ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Gökmen BULUN

3d-GEÇİŞ METALİ Ni KATKILI $Zn_{1-x}Ni_xO$ VE 4f-LÂNTANİT Gd KATKILI $Zn_{1-x}Gd_xO$ BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3d-GEÇİŞ METALİ Ni KATKILI $Zn_{1-x}Ni_xO$ VE 4f-LANTANİT Gd KATKILI $Zn_{1-x}Gd_xO$ BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Gökmen BULUN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 26/02/2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

…….....	……..	……..
Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ	Yrd.Doç.Dr. Ahmet EKİCİBİL	Doç. Dr. Mustafa TOPAKSU
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE
	İKİNCİ DANIŞMAN	
..…….....	..……..	
Yrd.Doç. Dr. M.Zeki KURT	Yrd.Doç. Dr. Faruk KARADAĞ	
ÜYE	ÜYE	

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2005D16

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

3d-GEÇİŞ METALİ Ni KATKILI $Zn_{1-x}Ni_xO$ VE 4f-LÂNTANİT Gd KATKILI $Zn_{1-x}Gd_xO$ BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Gökmen BULUN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
Yıl: 2010**, Sayfa:**177
Jüri: Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
Doç. Dr. Mustafa TOPAKSU
Yrd. Doç. Dr. M. Zeki KURT
Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
Yrd. Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL (İkinci Danışman)

Bu çalışmada, katıhal tepkime yöntemi kullanılarak $Zn_{1-x}M_xO$ biçiminde bileşikler oluşturulmak amacıyla M yerine Gd ve Ni elementleri kullanıldı. Bileşikler oluşturulduktan sonra yapısal ve manyetik özellikleri araştırıldı. ZnO ve katkılı ZnO bileşiklerinin mikro yapıları ve fiziksel özellikleri ile katı formdaki malzemelerin manyetik, yapısal özellikleri ve faz dönüşümleri gözden geçirildi. Katkılama ile meydana gelen yapısal değişiklikler Diferansiyel Termal Analiz (DTA), TGA, X-ışınları kırınım desenleri (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), EDX, ve oluşan manyetik değişiklikler ise VSM ile M-T ve M-H ölçümleri yapılarak incelendi. Yapısal analizler $Zn_{1-x}Ni_xO$'nun mükemmel bir biçimde oluştuğunu manyetik ölçümlerin ise Ni konsantrasyonu arttıkça antiferromanyetik yapıya kaydığını ortaya koydu. $Zn_{1-x}Gd_xO$ yapısı ise iyi oluşmamaktadır.

Anahtar Kelimeler: ZnO, $Zn_{1-x}Ni_xO$, $Zn_{1-x}Gd_xO$, XRD, EDX, SEM, DTA, TGA, M-T, M-H.

ABSTRACT

PhD THESIS

3d TRANSITION METALS Ni AND LANTANIT Gd SUBSTITUTED $Zn_{1-x}O_x$ COMPOUNDS OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES

Gökmen BULUN

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Prof.Dr. Kerim KIYMAÇ
Year: 2010, **Pages:**177
Jury: Prof.Dr. Kerim KIYMAÇ
Assoc. Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU
Assist. Prof. Dr. M. Zeki KURT
Assist. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ
Assist. Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL (Co-advisor)

In this study, in order to create compounds in the form of $Zn_{1-x}M_xO$, Gd and Ni were used for M by using solid state reaction method. Once the compounds were prepared, their structural and magnetic properties were investigated in detail. For this reason, in the first part of this work; the microstructural and physical properties of ZnO and doped ZnO compounds have been summarized. Some theories of magnetism, structural properties of condensed materials and their phase transformations are reviewed. Structural changes due to the thermal process and doping were investigated via Differantial Thermal Analysis (DTA), X-ray difraction pattern (XRD), scanned electron microscope (SEM) and EDX, and on the other hand changes occuring in the magnetic properties are investigated by M-T and M-H measurements by using VSM magnetometer.

Key Words: ZnO, $Zn_{1-x}Ni_xO$, $Zn_{1-x}Gd_xO$, XRD, EDX, SEM,DTA,TGA, M-T, M-H.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım süresince danışmalığımı yapan doktora tez çalışmalarım kapsamında beni yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek bilimsel katkılarının yanı sıra engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeme de katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr**.** Kerim KIYMAÇ'a, en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yine çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve her türlü desteği ve yardımı büyük bir öz veri ile bana sunan, günün yirmi dört saati çalışmalarımı takip eden ve hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Ahmet EKİCİBİL'e teşekkür ederim. Eğer Yrd. Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL'in teşviki ve moral desteği olamasaydı tezin gerçekleşmesi oldukça zor olurdu. Ayrıca, doktora tez çalışmalarım sırasında her zaman bana destek ve yardımcı olan grup arkadaşlarım; Selda KILIÇ ÇETİN, Sultan DEMİRDİŞ, Gönül AKÇA, Ali Osman AYAŞ ve Mustafa AKYOL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresinde her zaman bana destek olan eşim F.Kumru BULUN'a, anne-babama, kardeşim Gökçen ve eşi Yılmaz'a, ailemin neşesi oğullarım Olgun ve Kutay BULUN'a teşekkür ederim. Ayrıca moral desteğinden dolayı H. İbrahim AYKAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ……I
ABSTRACT……II
TEŞEKKÜR……III
İÇİNDEKİLER……...IV
TABLOLAR DİZİNİ……..….VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ……IX
SİMGELER VE KISALTMALAR…….XIV
1. GİRİŞ…….1
1.1. Kristallere İlişkin Temel Bilgiler…….1
1.2. İlkel Örgü Hücresi……...2
1.3. Kristal Düzlemleri İçin İndis Sistemleri……..3
1.4. Birim Hücre Başına Düşen Tanecik Sayısı ve Doluluk Oranı……6
1.5. Basit Kristal Yapılar……7
1.5.1 Sodyum klorür yapısı…….7
1.5.2 Sezyum Klorür Yapısı……8
1.5.3 Elmas Yapısı……..8
1.5.4 Kübik Çinko Sülfit Yapısı……..9
1.5.5 Hekzagonal (Sıkı Paket) Yapı……..10
1.6 Kristallerin Elektriksel Özellikleri…….11
1.6.1 Serbest Elektron Gazı Kuramı…….11
1.6.2 Fermi Enerjisi ve Fermi Sıcaklığı……13
1.7 Kristallerin Optik Özellikleri…….13
1.8 Kristallerin Termodinamik Özellikleri……..14
1.8.1 Debye Isınma Isısı Denklemi……..15
1.9 Geçiş Metalleri ve Genel Özellikleri…….17
1.9.1 3B Grubu Metaller……..21
1.9.1.1 Lântanitler……21
1.10 Yarı İletkenler…….24
1.10.1 Katılarda Bant Oluşumu……...25

