ettiği yerleri göstermektedir (Vethanathan ve ark., 2011).

Kimyasal yöntem ile sentezlenen tavlansız ve tavlansız %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının AFM görüntüleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Nanomagnetics Instruments Ambient marka AFM cihazı ile alınmıştır. Tüm görüntüler 1 μm x 1 μm lik alanda, 1 $\mu\text{m}/\text{sn}$ tarama hızında 256x256 piksel çözünürlükte dinamik moda ölçümler alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.53. Mn katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi öncesi AFM bulguları



Şekil 4.54. Mn katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonrasında AFM bulguları

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında; çalışma konusu olarak **ZnO** nanoparçacıklarının seçilmesinin nedeni; günümüzde nano boyuttaki ZnO malzemelerin bazı üstün özellikleri nedeni ile teknolojide sıklıkla tercih edilmesidir.

Çinko oksit (ZnO); hegzagonal wurtzite kristal yapısında, 3,36 eV'luk geniş bant aralığına sahip piezoelektrik ve yüksek geçirgen bir yarıiletken malzemedir. Yüksek kırılma gerilimi ve yüksek ergime sıcaklığına (1975 °C) sahip olan ZnO, optoelektronik ve spintronik teknolojisinde de sıklıkla kullanılır (Liang and Yoffe, 1968; Pearton ve ark., 2006; Kappers ve ark., 2008; Schneider ve ark., 2009; Nohavica ve ark., 2010; Ahmed, 2011).

Bu tezin amacı; katkısız ve değişik yüzdelerde katkılı ZnO örneklerini, farklı sentez yöntemleri kullanarak, nano boyutta sentezleyebilmek ve sentezlenmiş örneklerin manyetik, yapısal ve optik özelliklerini belirlemektir. Bu bağlamda sentezlenmiş örneklerin karakterizasyonu için, ağırlıklı olarak EPR spektroskopisi olmak üzere XRD, SEM, VSM, UV-Vis ve AFM teknikleri kullanılmıştır. Sentezlenmiş örneklerin manyetik karakterizasyonu hakkında EPR ve VSM teknikleri önemli bilgiler sunarken, XRD, SEM, AFM ve UV-Vis çalışmaları da tamamlayıcı yapısal analiz bulguları ile konuyu bütünleştirmiştir. Ayrıca, sentezlenmiş ZnO nano örnekleri için UV-Işınlama ve tavlama çalışmaları da gerçekleştirilmiş, UV-Işınlama çalışmaları EPR tekniği ile, tavlama çalışmaları ise EPR, XRD, SEM, VSM ve AFM teknikleri kullanılarak irdelenmiştir.

Tez çalışması sonucunda kullanılan her deneysel teknik için ulaşılan bulgular ve bulguların değerlendirmeleri aşağıda sunulmuştur:

Katkısız ve Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının Sentezlenmesine İlişkin Bulguların Değerlendirilmesi

Tez çalışmamızın ilk adımı olarak, katkısız ve değişik yüzdelerde (%1, %2 ve %5) Mn, Cu Co katkılanmış (ZnO:Mn, ZnO:Cu, ZnO:Co) Çinko Oksit örnekleri, “**Hidrotermal Yöntem**”, “**Kimyasal İndirgeme Yöntemi**” ve “**Hidrosis Yöntemi**” kullanılarak nano boyutta sentezlenmiştir. Yapılan bu sentez çalışmalarına ek olarak, Kimyasal İndirgeme yöntemi kullanılarak Ni katkılanmış ZnO toz nano örnekleri de sentezlenmiş ancak bu örneğin EPR sinyal/gürültü oranının düşük olması nedeni ile örnek sentezine devam edilmemiştir. Ayrıca sentez yöntemi olarak “**Schlenk sentez yöntemi**” de kullanılmış ancak yine sentezlenmiş örnekler için uygun EPR spektrumları elde edilemediğinden bu yönteme de devam edilmemiştir.

Sentez yöntemine bağlı olarak elde edilen bulgulardan en önemlisi, değişik yöntemlerle sentezlenen örneklerin manyetik, spektroskopik, yapısal ve optik özelliklerinin sentez yöntemine sıkı bağımlılık gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen deneysel bulgular, büyük oranda seçilen sentez yöntemine bağlılık göstermektedir. Farklı üç yöntem kullanılarak sentezlenen katkısız ve aynı tür ve oranda katkılı ZnO örnekleri için elde edilen deneysel bulguların farklı olması, bu görüşü desteklemektedir. Bu sonuç literatür ile de uyum içindedir (Ishenco ve ark., 2005; Baolong ve ark., 1995; Song ve ark., 2007).

Bu görüşü destekleyen bir başka bulgumuz ise, sentez esnasında kullanılan manyetik karıştırıcının dakikadaki dönme frekansının 400 rpm değerinden 250 rpm değerine düşürülmesinin, örneğin EPR spektrumlarında oluşturduğu değişikliktir. Benzer değişiklik, literatürde ZnO:Mn nano örnekleri için elde edilen XRD bulguları ile de desteklenmiş ve manyetik karıştırıcının daha hızlı çalıştırıldığı durumda sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının boyutunun daha küçük olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Biçer, 2008). Bu çalışmada farklı sentez yöntemlerinden elde edilen bulgular değerlendirildiğinde, sistematik bir değişime ulaşılamamıştır.

Katkısız ve Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmalarına İlişkin Bulguların Değerlendirilmesi

Bu tez çalışmasında; değişik yöntemlerle sentezlenen katkısız ve katkılı ZnO nanoparçacıklarının manyetik özellikleri, Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi ağırlıklı olacak şekilde incelenmiştir. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş katkısız ve katkılı ZnO nanoparçacıkları için yapılan modülasyon genliği ve mikrodalga gücü doyum çalışmalarından faydalanılarak, EPR çalışma koşulları için mikrodalga gücünün 1 mW ve modülasyon genliğinin ise 1 G olabileceği sonucuna varılmıştır. Yapılan deneysel irdemelerde, modülasyon genliği ve mikrodalga doymu için bu deney koşulları kullanılmıştır.

EPR çalışmalarında; Hidrotermal ve Kimyasal İndirgeme sentez yöntemleri ile sentezlenen **katkısız ZnO nanoparçacıkları** için EPR spektrumu gözlenmiştir. Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ZnO toz nano örnekleri için ise, EPR spektrumun orta bölgesi $g_{orta}= 2,205$ olan, geniş tekli bir rezonans sinyali gözlenmiştir. Kaydedilen bu spektrumun yüksek manyetik alan bölgesinde, spektroskopik yarıma çarpanları $g_a = 2,009$ ve $g_b = 1,934$ olan iki tane daha düşük şiddetli EPR rezonans sinyali bulunmaktadır. Spektrum yaklaşık 250 mT alana yayılmaktadır ve yarı eğri genişliği 100 mT'dir. **Mn katkılı ZnO nanoparçacıkları**, Hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak, %1, %2 ve %5 farklı Mn konsantrasyonları için sentezlenmiş ve kaydedilen 6 çizgili EPR spektrumlarından farklı konsantrasyonlarda Mn katkılanmış ZnO nanoparçacıkları için g ve ΔH_{pp} spektral parametrelerinde konsantrasyona bağlı sistematik bir değişim olmadığı görülmüştür. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen %5 Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının EPR spektrumun orta bölgesine karşı gelen spektroskopik yarıma çarpanı $g_{orta}=2,005$, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen örnekler için $g_{orta}=2,009$ ve Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenen örnekler için $g_{orta}=2,010$ olarak belirlenmiştir. Bu bulgular literatürde verilen çalışma sonuçları ile de uyum içindedir (Djaja ve Saleh, 2012; Vethanatten ve ark., 2011). **%5 Cu katkılı sentezlenmiş ZnO nanoparçacıkları** için EPR bulgularında gözlenen 4 çizgili rezonans sinyaline sahip spektrumun orta bölgesinin g_{orta} değerleri; Hidrotermal sentez yöntemi ile