1.10.2 Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler……...27
1.10.3 Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler……...27
1.10.4 Bileşik Yarıiletken ZnO……30
1.10.5 Çinko Oksit Bileşiğinin Özellikleri …….……31
1.10.6 ZnO' nun Kristal yapısı……..……...33
1.10.6.1 Kaya Tuzu Yapısı……...35
1.10.6.2. Sfelarit yapısı (Zn-Blend) ……36
1.10.6.3 Wurtzit yapısı……37
1.10.6.4 Örgü Parametreleri ……39
1.10.7 ZnO' nun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri……...39
1.10.7.1 Renk……...39
1.10.7.2 Ergime sıcaklığı ve buhar basıncı……...39
1.10.7.3 Eriyebilirlik……40
1.10.7.4 Elektronik yapısı ve elektriksel iletkenlik……..40
1.11 Manyetizma……40
1.11.1 Diyamanyetizma……40
1.11.2 Paramanyetizma……42
1.11.3 Ferromanyetizma……...45
1.11.4 Antiferromanyetizma……47
1.11.5 Ferrimanyetizma……49
1.11.6 Doyum mıknatıslanması……50
1.11.7 Manyetik bölgeler……..51
1.11.8 Manyetik Döngü (Histerisis)……51
1.11.9 Zorlayıcı alan (Coercivity)……53
1.11.10 Parçacıklar arası değiş-tokuş etkileşimleri……54
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……..55
3.MATERYAL VE METOD……..91
3.1 Katı Hal Tepkime Yöntemi……....91
3.2 Örneklerin Hazırlanması……92
3.2.1 $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinin Hazırlanması……92
3.2.2 $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinin Hazırlanması……93

3.2.3 Toz Karışımının Kalsinasyonu……93
3.2.4 Tabletlerin Sinterlenmesi……94
3.3 X-Isınları Kırınımı…….....94
3.3.1 X-Isını Kırınım Yöntemi (XRD)…….95
3.3.2 Kristalin Bileşiklerin Tanınması……..96
3.3.3 Kırınım Desenlerinin Yorumu……97
3.4 Termal Analiz…….…..98
3.4.1 Termal Analiz Yöntemleri…….……....98
3.4.2 Termogravimetri (TG)……..…..99
3.4.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)……...102
3.5 Taramalı Elektron Mikroskopisi……..105
3.5.1 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)……105
3.6 Magnetizasyon Ölçümleri…….....108
4. BULGULAR VE TARTIŞMA...……109
4.1 TGA Analizleri……..111
4.2 DTA Analizleri……..118
4.3 SEM Analizler……...122
4.3.1 $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinde SEM analizleri……..123
4.3.2 $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinde EDX Analizleri……133
4.3.3 $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinde SEM analizleri…….135
4.3.4 $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinde EDX Analizleri ……...145
4.4 XRD Analizi Sonuçları……147
4.4.1 $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinin XRD Analizi……..147
4.4.2 $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinin XRD Analizi…….157
4.5 $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinin Manyetik Analiz Sonuçları……..161
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER……169
5.1. Sonuçlar……...…….169
5.2. Öneriler…….172
KAYNAKLAR……...173
ÖZGEÇMİŞ……177

TABLOLAR DİZİNİ **SAYFA**

Tablo 1.1. Doğada sodyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller ……...8
Tablo 1.2. Doğada sezyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller…….....8
Tablo 1.3. Kübik çinko sülfit yapısında bulunan bazı kristaller ……...9
Tablo 1.4. Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları ……..…….……..20
Tablo 1.5. Lântanitler ve elektron dağılımları ……..……..…23
Tablo 1.6. Lântanit iyonlarının elektron dağılımları ……...……...24
Tablo 1.7. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri …...30
Tablo 2.1. x=0.125 için iki farklı moleküle katkılanmış geçiş elementi katkılarının geçiş metali çifti başına eV cinsinden (E_{AFM}-E_{FM}) farkı. Düzgün dağılımlar için değerler parantez içinde verilmiştir……..…….55
Tablo 2.2. RBS ve SQUID kullanılarak elde edilen sonuçlar……..…….63
Tablo 3.1. $Zn_{1-x}Gd_xO$ için Başlangıç kompozisyonunu oluşturan bileşikler ve kullanılan miktarlar...……...92
Tablo 3.2. $Zn_{1-x}Ni_xO$ için başlangıç kompozisyonunu oluşturan bileşikler ve kullanılan miktarlar……..93
Tablo 3.3. Termal analiz yöntemleri……...99
Tablo 4.1. Ni, Zn ve O'ya ait element ve atomik yüzdeler……...135
Tablo 4.2. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmış parçacık boyutları…..155
Tablo 4.3. $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerine ait örgü parametrelerinin değerleri……155

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Kristalin birim vektörleri ve bu vektörlerin arasındaki açı ……..2
Şekil 1.2. Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri…..3
Şekil 1.3. Kübik kristalde bazı düzlemlerin indisleri ……..5
Şekil 1.4. NaCl yapısı……..……7
Şekil 1.5. Çinko Sülfit Yapı……..9
Şekil 1.6. Hekzagonal sıkı paket yapısı. Bu yapıdaki atom pozisyonları Bravais uzay örgüsü ile uyuşmaz**.** ……...…….…….10
Şekil 1.7. Hekzagonal sıkı paket yapı…….11
Şekil 1.8. Kristallerin Einstein ve Debye denklemlerinden bulunan ısınma ısılarının deneysel sonuçlarla kıyaslanması. Debye denkleminden bulunan değerler deneysel verilerle çakışmaktadır. Burada Debye sıcaklığı denilen θ her kristal için karakteristiktir ……..15
Şekil 1.9. Enerji bantlarının oluşumu (a) Serbest atomlara ait enerji düzeyleri (b) Katı haldeki atomların birbirine yaklaşmaları sonucu oluşturduğu bantlar (c) Katı haldeki atomların iç içe girerek oluşturduğu bantlar……26
Şekil 1.10. Atomlar arası uzaklığın değişmesine bağlı olarak enerji bantlarının oluşması……27
Şekil 1.11. **(a)** n-tipi yarıiletken elektron alışverişi ve bant yapısı **(b)** p-tipi yarıiletkende elektron alışverişi ve bant yapısı ……28
Şekil 1.12. Çinko oksit bileşiğinin yapısı……...32
Şekil 1.13. ZnO'nun Kristal Yapısı……34
Şekil 1.14. ZnO birim hücresinin a) Wurtzite görünüşü b) Kaya tuzu görünüşü…...35
Şekil 1.15. NaCl yapısı……36
Şekil 1.16. Zinc Blend(Zn-Blend) yapı……..37
Şekil 1.17. Würtzite kristal yapı…….38
Şekil 1.18. Diamanyetik malzemenin atomları…….…..41
Şekil 1.19. Diamanyetik bir malzemenin M-H grafiği……...……41

Şekil 1.20. Paramanyetik bir malzemenin dış alan yokkenkirastgele olan manyetik düzenlenimi..……42
Şekil 1.21. Dış manyetik alan altında Paramanyetik bir malzemenin alabileceği en düzenli hal……..…….…….43
Şekil 1.22. Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği……..43
Şekil 1.23. Geçiş sıcaklığı T_c'nin altındaki ferromanyetik bir malzemenin en düzenli manyetik dizilişi …….…..45
Şekil 1.24. Dış manyetik alan altında ferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi……..…..…46
Şekil 1.25. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği……46
Şekil 1.26. Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi……..…47
Şekil 1.27. Kuvvetli bir dış manyetik alan altında Antiferromanyetik bir malzemenin düzenlenimi……...48
Şekil 1.28. Antiferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği……..48
Şekil 1.29. Ferrimanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi…….……49
Şekil 1.30. Dış manyetik alan altında ferrimanyetik bir malzemenin düzenlenimi……...49
Şekil 1.31. Ferrimanyetik bir malzemenin M-H grafiği……50
Şekil 1.32. Doyum mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi……...51
Şekil 1.33. Bir malzemedeki manyetik bölgeler…….52
Şekil 1.34. Manyetik histerisis eğrisi…….....52
Şekil 2.1. Düzgün dağılımlı $Zn_{0.75}Cr_{0.25}Te$ için hesaplanan enerji ……56
Şekil 2.2. Co katkılandırılmış ZnO için EDAX grafiği……..58
Şekil 2.3. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ için 450 ºC'de XRD ölçümleri ……59
Şekil 2.4. Ölçülen manyetik momente karşı XRD ölçümlerine göreayanarak tahmin edilen manyetik moment ……..60
Şekil 2.5. (a) 823 K'de tavlanan $5x10^{15}cm^{-2}$ Tb^+ akısı altında RBS/C (b) tavlama sıcaklığına karşılık χ_{min} …….…..62
Şekil 2.6. Tb derinliği için RBS verileri ……...…….…64
Şekil 2.7. Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopu görüntüsü ……...…..65

Şekil 2.8. (a) Tavlanma sıcaklığına karşı manyetik moment ölçümleri (b) Histerisis (döngü) ilmeği ……..66
Şekil 2.9. Değişik tekniklerle hazırlanan Co katkılandırılmış ZnO için XLD grafiği.....68
Şekil 2.10. Gd ve Co püskürtülmüş ZnO için XLD spekturmu…….....69
Şekil 2.11. (a) Gd katkılandırılmış ZnO film için absorpsiyon ve XMCD spektrumu (b) Co katkılandırılmış ZnO film için absorpsiyon, XMCD spektrumu histerisis eğrisi …….....70
Şekil 2.12. Çeşitli x değerleri için Co bileşiklerinin manyetik duygunluk fonksiyonu χ^{-1}nin sıcaklığa bağlılığı ……...…71
Şekil 2.13. Konsantrasyona karşılık manyetik moment ……..…73
Şekil 2.14. AC duygunluğun, $\chi_{ac'}$ ve $\chi_{ac''}$, sıcaklıkla değişimi ……74
Şekil 2.15. Paramagnetik $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ örneğinin MCD spektrumu ……...77
Şekil 2.16. ZnO:Co (%15 katkılı) film örneğinin MCD spektrumu ……78
Şekil 2.17. (a) Paramagnetik MCD spektrumu (b) ferromagnetik ZnO:Co örneğinin ferromagnetik MCD spektrum …….79
Şekil 2.18. Paramagnetik $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ filmin MCD spektrumu ……...79
Şekil 2.19. (a) Ferromagnetik ZnO:Ni filmin MCD spektrumu (b) MCD şiddetini magnetik alanla değişimi ……....80
Şekil 2.20. Katı hal tepkime yöntemi ile elde edilen $Zn_{1-x}Mn_xO$'in x-ışını difraksiyonu grafiği ……..83
Şekil 2.21. Sol-gel yöntemi ile elde edilen $Zn_{1-x}Mn_xO$'in x-ışını difraksiyonu grafiği……84
Şekil 2.22. $Zn_{0.90}Mn_{0.10}O$ örneğinin elektron mikroskopu görüntüsü ……..…...85
Şekil 2.23. Katı hal yöntemi ile elde edilen örneğin sıcaklığa karşı magnetizasyon eğrisi ……..…85
Şekil 2.24. Sol gel yöntemiyle elde edilen bileşiklerin magnetizasyon eğrisi ……...86
Şekil 2.25. Wurzite yapıdaki a ve c lattice katsayıları.……88
Şekil 2.26. Sol taraf H=100 Oe alanda, sırasıyla 1170 K ve 1370 K de sinterlenmiş A ve B örneklerinin, sıcaklığa karşı magnetizasyon ölçümlerini göstermektedir. …….....89