sentezlenen örnek için 2,136, Kimyasal İndirgeme sentez yöntemi ile sentezlenen örnek için 2,063 ve Hidrosis sentez yöntemi ile sentezlenen örnek için 2,113 olarak hesaplanmıştır. **%5 Co katkılı sentezlenmiş ZnO nanoparçacığının** EPR bulgularında ise geniş, tekli bir rezonans sinyali gözlenmiştir ve bu sinyalin g değeri, Hidrotermal yöntem, Kimyasal İndirgeme yöntemi ve Hidrosis yöntemleri için sırası ile 2,287, 2,119 ve 2,207 olarak belirlenmiştir.

Belirlenen g değerleri, örneği tanımlayan ve örnek içindeki serbest radikallerin yapıya bağlılığı hakkında çok önemli ipuçları veren spektral parametrelerdir. Hidrosis yöntem ile sentezlenmiş katkısız ZnO toz nanoparçacıklar için elde edilen $g_{orta} = 2,205$ değerine sahip rezonans sinyalinin ZnO kristal yapısı içerisinde bulunan safsızlıklar tarafından oluşturulduğu düşünülebilir. ZnO spektrumunda $g_a = 2,009$ değeri ile verilen rezonans sinyalinin, ZnO yapısı içerisinde çok sayıda bulunduğu düşünülen Vo^{+2} oksijen boşlukları tarafından oluşturulduğu (O^{-2} süperoksit iyonları) düşünülmektedir. Bu rezonans sinyalinin, ZnO nanoparçacığının yüzeyindeki renk merkezlerinden ve/veya tekli pozitif Zn merkezlerinin varlığı nedeni ile de oluşabilmesi de mümkündür. O^{-2} süperoksit iyonların ZnO kristal yapısında bulunma nedeninin, ZnO örneğinin yüzeyinde bulunan OH veya C=O yapıları olduğu düşünülmektedir ve bu sonuç literatür tarafından da desteklenmektedir (Baolong ve ark., 1995; Chen ve ark., 2004; Hu ve Chen, 2008; Hu ve Chen, 2008; Scheider ve ark., 2009). Spektrumlarda gözlenen $g_b = 1,934$ rezonans sinyalini ise Vo^{+1} oksijen boşluğu tarafından oluşturulduğu düşünülmektedir.

İki elektron tarafından tuzaklanabilen Vo^{+2} oksijen boşluğu yapının sığ/yüzey bölgeleri ile ilişkili iken, bir elektron tarafından tuzaklanabilen Vo^{+1} oksijen boşluğu yapının derin bölgelerine ışık tutar. Bu nedenle ZnO yapıları içerdikleri hasar merkez türlerine bağlı olarak; **merkez** ve **yüzey** olmak üzere (**Core-Shell Model**) iki grupta incelenir (Scheider ve ark., 2009). Literatürde, g değeri 1,958 olan EPR sinyali ZnO nanoparçacığının merkezinde bulunan (bulk - core), g değeri 2,003 olan sinyal ise ZnO nanoparçacığının yüzeyinde bulunan hasar merkezlerini tanımlamaktadır. Nem vb etkiler nedeni ile yüzey kaynaklı sinyallerde değişim olabilirken, yapının daha derinlerden kaynaklanan EPR

sinyalleri etkilenmez. Yüzey verici merkezler olarak tanımlanan bu kusurların, ZnO örneğinin elektriksel iletimi ile de doğrudan ilişkilidir (Hu ve ark., 2010).

Sentezlenen örneklerin EPR bulgularına ek olarak; Mn katkılanmış ZnO nano örneklerin EPR spektrumlarında, spektrumun temel çizgisi (baseline) görünümünde geniş EPR sinyalinin ise **ferromanyetik rezonans geçişine** ait olduğu (ferromanyetik yapılanmanın taban enerjisindeki geçiş) düşünülmektedir. Aynı spektrumda, yüksek manyetik alanda bulunan altı çizgili dar rezonans sinyalleri ise, izole paramanyetik Mn^{+2} iyonlarının varlığının göstergesidir. ZnO:Mn nano örneklerin EPR bulguları, bu örneğin hem paramanyetik, hem de ferromanyetik özellik gösterdiğini düşündürmektedir. ZnO:Mn nano örneği için kaydedilen EPR spektrumlarında gözlenen omuz bölgeleri de, örneğimize farklı şekillerde bağlanmış iki tür Mn^{+2} iyonu olabileceğini göstermektedir. Elde edilen bu EPR bulgusu aynı zamanda, tavlammamış ZnO:Mn nano örnekleri için elde edilen VSM bulgusu ile de uyum içindedir. Tavlammamış ZnO:Mn örnekleri için elde edilen VSM bulguları, bu örneklerin ferromanyetik ve paramanyetik karakteri bir arada gösterdiğini söylemektedir. Ayrıca, spektrumda iyi bir çözünürlükle gözlenen 6 çizgili EPR spektrumun varlığı da, Mn^{+2} iyonlarının ZnO yapısının derinine iyi nüfus etmediği şeklinde yorumlanabilir. Benzer bulgulara literatürde de rastlanmıştır (Cong ve ark., 2006; Li ve ark., 2006; Djaja ve Saleh, 2012).

Tavlamanın Katkısız ve Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmalarına İlişkin Bulguların Değerlendirilmesi

Isıl tavlama işlemi, malzemedeki kusurları azaltarak elektriksel, optik ve yüzeysel özelliklerin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Tez çalışmasının bu kesiminde, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ve katkılı ZnO nanoparçacıkları 300 °C'da 1 saat, 500 °C'da 2 saat ve 700°C'da 2 saat süresince tavlammamış ve ısıl işlemin örneklerin EPR spektrumlarındaki değişiklikleri incelenmiştir. Tavlama işlemi sonrasında ısıl etki görmüş katkısız ve katkılı ZnO nano örneklerde renk değişimleri gözlemiştir. Tavlama işlemi

etkisi ile örnekte renk merkezlerinin varlığının gözlenmesi, literatür bulguları ile de uyum içindedir (Baolong ve ark., 1995; Özer, 2006).

Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen **katkısız ZnO nanoparçacıklarının** tavlansız önceki örnekleri EPR spektrumu vermez iken, 300 °C'da 1 saat süresince tavlansız örneklerde g değeri 2,169, $\Delta H_{pp} = 6$ mT olan tekli rezonans sinyali gözlenmiştir. 500 °C'da 2 saat süresince tavlansız örneklerde ise kaydedilen spektruma, kaynağı Vo^* oksijen boşlukları olduğu düşünülen g değerleri 1,959 ve 2,009 olan iki adet rezonans sinyali daha eklenmiştir. 500 °C'da 2 saat süresince tavlansız örnekler paramanyetik merkez sayısında genel bir azalma, g_a ve g_b spektroskopik yarıma çarpanlarına karşı gelen rezonans sinyallerinde ise genel bir artış gözlenmiştir. Tavlama işleminin 2 saat süresince 700 °C sıcaklığında devam ettirildiği durumda ise, sadece Vo^{+1} hasar merkezi kaynaklı olan $g_b = 1,959$ değerine sahip sinyalin sönmeden kaldığı, toplamda EPR spektrumuna katkı veren manyetik birim sayısında ise azalma olduğu görülmüştür.

Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen **Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarının** EPR bulguları, tavlansız örnek için 6 çizgili rezonans sinyaliyle sahip bir EPR spektrumu verirken, 300 °C'da 1 saat tavlama sonucu ZnO:Mn nano örneğinin EPR sinyallerinde ve 500 °C'da 2 saat bekletilen örneklerin EPR sinyal şiddetlerinde küçük oranda artış gözlenmiştir. Tavlama işlemi 2 saat süresince 700 °C'da devam ettirildiğinde ise, EPR spektrumundaki artışın devam ettiği görülmüştür. EPR soğurma sinyali altında kalan alan (EPR spektrumunun iki kez integrali alınarak belirlenir), tavlansız örnek ile karşılaştırıldığında yaklaşık 10 kat artmıştır. Tavlama çalışmalarında, tavlansız ZnO:Mn nano örneğinin aşırı ince yapı sabiti 8,0 mT iken, tavlansız örneklerin aşırı ince yapı sabitinde küçük bir azalma olmuş ve aşırı ince yapı sabiti 300 °C, 500 °C ve 700 °C'de 7,9 mT olarak hesaplanmıştır. Bu bulgulardan, ısı işleminin ZnO:Mn yapısında değişiklik yarattığı, ferromanyetik fazda bulunan bazı birimlerin sıcaklık etkisi ile paramanyetik faza geçtiği ve bu nedenle EPR spektrumunun sinyal şiddetlerinde artış gözlemlendiği sonucuna varılabilir. Elde edilen bulgular, tavlama işleminden sonra ZnO:Mn nano

örneklerinin sadece paramanyetik özellik gösterdiği sonucunu veren VSM bulguları ile de uyum içindedir. **Cu katkılı ZnO** nanoparçacıklarının tavlama çalışmaları, tavlanan örnekler için kaydedilen EPR spektrumunun tavlama etkisi ile söndüğünü, sıcaklık etkisi ile spektruma katkı veren manyetik birimlerde azalma olduğunu göstermiştir. Tavlama çalışmalarında, tavlammış ZnO:Cu nano örneğinin aşırı ince yapı sabiti $A_1 = 13,3$ mT iken, 300 °C'de tavlanan örneğin aşırı ince yapı sabiti $A_1 = 13,0$ mT olarak hesaplanmıştır. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen **%5 Co katkılı ZnO** nano örneklerinin 300°C sıcaklık değerinde uygulanan tavlama çalışmaları sonucunda ise, örneğin EPR spektrumunda ısı işlem etkisi ile, serbest enerji bölgesinde ve g değeri 2,002 olan, düşük şiddetli bir rezonans sinyali daha gözlenmiştir. 500 °C sıcaklık değerinde 2 saat süresince tavlanan ZnO:Mn örneklerinin EPR soğurma alanında artış (yaklaşık %3 oranında) gözlenmiş, serbest enerji bölgesinde tavlama etkisi ile ortaya çıkan rezonans sinyalinin ise giderek belirgin hale gelerek, yaklaşık 10 kat arttığı görülmüştür. Aynı örnek 700 °C'da 2 saat bekletildiğinde, Vo^{+2} hasar merkezine ait olduğu düşünülen sinyal kaybolmuştur.

UV Işınlanmış Katkısız ve Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının EPR Çalışmalarına İlişkin Bulguların Değerlendirilmesi

Bu tez çalışmasında, direkt geniş yasak enerji aralığına (3.36 eV) sahip sentezlenmiş katkısız ve katkılı ZnO nano örneklere UV ışınlaması yapılmış ve sonuçlar EPR analizleri ile belirlenmiştir. Eklemeli doz metodunun kullanıldığı UV ışınlama çalışmalarında, sentezlenen katkısız ve katkılı nano örnekler UV ışınlama kaynağına 60 cm mesafede tutulmuş ve 900 W'lık güç değerinde, yaklaşık 3 saat süre ile ışınlama işlemi gerçekleştirilmiştir. UV ışınlama işlemi süresince örneklerin sıcaklığı ölçülmüş ve dikkate değer bir sıcaklık artışı olmadığı sonucuna varılmıştır.

UV ışınlama bulguları; ışınlama etkisi ile bazı örneklerde organoleptik değişimler olduğunu göstermiştir. Işınlanan örneklerde gözlenen renk değişimleri, literatür bulguları ile de uyum içindedir (Kappers ve ark.,2008; Ma

ve Wang, 2011). UV ışınlanmış örneklerin EPR bulguları, UV ışınlama etkisinin katkısız ve katkılı ZnO örneğinde bulunan serbest manyetik birimlerin sayısında büyük değişimlere yol açmadığı yönündedir. Literatürde de benzer bulguya ulaşılmıştır (Schneider ve ark., 2009). UV ışınlamanın etkisi ile Hidrosis yöntem ile sentezlenmiş **katkısız ZnO nano örneklerinin** EPR spektrumlarında $g_b = 1,959$ değerine sahip yeni bir rezonans sinyali gözlenmiş ve bu rezonans sinyalinin UV ışınlama zamanına bağımlılığı irdelenmiştir. UV ışınlama etkisi ile, benzer yeni rezonans sinyalleri **ZnO:Cu ve ZnO:Co nano örnekleri** için de sırası ile $g_a = 2,003$ ve $g_a = 2,001$ spektroskopik yarıлма çarpanları değerlerinde gözlenmiştir. Gözlenen bu sinyallerin ZnO yapısındaki Vo^* hasar merkezlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar, ışınlama etkisi ile yarıiletken yapı içinde oluşan elektron-deşik çiftlerinden tekrar birleşemeyen ve yapıdaki hasar merkezlerinde tuzaklanarak kalan elektron veya iyonların, yeni EPR rezonans sinyallerinin oluşumuna neden olduğunun bir göstergesidir.

Katkısız ve Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının XRD Çalışmalarına İlişkin Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezlenen katkısız ve katkılı ZnO nano örnekleri için gerçekleştirilen XRD çalışmaları, sentezlenen örneklerin kristal yapısı ve boyutu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Çalışmalarımızda elde edilen XRD bulguları, değişik yöntemlerle sentezlenmiş katkısız ve katkılı ZnO nano örneklerin ortalama 15 nm civarında olduğunu göstermiştir.