Şekil 2.27. Örnek A ve örnek B'nin XRD ve XAS sonuçları. ……..…..90
Şekil 3.1. X Işını Toz Difraktometresinin bileşenleri ……96
Şekil 3.2. Termik terazi diyagramı ……..100
Şekil 3.3. DTA eğrisi ……...103
Şekil 3.4. Termal analiz ünitesi ……...104
Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı ……....108
Şekil 4.1. a-f $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerine ait 10 C/dk ısıtma hızında alınan TGA eğrileri.……115
Şekil 4.2. a-f $Zn_{1-x}Gd_xO$ bileşiklerine ait 10 C/dk ısıtma hızında alınan TGA eğrileri.……..…118
Şekil 4.3. a-f $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerine ait 10 C/dk ısıtma hızında alınan DTA eğrileri.……122
Şekil 4.4. Katkısız ZnO'ya ait SEM fotoğrafı……..123
Şekil 4.5. a-c $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……...125
Şekil 4.6. a-c $Zn_{0,70}Ni_{0,30}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……..127
Şekil 4.7. a-c $Zn_{0,65}Ni_{0,35}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……...…128
Şekil 4.8. a-c $Zn_{0,60}Ni_{0,40}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……..130
Şekil 4.9. a-c $Zn_{0,55}Ni_{0,45}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……...…131
Şekil 4.10. a-c $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……...…..133
Şekil 4.11. $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiğinde (a) en düşük (x=0.25) ve (b) en yüksek (x=0.50) katkı miktarı için EDX spektrumu……..134
Şekil 4.12. a-c $Zn_{0,75}Gd_{0,25}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……137
Şekil 4.13. a-c $Zn_{0,70}Gd_{0,30}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……..…139
Şekil 4.14. a-c $Zn_{0,65}Gd_{0,35}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……..…140
Şekil 4.15. a-c $Zn_{0,60}Gd_{0,40}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……..…142
Şekil 4.16. a-c $Zn_{0,55}Gd_{0,45}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……143
Şekil 4.17. a-c $Zn_{0,50}Gd_{0,50}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.……..……145
Şekil 4.18. $Zn_{1-x}Gd_xO$ bileşiğinde (a) en düşük (x=0.25) ve (b) en yüksek (x=0.50) katkı miktarı için EDX spektrumu……..146
Şekil 4.19. Katkısız ZnO'ya ait XRD grafiği……...147
Şekil 4.20. a-f $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinin XRD desenleri……...151

Şekil 4.21. Katkı miktarı ile parçacık boyutlarının değişimi……154
Şekil 4.22. İç içe geçmiş iki adet hekzagonal yapı……...156
Şekil 4.23. a-f $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinin XRD desenleri……..161
Şekil 4.24. $Zn_{1-x}Ni_xO$ yapısına ait A1, B1, C1 örnekleri için (x=0.25, 0.35 ve 0.50) M-T grafikleri…….…….....164
Şekil 4.25. A1, B1, C1 örneklerine ait histeresiz eğrileri…….166
Şekil 4.26. x=0.25,0.35 ve 0.50 katkı miktarları için gözlenen kalıcı mıknatıslanma…….167
Şekil 4.27. x=0.25,0.35 ve 0.50 için manyetizasyonun doyum değerleri…...…….167
Şekil 5.1. A1, B1 ve C1 örneklerine ait histeresiz eğrileri……...171
Şekil 5.2. A1, B1 ve C1 örneklerine M-T eğrileri……171

SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	: angström
$\vec{a}$	: ivme
AFM	: antiferromanyetik
°C	: Santigrat derece
C	: Curie sabiti
CN	: koordinasyon sayısı
CRT	: katot ışınları tüpü
CVD	: kimyasal buhar çökeltme
C_v	: Isınma ısısı
dak	: Dakika
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DMF	: dimethylformamid
DMS	: Seyreltilmiş manyetik yarı iletken
$\mathbf{E}$	: elektrik alanı
e	: elektronun yükü
ε_f	: Fermi enerjisi
EDX	: Energy Dispersive X-Ray (Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi)
EGA	: Evolved Gas Analyser (Gelişmş Gaz Analiz Aleti)
EPR	: electron paramagnetic resonance
EXAFS	: extended x-ray absorption fine structure
eV	: Elektron volt
FC	: Field cooled
FM	: ferromanyetik
FTIR	: fourier transform infrared
f_D	: Debye frekansı
gr	: Gram
hkl	: Miller indisleri
H	: Dış manyetik alan

HRTEM	: high-resolution transmission electron microrcope
ICPMS	: inductively coupled plasma-mas spectroscopy
IR	: Infrared
$\vec{j}$	: akım yoğunluğu
K	: Kelvin
k_b	: Boltzman sabiti
LD	: lazer diyot
LED	: ışık yayan diyot
LMTO	: Linear Muffin Tin Orbitals
LSDA	: Local Spin Density Approximation
lt	: Litre
m	: kütle
mmHg	: Milimetre-cıva
M	: Mıknatıslanma
MAS-NMR	: magic angle spinning nuclear magnetic rezonance
PLD	: puls lazer çökeltme
PXRD	: powder X-ray difraction(Toz x-ışını difraksiyonu)
PL	: fotolüminesans
RBS/C	: Rutherford backscattering/channelling
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
SQUID	: superconducting quantum interference device
T	:Mutlak sıcaklık
T_c	: Curie sıcaklığı
T_f	: Fermi sıcaklığı
τ	: relaksasyon zamanı
T_N	: Neel sıcaklığı
TEM	: transmission electron microrcope
TM	: transition metals (Geçiş metalleri)
TG	: Termalgravimetri
UV	:Ultraviyole

$\vec{v}$	: hız
VIS	: Görünür bölge
XAS	: x-ray absorption spectroscopy (x-ışını absorpsiyon spektroskopisi)
XLD	: X- ışını lineer dikrohizm
XRD	: x-ray difraksiyonu
ZFC	: Zero field cooled
σ	: öz iletkenlik
ρ	: öz direnç
Θ_D	: Debye sıcaklığı
χ	: Manyetik duygunluk

1. GİRİŞ

1.1 Kristallere İlişkin Temel Bilgiler

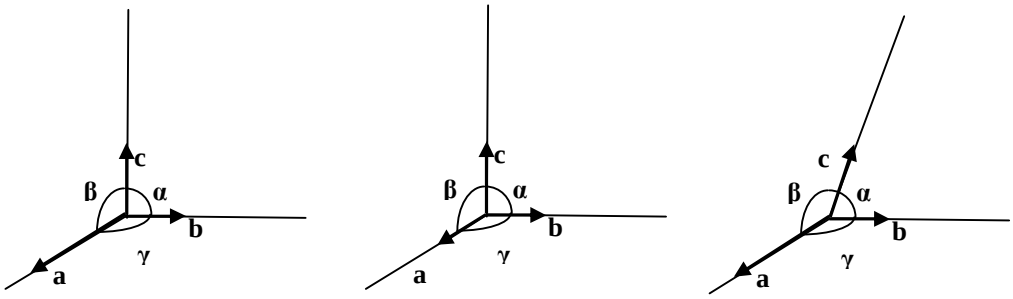
Hacimleri, sıcaklık ve basınçla ihmal edilecek kadar az değişen sert maddelere genel olarak katı maddeler denir. Atom ya da molekülleri belli bir düzene göre istiflenmemiş maddeler amorf katılardır. Örnek olarak cam ve plastik verilebilir. Atom, iyon ya da molekülleri belli bir düzene göre istiflenmiş maddelere kristal yapıdaki maddeler denir.

Çeşitli mineraller yanında, zümrüt, yakut ve elmas gibi mücevher niteliğindeki kristallerin güzelliği insanları cezp ederek incelemeye yöneltmiştir. Sarıkaya'nın belirttiğine göre (1997), Niels Stensen 1669 yılında her kuvars kristalinde aynı yüzeylerin olduğunu ve bu yüzeyler arasındaki açıların kristalin büyüklüğünden bağımsız kaldığını tespit etmiştir. Bir maddenin kristallerinde hep aynı türden yüzeylerin bulunması ve bu yüzeyler arasındaki açıların sabit kalması, sırasıyla, birinci ve ikinci kristalografi yasası olarak bilinmektedir.

İdeal bir kristal özdeş yapı taşlarının uzayda sonsuza kadar düzenli bir şekilde dizilişi ile oluşturulur. Basit kristallerde en küçük yapısal birim tek atomlardır. Ancak, en küçük yapısal birim birkaç atom ya da molekül de olabilir. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atom ya da atomlar grubuna baz denir. Bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur. Kristal, Yunancada saydam buz anlamına gelmektedir.

Ardı ardına gelen eşdeğer örgü noktaları arasındaki uzaklıklara eşit olan **a, b, c** vektörlerine kristalin *birim vektörleri* denir. Kristal içindeki herhangi bir örgü noktası; n_1, n_2, n_3 birer tam sayı olmak üzere $\mathbf{T}= n_1 \mathbf{a}+ n_2 \mathbf{b}+n_3 \mathbf{c}$ vektörü ile gösterilir.

Şekil 1.1'de gösterildiği gibi **a** ile **b**, **b** ile **c**, **c** ile **a** arasındaki açılar sırası ile γ, α ve β ile gösterilir. Birim vektörlerin boyları birbirinden farklı olabildiği gibi birbirine eşitte olabilir. Benzer şekilde birim vektörlerin işaretlenme yönünden bağımsız olan γ, α ve β açıları da birbirinden farklı olabilir.



Şekil 1.1. Kristalin birim vektörleri ve bu vektörlerin arasındaki açı (Sarıkaya 1997)