Aynı zamanda XRD bulguları, sentezlenen katkısız ve katkılı (Mn, Cu, Co) ZnO nano parçacıklarının kristal yapısının hegzagonal wurtzite yapıda olduğunu göstermektedir. Katkılanma ile XRD grafiklerinde sadece sinyal şiddetlerinde değişim olduğu ancak ZnO kristal yapısında yeni sayılabilecek herhangi bir faz değişimi ya da bileşik oluştuğuna dair bir sonuç bulunmadığı görülmüştür. Bu sonuç, ZnO nanoparçacığının literatürde yapılmış birçok XRD çalışma sonucu ile de uyum içindedir (Liu ve ark., 2010; Sagar ve Buddhudu, 2010; Reddy ve ark., 2011; Vethanathan ve ark., 2011). Mn katkılı ZnO nano örneğinin XRD bulgusunda, katkılama etkisi ile ZnO malzemesinin kristal örgüsünde çok küçük şiddetli Mn iyonlarının varlığı da gözlenmiş olsa da, ZnO kristal yapısının

hegzagonal wurtzite yapısı değişmemiştir. Literatürde, Mn katkılanması ile ZnO nano örneklerinin kristal yapısını karakterize eden hücre parametrelerinde artış olduğunu ve bu tür değişimlerin gözlenmesi için Mn katkılama oranının en az %30 olması gerektiğini söyleyen çalışmalar bulunmaktadır (Djaja ve Saleh., 2012; Sagar ve Buddhudu, 2010; Thota ve ark., 2006; Moontragoon ve ark., 2013).

Tavlama işlemi sonucu elde edilen XRD bulguları, ısı işlem görmüş katkısız ve katkılı ZnO nano örneklerin kristal boyutlarının arttığını ortaya koymuştur. Tavlama işlemi sonrası elde edilen XRD bulguları, tavlama işlemi etkisi ile 60 nm olarak değiştirdiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, literatür ile de uyumludur (Nirmala ve ark., 2011; Vethanathan ve ark., 2011). Benzer sonuçlar, bir başka yapısal analiz bilgisi veren SEM analizleri ile de doğrulanmıştır.

Katkısız ve Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının SEM Çalışmalarına İlişkin Bulguların Değerlendirilmesi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analiz tekniği ile sentezlenen örneklerin topografisini ve yüzey morfolojisini hakkında bilgi edinmek amaçlanmıştır. Sentezlenen katkısız ve katkılı tavlammamış ZnO nano örneklerinin 65000 ve 150000 büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde, boyutları ortalama olarak 90 nm civarında olan ve değişik şekillenimlere sahip (çubuksu/silindirik/küresel vb) nano yapı oluşumlarının varlığı görülmüştür. SEM fotoğraflarında, açık renkli tanelerin çinko ve katkılanan metal iyonlarınca fakir taneler oldukları (bu noktalarda metallere bağlı oksijen içerikleri yüksektir) söylenebilir.

Tavlama işlemi sonrası elde edilen örneklerin SEM bulguları incelendiğinde ise, ısı etki nedeni ile tavlama nano ZnO örneğinde aglomerasyonların oluştuğu, bazı küçük boyutlu tanelerin birbirleri ile birleşerek daha büyük boyutlu tanelere dönüştüğü görülmektedir. SEM bulguları, ısı işlem görmüş ZnO örnek boyutlarının yaklaşık 200 nm olduğunu vermektedir. Elde edilen bulgular, literatür ile uyumludur

(Cheng ve ark., 2009; Kaplan ve ark., 2011; Musa, 2011; Nirmala ve ark., 2011; Vethanathan ve ark., 2011).

Katkısız ve Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının VSM Çalışmalarına İlişkin Bulguların Değerlendirilmesi

Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM) çalışmaları, örneğin manyetik düzenimi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen VSM çalışmalarından elde edilen bulgular, Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen **katkısız ZnO nano örneğinin** diyamanyetik düzene sahip olduğunu göstermektedir. 700 °C'da tavlanan katkısız ZnO nano örneklerinin de diyamanyetik özellik gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçlar, literatür bulguları ile de uyum içindedir (Ischenko ve ark., 2005; Xu ve ark., 2009; Sagar ve Buddhudu, 2010). Tavlammamış **Mn katkılı ZnO nano** örneklerin hem ferromanyetik, hem de paramanyetik özellik gösterdiği görülmüştür. Literatürde ise Mn katkılanmış ZnO nano örneklerin değişik manyetik düzenimler gösterdiği belirtilmiştir (Vethanathan ve ark., 2011; Li ve ark., 1999; Chang ve ark., 2003; Cong ve ark., 2006; Jayakumar ve ark., 2006; Thota ve ark., 2006; Bieber ve ark., 2009; Ahmed ve ark., 2012; Djaja ve Saleh, 2012; Elilarassi ve Chandrasekaran., 2012). Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Mn katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonucu VSM bulguları, bu örneğin paramanyetik özellikte olduğunu göstermiştir. Bu bulguya, tavlanan ZnO:Mn nano örneklerinin EPR analizlerinden de ulaşmak mümkündür. 700 °C'da tavlanan ZnO:Mn nano örneklerinin EPR sinyal şiddetlerinde artış gözlenmiş olması, tavlanan ZnO:Mn nano örneklerinin yapısında paramanyetik merkez sayısının arttığını göstermektedir. **Cu katkılı ZnO nano örneğinin** VSM bulgusu, bu örneğin diyamanyetik özellikte olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, genellikle literatür bulguları ile uyum içerisinde değildir (Liu ve ark., 2010). Bu örnek için sentez yönteminin VSM bulgularını etkilediğini veya Cu katkılanmasının yapıya tam olarak girmediği sonucuna varmak mümkündür. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Cu katkılı ZnO nano örneğinin tavlama işlemi sonucu VSM bulguları, bu örneğin manyetik yapısının değişmediğini, örneğin diyamanyetik düzenimini koruduğunu

göstermiştir. Bu bulgu da, Cu katkılı ZnO nanoparçacıkları için tavlama sonrası kaydedilen EPR bulguları ile uyumludur. **Co katkılanan ZnO nano örneğinin** VSM bulgusu; bu örneğinin hem ferromanyetik, hem de paramanyetik düzeneğe sahip olduğunu vermiştir. Kimyasal İndirgeme yöntemi ile sentezlenen %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıkları için tavlama sonucunda alınan VSM bulguları ise, bu malzemenin ısı etki öncesi gösterdiği ferromanyetik özellik yerine, paramanyetik karakterde olduğunu gösterilmektedir.

Geçiş metali katkılı ZnO nano boyutlu yapılar için literatürde yapılan VSM çalışmaları incelendiğinde, bu örneklerin birçok çalışma için oda sıcaklığında (veya oda sıcaklığının üstünde) ferromanyetik düzeneğe sahip oldukları görülmektedir (Pearson ve ark., 2005; Thota ve ark., 2006; Song ve ark., 2007; Tuyen ve ark., 2009). ZnO nano örneğinin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik göstermesi, bu malzemeyi elektronik sektöründe daha özellikli bir yere taşımaktadır (Fan ve Lu, 2005). Ancak örneklerin manyetik düzenimi, büyük ölçekte kullanılan sentez yöntemi ile sıkı bir bağ içindedir (Ping ve ark., 2006; Djaja ve Saleh, 2012). Katkısız ZnO örneklerinde oda sıcaklığında gözlenen ferromanyetik karakterin temelinde, ZnO yapısında bulunan O ve Zn boşlukları ve arayer atomlarının olduğu düşünülmektedir ve ulaşılan bu sonuçlar literatür ile uyumludur (Xu ve ark., 2009; Djaja ve Saleh, 2012).