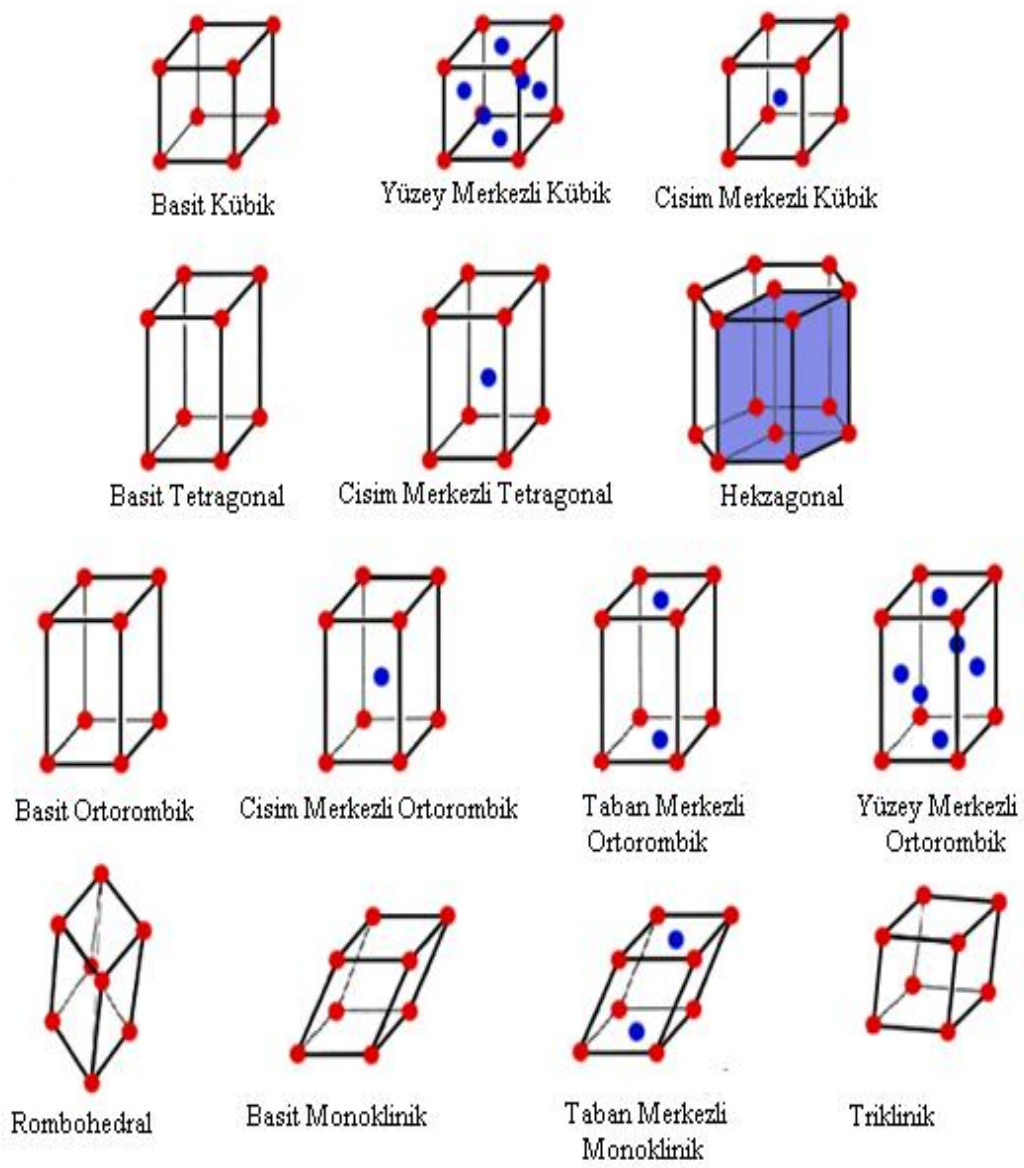
1.2 İlkel Örgü Hücresi

Kristal içinde, köşelerindeki örgü noktalarında birer tanecik bulunan en küçük parçaya veya başka bir şekilde tanımlamak gerekirse **a, b, c** ilkel eksenleriyle tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücre kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. Ayrıca minimum hacimli hücredir.

İlkel hücrede her zaman bir örgü noktası vardır. Paralelkenar prizma şeklindeki ilkel hücrenin sekiz köşesinde de birer örgü noktası var ise her bir örgü noktası sekiz ilkel hücre tarafından paylaşılacağından hücredeki toplam örgü nokta sayısı bir olacaktır, başka bir deyişle, hücre başına bir örgü noktası düşecektir.

Kristalin tüm özelliklerini gösteren en küçük parçasına **birim hücre** adı verilir. Bazı kristallerde ilkel hücre ile aynı olabilen birim hücre, bazı kristallerde birkaç ilkel hücreden oluşabilmektedir.

İki boyutlu uzayda 5 türlü istifleme olası olduğu halde, Fransız fizikçi Auguste Bravais 1848 yılında üç boyutlu uzayda 14 türlü istiflenmenin (örgü türü) olabileceğini göstermiştir (Sarıkaya, 1997). Bu istiflenmelerle oluşan kristallerin Şekil 1.2'de görülen birim hücrelerine Bravais hücreleri denir. Bu hücrelerin birbirine benzeyenlerin gruplandırılmasıyla 7 kristal sistemi ortaya çıkmıştır. Bu kristal sistemlerinin adları sırasıyla, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hekzagonal şeklindedir. Örgü noktalarının sayısı ve konumuna bağlı olarak maddeler basit, iç merkezli, taban merkezli, yüzey merkezli ve rombohedral örgü tipleri içinden birinde kristalleşmektedir.



Şekil1.2. Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri (Sarıkaya 1997).

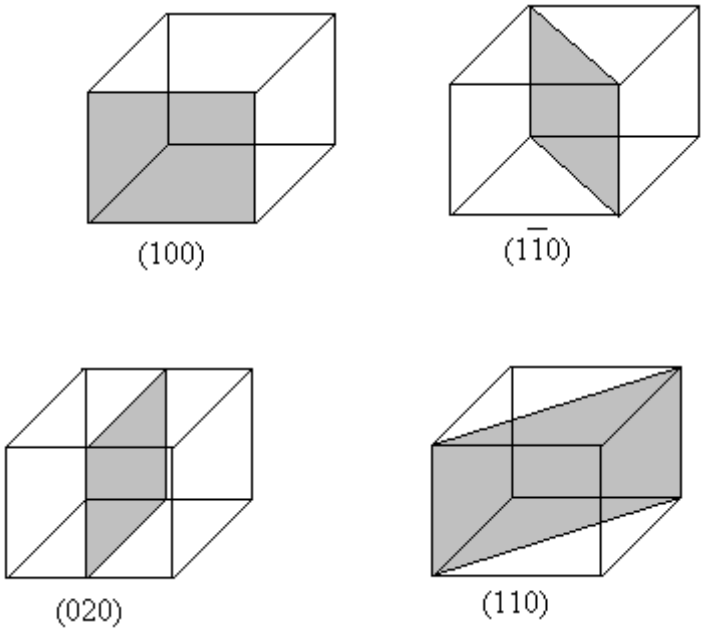
1.3 Kristal Düzlemleri için İndis Sistemleri

Kristal birim vektörleri uzatıldığında kristal eksenleri ortaya çıkmaktadır. Kristal düzlemlerinin bazıları bu kristal eksenlerinden birini, bazıları ikisini ve bazıları da üçünü birden kesmektedir. Sarıkaya (1997) den öğrenildiği üzere, Haüy,

eksenleri kesme konlarını m,n,p şeklinde vererek kristal düzlemlerini tanımlamıştır. Düzleme bağlı olarak m,n,p sayıları artı ya da eksi birer tam sayı olabileceği gibi sonsuzda olabilmektedir. İngiliz mineralog William Hallowes Miller tarafından m, n, p sayılarının tersleri alındı ve terslerinin paydaları eşitlenecek şekilde bu kesirler genişletildi. Kesirlerin paydaları eşitlendikten sonra paylarda ortaya çıkan sayılar h, k, l sayıları olarak tanımlandı. Kristal düzlemlerinin belirtilmesinde bugün kullandığımız Miller indisleri hkl şeklinde tanımlanmıştır.

Örneğin, birim vektörleri **a, b** ve **c** olan kristal eksenlerini (1/2)**a**, (2/3)**b** ve (1/4)**c** uzaklıklarda kesen düzlemin Haüy indisleri 1/2, 2/3 ve 1/4 tür. Terslerini alırsak; 2/1, 3/2, 4/1 elde edilir. Paydalar eşitlenecek şekilde kesirler genişletilirse 4/2, 3/2, 8/2 elde edilir. Buradan hkl sayıları (Miller indisleri) 438 olarak tespit edilir. Eğer bir düzlem kristal eksenlerinden birini sonsuzda kesiyor ise $1/\infty = 0$ olur. Kesim noktalarından biri eksi ise yani negatif tam sayı ise Miller indisleri $(\bar{h}kl)$ şeklinde gösterilir.

Miller indisleri bir düzlemi veya birbirine paralel tüm düzlemleri belirtebilir. Kübik kristalin altı yüzünün indisleri (100), (010), (001), $(\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$ şeklindedir. Simetri açısından birbirine eşdeğer olan düzlemlerin indisleri $\{hkl\}$ olarak gösterilir. Yani kübik kristalin altı yüzü kısaca $\{100\}$ olur. Kristalin içinde bir yön, o yöndeki bir vektörün bileşenleri arasındaki orana sahip en küçük tamsayılar üçlüsü $[uvw]$ ile olarak belirtilir. **a** vektörünün yönü $[100]$, **-b** vektörünün yönü $[0\bar{1}0]$ olur. Şekil1.3'de kübik kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri verilmiştir.



Şekil1.3. Kübik kristalde bazı düzlemlerin indisleri (Kittel 1996)

Ard arda gelen özdeş düzlemler arasındaki uzaklık, kristalin birim vektörlerinin **a, b** ve **c** uzunluklarına, eksenler arasındaki γ, α ve β açılarına hkl Miller indislerine bağlı olarak ve birim hücrenin hacmi V olmak üzere, geometrik yoldan genel olarak;

$$d_{hkl} = [h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2\sin^2\gamma + 2hlab^2c(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) + 2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + 2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\gamma)]^{-1/2} \quad (1.1)$$

eşitliği ile elde edilir. Kübik, tetragonal ve ortorombik kristal sistemleri için bu uzaklıklar birim vektör uzunlukları ve Miller indislerine bağlılıkları, α = β = γ = 90 olduğundan, sırasıyla;

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2/k^2 + l^2)/a^2 \quad (1.2)$$

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad (1.3)$$

$$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad (1.4)$$

biçimlerine indirgenir.

1.4 Birim Hücre Başına Düşen Tanecik Sayısı ve Doluluk Oranı

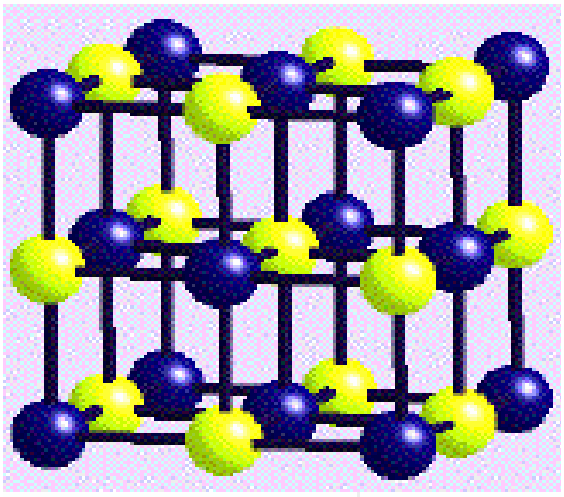
Kristalin içinde düşünülen bir birim hücredeki taneciklerin kaç birim hücre ile ortak kullanıldığı belirlenerek birim hücrenin payına düşen tanecik sayısı bulunur. Kübik, tetragonal ve ortorombik kristal sistemlerinde birim hücre başına düşen tanecik sayısı benzer şekilde bulunur. Bu kristal sistemlerinde birim hücre başına, her biri 8 birim hücre tarafından kullanılan sekiz köşeden 8(1/8) = 1 tanecik, her biri iki birim hücre tarafından ortak kullanılan altı yüzeyden 6 (1/2) = 3 tanecik, her biri dört birim hücre tarafından ortak kullanılan 12 kenardan 12 (1/4) = 3 tanecik düşmektedir. Buna göre basit kübik örgü için sekiz köşeden gelmek üzere birim hücre başına düşen tanecik sayısı 1; iç merkezli kübik örgü için köşelerden 1 ve küp merkezinden 1 olmak üzere birim hücre başına düşen tanecik sayısı 2; yüzey merkezli kübik örgü için köşelerden 1 ve yüzeylerden 3 olmak üzere birim hücre başına düşen tanecik sayısı 4'tür. Na^+ ve Cl^- iyonlarının yüzey merkezli kübik örgüsünün iç içe girmesiyle oluşan NaCl örgü tipine ilişkin birim hücrenin köşeleri ve yüzey ortaları yanında kenar ortaları ve merkezinde de tanecik bulunduğundan birim hücre başına düşen tanecik sayısı 8 olmaktadır. Bu sekiz tanecikten 4 tanesi Na^+ iyonu ve 4 tanesi Cl^- iyonudur. Başka bir deyişle, NaCl kübik örgü tipinde birim hücre başına 4NaCl düşmektedir. Diğer kristaller için de birim hücre başına düşen tanecik sayısı benzer yoldan bulunur.