Katkısız ve Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının UV-Vis Çalışmalarına İlişkin Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezlenen katkısız ve katkılı ZnO nanoparçacıklarının solüsyon formları için gerçekleştirilen UV-Vis çalışmaları, ZnO nano örneklerinin 335 - 370 nm dalgaboyu aralığında güçlü absorpsiyon piki verdiğini göstermiştir. Bu bulgu, ZnO yarıiletken malzemesinin yasak enerji aralığına karşı gelen (3,36 eV) eksiton yayınıdır. Gözlenen bu bandın kökeni, ZnO kristal yapısında bulunan çok sayıda oksijen ve çinko atom boşluklarının varlığına dayandırılır (Li ve ark., 1999; Kappers ve ark., 2008; Dakhloui ve ark., 2009; Hu ve ark., 2010). Elde edilen UV-Vis bulgularından yararlanarak, Optik Metot ile sentezlenmiş ZnO nano örneklerin yasak enerji aralıkları ortalama 3,3 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, literatür ile de uyum içindedir (Özer, 2006).

ZnO nano örneğinin ferromanyetik özellik gösterebilen bir malzeme olduğu da belirlendiğinden, katkılanan ZnO nano örnekleri mavi–UV yayılım aralığında kullanılan fotonik malzemelerin üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır (Ma ve Wang., 2011; Nirmala ve ark., 2011; Moontragoon ve ark., 2013) ve bu bağlamda ZnO örneklerinin optik özelliklerinin daha detaylandırıldığı çok sayıda çalışmalara ihtiyaç vardır.

Katkısız ve Katkılı ZnO Nanoparçacıklarının AFM Çalışmalarına İlişkin Bulguların Değerlendirilmesi

AFM tekniği, malzemelerin yüzey morfolojilerinin incelenmesinde sıklıkla başvurulan bir analiz tekniğidir. Sentez esnasında örnekler üzerinde oluşturulan metal nano kümelerin yüzeydeki morfolojileri bu cihazla incelenebilmektedir. Kimyasal indirgeme sentez yöntemi ile sentezlenmiş ZnO:Mn nanoparçacıklarının tavlama işlemi öncesinde ve sonrasında üç boyutlu yüzey görüntüleri AFM tekniği kullanılarak alınmıştır. AFM görüntüleri incelendiğinde, örneklerin bazı bölgelerinde farklı yükseklik ve büyüklüklerde yığılmaların olduğu görülmektedir. Yüzeyde belirlenen beyaz bölgeler atomların büyümeyi tercih ettiği yerleri göstermektedir. Bu sonuçlar literatür bulguları ile de uyumludur (Vethanathan ve ark., 2011).

Elde edilen tüm bulgular değerlendirildiğinde; bu tez çalışmasında Hidrotermal, Kimyasal İndirgeme ve Hidrosis yöntemleri ile nano boyutta katkısız ve değişik yüzdelerde katkı (Mn, Cu, Co) ZnO örnekler sentezlenmiş ve kullanılan analiz yöntemleri ile sentezlenmiş örneklerin yapısal (XRD, SEM, AFM), manyetik (EPR, VSM), ısıl (tavlama işlemleri) ve optiksel (UV-Vis, UV-Işınlama) özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen bulgulardan bir kısmı literatür ile uyum gösterirken, literatürde bulunmayan birçok yeni bulguya da bu tez çalışması ile ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçların, birçok yeni araştırmaya önderlik edeceğine inanılmaktadır. Aynı zamanda elde edilen bulguların, teknolojiye yer bulması da önemli bir başka hedefimizdir.

KAYNAKLAR

Abragam , A., Bleaney, B., Electron Paramagnetic Resonance of Transitionions, Oxford , Clarendon, **1970**.

Ahmed, F., Kumar, S., Arshi, N., Anwar, M. S., Koo, B. H., Lee, C. G., Doping Effects of Cu⁺² Ions on Structural and magnetic Properties of ZnO Nanoparticles, *Microelectronic Engineering*, 89, 129-132, **2012**.

Aneesh, P. M., Vanaja, K. A., Jayaraj, M. K., Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method, Optoelectronic Devices Laboratory, Cochin University of Science and Technology, Kochi-682 022, India, no. 6639, **2007**.

Antony, J., Chen, X. B., Morrison, J., Bergman, L., Qiang, Y., ZnO Nanoclusters: Synthesis and Photoluminescence, *Application Physics Letter.*, 87, 241917, **2005**.

Apaydın, F., Manyetik Rezonans, H.Ü. Mühendislik Fak. Ders Kitapları, no=3, Ankara, **1991**.

Atherton, N. M., Davies, M. J., Gilbert, B.C., Principles of Electron Spin Resonance, *Biomedical and Molecular Biology Education*, 23, 1, 48, **1993**.

Baolong, Y., Bingsuo, Z., Xiaochun, W., Guilan, Z., Guoqing, T., Wenju, C., Preparation of ZnO Nanometer Powder and Their ESR Properties, *Chinese Journal of Semiconductors*, 16, no. 7, 558-560, **1995**.

Behera, J. K., Synthesis and Characterization of Zno Nano-Particles, Master of Science in Physics , Department of Physics National Institute of Technology, India, **2004**.

Biçer, M., Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, **2008**.

Bieber, H., Versini, G., Barre, S., Loison, J.-L., Schmerber, G., Ulhaq-Bouillet, C., Colis, S., Dinia, A., Structural and Magnetic Study of Hard-Soft Systems with ZnO Barrier Grown by Pulsed Laser Deposition, *Microelectronics Journal*, 40, 246- 249, **2009**.

Budak, S., Yıldız, F., Özdemir, M., Aktaş, B., Electron Spin Resonance Studies on Single Crystalline Fe₃O₄ Films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258–259, 423–426, **2003**.

Can, M. M., Manyetik Nanoparçacıkların Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, **2005**.

Can, M. M., Co Katkılı ZnO Seyreltik Manyetik İnce Filmlerin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği, Doktor Tezi, **2011**.

Cannas, C., Gatteschi, D., Musinu, A., Piccaluga, G., Sangregorio, C., Structural and Magnetic Properties of Fe₂O₃ Nanoparticles Dispersed over a Silica Matrix, *Journal of Physical Chemistry*, 102, 7721-7726, **1998**.

Cao, G., Nanostructures & Nanomaterials, University of Washington, USA, **2005**.

Carrington, A., Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics, New York : Harper and Row, **1967**.

Chen, Y. F., Wang, R. M., Zhang, H. Z., Sun, X. C., Zhang, Z. C., Xing, Y. J., Yu, D. P., TEM Investigations on ZnO Nanobelts Synthesized via a Vapor Phase Growth, *Micron*, 35, 481–487, **2004**.

Chang, Y. Q., Wang, D. B., Luo, X. H., Xu, X. Y., Chen, H., Li, L., Chen, C. P., Wang, R. M., Xu, J., Yu, D. P., Synthesis, Optical, and Magnetic Properties of Diluted Magnetic Semiconductor Zn_{1-x}Mn_xO Nanowires via Vapor Phase Growth, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4020, **2003**.

Choi, K. S., Lichtenegger, H. C., Stucky, G. D., Electrochemical Synthesis of Nanostructured ZnO Films Utilizing Selfassembly of Surfactant Molecules at Solid-Liquid Interfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 12402–12403, **2002**.

Coey, J. M., Venkatesan, M., Fitzgerald, C. B., Donor Impurity Band Exchange in Dilute Ferromagnetic Oxides, *Nature Mater*, 4, no. 4, 173-179, **2005**.

Coşkun, M., Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Doktora Tezi, **2010**.

Cong, C. J., Liao, L., Liu, Q. Y., Li, J. C., Zhang, K. L., Effects of Temperature on the Ferromagnetism of Mn-Doped ZnO Nanoparticles and Mn-Related Raman Vibration, *Nanotechnology*, 17, 1520–1526, **2006**.

Cong, C. J., Hong, J. H., Liu, Q. Y., Liao, L., Zhang, K. L., Synthesis, Structure and Ferromagnetic Properties of Ni- Doped ZnO Nanoparticles, *Solid State Communications*, 138, 511-515, **2006**.

Dağaç, D. E., Poli(N-Vinil İmidazol) İnce Filmlerinde Radyasyonla Bakır Nanokümlerinin Oluşturulması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, **2012**.

Dakhloui, A., Jendoubi, M., Smiri, S. L., Kanaev, A., Jouini, N., Synthesis, Characterization and Optical Properties of ZnO Nanoparticles with Controlled Size and Morphology, *Journal of Crystal Growth*, 311, 3989-3996, **2009**.

Denkbas, E. B., Kılıçay, E., Birlikseven, C., Ozturk, E., Magnetic Chitosan Microspheres: Preparation and Characterization, *Reactive & Functional Polymers*, 50, 225–232, **2002**.

Drissi, L. B., Benyoussef, A., Saidi, E.H., Bousmina, M., Monte Carlo Simulation of Magnetic Phase Transitions in Mn-Doped ZnO, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 3001-3006, **2011**.

Duan, L., Zhao, X., Liu, J., Geng, W., Xie, H., Chen, S., Structural, Thermal and Magnetic Investigations of Heavily Mn-Doped ZnO Nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2374-2379, **2011**.

Djaja, N. F., Saleh, R., Composition Dependence of Structure and Magnetic Properties in Manganese Doped Nanocrystalline ZnO Particles Prepared by Co-Precipitation, *Materials Sciences and Applications*, 3, 245-252, **2012**.

Eaton, P., West, P., Atomic Force Microscopy, **2011**.

Elilarassi, R., Chandrasekaran, G., Synthesis, Structural and Magnetic Characterization of Ni-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor, *American Journal of Materials Science*, 46-50, **2012**.

Fan, Z., Lu, J. G., Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties, *Department of Electrical Engineering and Computer Science University of California, Irvine*, **2005**.

Fu, M., Li, Y., Wu, S., Lu, P., Liu J., Dong, F., Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu doped ZnO nanoparticle, *Applied Surface Science*, 258, 1587-1591, **2011**.

Gao, X. P., Wang, L. Z., Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 97, 4, **2005**.

Gençylmaz, O., Atay, F., Akyüz, İ., ZnO Yarıiletken Filmlerinin Optik, Elektrik ve Yüzey Özellikleri Üzerine Isıl Tavlama İşleminin Etkileri, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16-1, 56-60, **2012**.

Georgicu, P., Kolokotronis, K., Smitzis, J., Synthesis of ZnO Nanostructures by Hydrothermal Method, *Journal of Nano Research*, 6, 157-168, **2009**.

Gubin, S. P., Koksharov, Y. A., Khomutov, G. B., Yurkov, G. Y., Magnetic Nanoparticles: Preparation, Structure and Properties, *Russian Chemical Reviews*, 74, 489 - 520, **2005**.

Guimaraes, A. P. And Oliveira, I. S., Magnetism and Magnetic Resonance in Solids, *Wiley&Sons Incorporation Publication*, **1998**.

Gupta, A., Bhatti, H. S., Kumar, D., Vermaa, N. K., Tandonb, R. P., Nano and Bulk Crystals of ZnO: Synthesis and Characterization, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 1, no.1, 1 -9, **2006**.

Gür, E., Çinko Oksit Yarıiletkeninin Yapısal, Optik ve Elektriksel Karakterizasyon Teknikleriyle İncelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Erzurum, **2007**.

- Hadjipanayis, G.C., Nanophase Hard Magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 373-391, **1999**.
- Han, J., Mantas, P.Q. Senos, A. M. R., Effect of Al and Mn Doping on the Electrical Conductivity of ZnO, *Journal of European Ceramic Society*, 21, 1883-1886, **2001**.
- Hower, P. L., Gupta, T. K., A Barrier Model for ZnO Varistors, *Journal Application Physics*, 50, 4847–4855, **1979**.
- Hu, G., Gong. H., Unexpected Influence of Substrate Temperature on The Properties of P-Doped ZnO, *Acta Materialia*, 56, no.18, 5066-5070, **2008**.
- Hu, Y. and Chen, H. J., Preparation and Characterization of Nanocrystalline ZnO Particles from a Hydrothermal Process, *Journal Nanopartical Res*, 10, 401–407, **2008**.
- Hu, P., N, W. O., Hu, Q., Synthesis of 10 nm Ag Nanoparticle Polymer Composite Pastes for Low Temperature Production of High Conductivity Films, Centre for Industrial Photonics, Institute for Manufacturing, Department of Engineering, University of Cambridge, 257, no.3, 680-685, **2010**.
- Hutson, A.R., Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals, *Physics Review*, 108, no.2, 222-230, **1957**.
- Ikeya, M., New Applications of Electron Spin Resonance, *Osaka University, Japan*, **1993**.
- Ischenko, B. V., Polarz, S., Grote, D., Stavarache, V., Fink, K., Driess, M., Zinc Oxide Nanoparticles with Defect, *Advanced Functional Materials*, 15, 1945-1954, **2005**.
- Jayanthi, S, K., Chawla S., Synthesis of Mn Doped ZnO Nanoparticles with Biocompatible Capping, *Applied Surface Science*, 256, 2630–2635, **2010**.
- Jayakumar, O. D., Salunke, H. G., Kadam, R. M., Mohapatra, M., Yaswant, G., Kulshreshtha, S. K., Magnetism in Mn-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by A Co Precipitation Method, *Institute of Physics Publishing Nanotechnology*, 17, 1278–1285, **2006**.
- Jeon, B-S., Yoo, J. S., Lee, J. D., Electrophoretic Deposition of ZnO:Zn Phosphor for Field Emission Display Applications, *Journal Electrochemical Society*, 143, 3923–3927, **1996**.
- Jiang, Y., Wang, W., Jing, C., Cao, C., Chu, J., Sol-Gel Synthesis ,Structure and Magnetic Properties of Mn-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductors, *Material Science and Engineering*, 176, 1301-1306, **2011**.

Jing, C., Jiang, Y., Bai, W., Chu, J., Liu, A., Synthesis of Mn-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductors in the Presence of Ethyl Acetoacetate Under Solvothermal Conditions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 2395–2400, **2010**.

Jones, N., Ray, B., Ranjit, K. T., Manna, C., Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticle Suspensions on A Broad Spectrum of Microorganism, *FEMS Microbiology Letters*, no. 279, 1, **2007**.

Kaplan, M., Çelik, Ö., Budak, S., Co Katkılarının ZnO'in Mikroyapı ve İletkenlik Özelliklerine Etkileri, *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, Elazığ, Turkey, **2011**.

Kappers, L. A., Gilliam, O. R., Evans, S. M., Halliburton, L. E., Giles, N. C., EPR and Optical Study of Oxygen and Zinc Vacancies in Electron-Irradiated ZnO, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 266, 2953–2957, **2008**.

Karakaya, S., Gençyılmaz, O., Özbaş, Ö., In Katkılı Cds Filmlerinin Optik, Elektrik ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, *Baü Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt 14(2), 52-58, **2012**.

Karamdel, J., Dee, J. F., Majlis, B. Y., Effects of Annealing Conditions on the Surface Morphology and Crystallinity of Sputtered ZnO Nano Films, *Sains Malaysiana*, 40(3), 209–213, **2011**.

Kasai P. H., Electron Spin Resonance Studies of Donors and Acceptors in ZnO, *Physical Review*, 130, 989–995, **1963**.

Kasap, S.O., Principles of electronic materials and devices, third edition, McGraw-Hill. CD-rom, **2006**.

Kittel, Charles., Introduction to Solid State Physics, New York : Wiley, **1971**.

Kuzucu, A., Eriyik ve Buhar Tekniği ile Büyütülen Yüksek Kalite ZnO Kristallerinin Optiksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, **2007**.

Li, W-J., Shi, E-W., Zhong, W-Z., Yin, Z-W., Growth Mechanism and Growth Habit of Oxide Crystals, *Journal Crystal Growth*, 203, 186–196, **1999**.

Li, J. H., Shen, D. Z., Zhang, J. Y., Zhao, D. X., Li, B. S., Lu, Y. M., Liu, Y. C., Fan, X. V., Magnetism Origin of Mn-Doped ZnO Nanoclusters, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302, 118–121, **2006**.

Liang, W.Y. and Yoffe A.D., Transmission Spectra of ZnO Single Crystals, *Physics Review Letter*, 20, 59-62, **1968**.

Liu, P., Wanga, T., Poly(hydroethyl acrylate) Grafted from ZnO Nanoparticles via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Current Applied Physics*, 8, 66-70, **2008**.

Liu, H., Yang, J. I., Hua Z., Zhang, Y., Yang, L., Xiao, L., Xie, Z., The Structure and Magnetic Properties of Cu-Doped ZnO Prepared by Sol–Gel Method, *Applied Surface Science*, 256, 4162–4165, **2010**.

Ma, X., Wang, Z., The Uv and Blue Light Emission Properties of Mn Doped ZnO Nanocrystals, China, *Microelectric Engineering*, **2011**.

Maensiri, S., Laokul, P., Promarak, V., Synthesis and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO Powders by a Simple Method Using Zinc Acetate Dihydrate and Poly (Vinyl Pyrrolidone), *Journal Crystal Growth*, 289, 1, 102–106, **2006**.

Mattis, D.C., The Theory of Magnetism, Springer Verlag, **1981**.

Moballeggh, A., Shahverdi, H. R., Aghababazadeh, R., Mirhabibi, A. R., ZnO Nanoparticles Obtained by Mechanochemical Technique and the Optical Properties, *Surface Science*, 601, 2850–2854, **2007**.

Moontragoon, P., Pinitsoontorn, S., Thongbai, P., Mn-Doped ZnO Nanoparticles: Preparation, Characterization and Calculation of Electronic and Magnetic Properties, *Microelectronic Engineering*, 108, 158–162, **2013**.

Morris, W. G., Physical Properties of the Electrical Barriers in Varistors, *Journal Vacuum Science Technology*, 13, 926–931, **1976**.

Nakata, H., Morishima, H., *Physical Status Solidi*, 43(4), 417-423, **1977**.

Nohavica, D., Gladkov, P., ZnO Nanoparticles and Their Applications – New Achievments, **2010**.

Neuberger, T., Schopf, B., Superparamagnetic Nanoparticles for Biomedical Applications: Possibilities and Limitations of a New Drug Delivery System, *Journal and Magnetiam and Magnetic Materials*, **2005**.

Newbury, D. E., Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Newyork-Plenum, **1986**.

Nipane, D., Thakare, S.R., Khati N.T., ZnO Nanoparticle by Sol-Gel and its UV Application In Cosmetics Formulation, **2012**.

Nirmala, M., Smitha, P., Anukaliani, A., Optical and Electrical Properties of Undoped and (Mn, Co) Co-Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by DC Thermal Plasma Method, *Superlattices and Microstructures*, 50, 563–571, **2011**.

Nohavica, D., Gladkov, P., ZnO Nanoparticles and Their Appications – New Achievments, *Nanocon*, Olomouc, Czech Republic, Eu, **2010**.

Nozik, A.J., MICIC, O.I., “Colloidal Quantum Dots III-V Semiconductors”, *MRS Bull*, 23, 24-30, **1998**.

Olsvik, O., Popovic, T., Magnetic Separation Techniques in Diagnostic Microbiology, *Clinical microbiology*, **1994**.

Opel, M., Nielsen, K. W., Bauer, S., Goenenwein, S. T. B., Gross, R., Cezar, J. C., Schmeisser, D., Simon, J., Mader, W., Nanosized Superparamagnetic Precipitates in Cobalt-Doped ZnO, **2008**.

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoç, H., A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301, **2005**.

Özer, M. O., Şekil ve Boyut Kontrollü Çinko Oksit Tozunun Solvotermal Yöntemle Sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir, **2006**.

Pake, G. E., The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance, W.A. Benjamin, **1973**.

Pal, B., Giri, P. K., Room Temperature Ferromagnetism in Co-Doped ZnO Nanoparticles: Milling Time Dependence and Annealing Effect, India, *International Journal of Nanoscience*, 10, 1, 1-5 , **2011**.

Pashchanka, M., Hoffmann, R. C., Burghaus, O., Corzilius, B., Cherkashinin, G., Schneider, J. J., Polycrystalline ZnO and Mn-Doped ZnO Nanorod Arrays with Variable Dopant Content Via a Template Based Synthesis from Zn(II) and Mn(II) Schiff Base Type Single Source Molecular Precursors, *Solid State Sciences*, 13 , 224e231, **2011**.

Pearnton, S. J., Norton, D.P., Ip, K., Heo, Y. W., Steiner, T., Recent Progress in Processing and Properties of ZnO, *Program of Material Science*, 50, 3, 293–340, **2005**.

Pearnton, S. J., Norton, D. P., Heo, Y. W., Tien, L. C., Ivill, M. P., Li, Y., Kang, B. S., Ren, F., Kelly, J., Hebard, A. F., ZnO Spintronics and Nanowire Devices, *Journal of Electronic Materials*, 35, 5, **2006**.

Pereira, A.S., Ankiewicz, A.O., Gehlhoff, W., Hoffman, A., Pereira, S., Trindade, T., Grundmann, M., Carmo, M.C., Sobolev, N.A., Surface Modification of Co-Doped ZnO Nanocrystals and Its Effects on the Magnetic Properties, *Journal of Applied Physics*, 103, 07D140, **2008**.

Ping, C., Jian, M., Lirong, R., Lin, G., Fabrication and Magnetic Properties of Highly Oriented ZnO: Eu Films by Sol-Gel Process, *Journal of Rare Earths*, 24, 298, **2006**.

Poole, C. P., Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, NewYork: Interscience, **1967**.

Rani, S. P., Suri, P. K., Shishodia, R., Mehra, M., Synthesis of Nanocrystalline ZnO Powder via Sol-Gel Route for Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 1639-1645, **2008**.

Reddy, A. J., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Chakradhar, R. P. S., Shivakumara, C., Rao, J. L., Nagabhushana, B.M., Structural, Optical and EPR Studies on ZnO:Cu Nanopowders Prepared Via Low Temperature Solution Combustion Synthesis, India, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5349–5355, **2011**.

Roco, M. C., Nanoparticles and Nanotechnology Research, *Journal of Nanoparticle Research*, 1, 1- 6, **1999**.

Saito, S., Miyayama, M., Koumoto, K., Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics, *Journal American Ceramical Society*, no. 68, 40–43, **1985**.

Sagar, R. V., Buddhudu, S., Synthesis and Magnetic Behaviour of Mn:Zno Nanocrystalline Powders, *Spectrochimica Acta*, Part A, 75, 1218–1222, **2010**.

Santos, D. A. A., Macedo, M. A., Study of the Magnetic and Structural Properties of Mn-, Fe-, and co-Doped ZnO Powder, *Physica*, B 407 , 3229–3232, **2012**.

Sass, J., Nanotechnology's Invisible Threat Small Science, Big Consequences, *Nrdc Issue Paper*, **2007**.

Sawai, J., Quantitavi Evaluation of Antibacterial Activities of Metallic Oxide Powders (Zno, MgO) by Conductimetric Assay, Department of Applied Chemistry, Japan, Kanagawa Institute of Technology, *Journal of Microbiological Methods*, 54, no.2, 177-182, **2003**.

Schneider, J. J., Hoffman, R. C., Engstler, J., Dilfer, S., Klyszcz, A., Erdem, E., Jakes, P., Eichel, R., Zinc Oxide Derived from Single Source Precursor Chemistry Under Chimie Douce Conditions: Formation Pathway, Defect Chemistry and Possible Applications in Thin Film Printing, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**.

Scharmann, A, Past and Present of ESR in Radiation Applications, *Application Radiation Isotropy*., 47, 11-12, 1151-1153, **1996**.

Sood, K. A., Wang, Z. L., Polla, D. L., Dhar, N. K., Manzur, T., Anwar, A. F. M., ZnO Nanostructures for Optoelectronic Applications, **2011**.

Schutt, W., Gruther, C., Applications of Magnetic Targeting in Diagnosis and Therapy-Possibilities and Limitations, **1997**.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Principles of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, Part IV. Orlando, Florida, **1998**.

Song, C., Zeng, F., Geng, K. W., Wang, X. B., Shen, Y. X., Pan, F., 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, 25–30, **2007**.

Sood, A. K., Wang, Z. L., Polla, D. L., Dhar, N. K., Manzur, T., Anwar, A. F. M., ZnO Nanostructures for Optoelectronic Applications, *Optoelectronic Devices and Properties*, Intech, **2011**.

Suhaila, A. M., Salmana, S., Naouma, F. E., Thjeela, H. A., Al zaidi, Q. G., ZnO/Porous-Silicon Photovoltaic UV Detector, *Journal of Electron Devices*, 13, 900-909, **2012**.

Tam, K. H., Cheung, C. K., Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method, *Journal Physical Chemistry*, B110, 20865–20871, **2006**.

Thota, S., Dutta, T., Kumar, J., On the Sol–Gel Synthesis and Thermal, Structural and Magnetic Studies of Transition Metal (Ni, Co, Mn) Containing ZnO Powders, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 2473–2486, **2006**.

Tuyen, N. V., Canh, T. D., Long, N. N., Nghia, N. X., Trinh, B. N. Q., and Shen, Z., Synthesis of Undoped and M-Doped ZnO (M = Co, Mn) Nanopowder in Water Using Microwave Irradiation, *APCTP–ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (AMSN08)*, Vietnam National University, **2009**.

Vethanathan, S. J. K., Brightson, M., Sundar, S. M., Perumal, S., Synthesis Of Mn Doped ZnO Nanocrystals By Solvothermal Route and its Characterization, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 872–875, **2011**.

Viswanatha, R., Naveh, D., Chelikowsy, J. R., Kronik, L., Sarma, D. D., Magnetic Properties of Fe/Cu Doped ZnO Nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, **2012**.

Wu, H. Z., Qiu, D. J., Cai, Y. J., Xu, X. L., Chen, N. B., Optical Studies of ZnO Quantum Dots Grown on Si(0 0 1), *Journal Crystal Growth*, 245, 50–55, **2002**.

Weil, J. A., Bolton, J. R., Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, Hoboken, N. J., Wiley-Interscience, **2007**.

Xu, Q., Zhou, S., Schmidt, H., Magnetic Properties of ZnO Nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 665–667, **2009**.

Xuan, L., Applications for Nanomaterials in Critical, Urbana-Champaign, **2010**.

Yang, L. L., Synthesis and Characterization of ZnO Nanostructures, Physical Electronic Division Department of Science and Technology, Linköping University, SE-601 74 Norrköping, Sweden, **2010**.

Zhang L., Ding Y., Povey, M., York, D., ZnO Nanofuilds – A Potential Antibacterial Agent, *Progress in Natural Science*, 18, 939-944, **2008**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Cangül Aktürk

Doğum yeri: Almanya

Medeni Hali: Bekar

E-posta: cnglkrk@gmail.com

Adres: Tepebaşı Mah. Demirköy Sok. No: 51/5 Keçiören-ANKARA

Eğitim

Lise: İncirli Lisesi (2002 - 2005)

Lisans: Gazi Üniversitesi (2005 - 2009)

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği (2010 - 2013)

Yabancı Dili ve Düzeyi

İngilizce

İş Deneyimi

Deneyim Alanı

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Poster Sunumu

Sentezlenen Katkısız ve Mn^{+2} Katkılı ZnO Nano Sistemlerinin Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi İle İncelenmesi, 8.Nanoscience and Nanotechnology Congress Poster Sunumu, 25-29 Haziran 2012, Ankara.