Bir birim hücrenin payına düşen taneciklerin kendi öz hacimlerinin, birim hücrenin geometrik hacmine oranlanmasıyla kristalin doluluk kesri (doluluk oranı) bulunur. Doluluk kesrinin 1'den çıkarılmasıyla da boşluk kesri bulunur. Basit örgü tiplerinde köşelerdeki taneciklerin kenar ortalarında birbirine değdiği, iç merkezli örgü tiplerinde taneciklerin cisim köşegeni üzerinde birbirine değdiği, yüzey

merkezli örgülerde ise taneciklerin yüzey köşegeni üzerinde birbirine değdiği varsayılmaktadır. Bu varsayıma göre, birim hücrenin kenar, cisim köşegeni ve yüzey köşegeni uzunlukları geometrik yoldan belirlenerek taneciklerin yarıçapları tespit edilebilmektedir.

1.5 Basit Kristal Yapılar

1.5.1 Sodyum Klorür Yapısı



Şekil1.4. NaCl yapısı

Örgü yüzey merkezli kübiktir. Baz ise, aralarındaki uzaklık küpün cisim köşegeninin yarısı kadar olan bir Na ve bir Cl atomundan oluşur. Her ilkel küpte dört NaCl birimi olup atomların konumları şöyledir (Şekil1.4.).

$$Cl\colon\ 000,\ \ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0,\ \ \tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2},\ \ 0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2} \tag{1.5}$$

$$Na\colon\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2},\ \ 00\tfrac{1}{2},\ \ 0\tfrac{1}{2}0,\ \ \tfrac{1}{2}\,00 \tag{1.6}$$

Her atomun en yakın komşuları karşı cinsten altı atomdur. Doğada sodyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller aşağıdaki tablo 1.1'de verilmiştir. Burada kübün a kenar uzunluğu angström (Å) cinsinden verilmiştir.

Tablo 1.1. Doğada sodyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller (Kittel 1996)

Kristal	LiH	MgO	MnO	NaCl	AgBr	PbS	KCl	KBr
a(Å)	4.08	4.20	4.43	5.63	5.77	5.92	6.29	6.59

1.5.2 Sezyum Klorür Yapısı

Burada ilkel hücre başına bir molekül olup, atomlar basit kübik örgünün 000 köşesi ve cisim köşegeni üzerindeki $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ konumlu yerdedirler. Her atom karşı cinsten atomların oluşturduğu bir küp merkezindeymiş gibi görülebilir. Bu durumda en yakın komşu sayısı sekizdir. Doğada sezyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller aşağıdaki tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Doğada sezyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller (Kittel 1996)

Kristal	BeCu	AlNi	CuPd	AgMg	LiHg	TlBr	CsCl	TlI
a(Å)	2.70	2.88	2.99	3.28	3.29	3.97	4.11	4.29

1.5.3 Elmas Yapısı

Elmasın uzay örgüsü yüzey merkezli kübik (fcc) örgüdür. Bu örgünün her noktasına bağlı ilkel bazda 000 ve $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ konumlarında özdeş iki atom bulunur. O halde, ilkel küp sekiz atom içerir. Elmas yapısında tek atomlu bir baz oluşturacak şekilde ilkel hücre seçme olanağı yoktur.

Her atomun en yakın komşu sayısı 4, ikinci en yakın komşu sayısı 12'dir. Elmas yapısı nispeten boş demektir. Kürelerle doldurulabilen maksimum hacim oranı sadece 0.34'tür. Bu, hekzagonal sıkı paket yapı (hcp) ve yüzey merkezli kübik (fcc)

yapı gibi sıkı paketlenmiş (istiflenmiş) yapıların doluluk faktörünün (oranının) 0.46'sı demektir. Karbon, silisyum, germanyum ve kalay elmas yapıda kristalleşir ve örgü sabitleri sırasıyla a=3.56, 5.43, 5.65 ve 6.46 Å'dür (Kittel 1996).

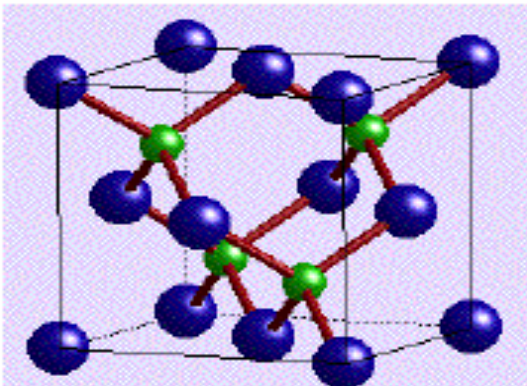
1.5.4 Kübik Çinko Sülfit Yapısı

Elmas yapısına bir diğer bakış açısı da, birbirinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki yüzey merkezli kübik örgü yapısı olarak görülmesidir. Bu, yüzey merkezli kübik örgü yapısının birine Zn atomları, diğerinde ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. İlkel hücre küptür. Zn atomlarının koordinatları 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ve S atomlarının koordinatları $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ olur. Örgü yapısı yüzey merkezli kübik örgüdür. İlkel hücrede dört ZnS molekülü bulunur. Kübik çinko sülfit yapısında bulunan bazı kristaller aşağıdaki tablo 1.3'de verilmiştir. Ayrıca şekil 1.5'te çinko sülfit yapısı görülmektedir.

Tablo 1.3. Kübik çinko sülfit yapısında bulunan bazı kristaller (Kittel 1996)

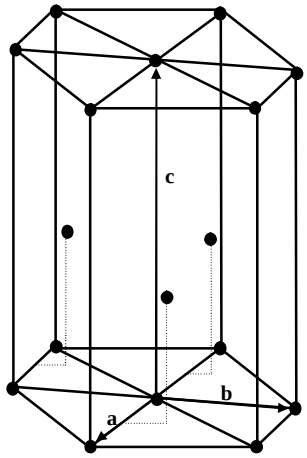
Kristal	CuF	SiC	CuCl	ZnS	ZnSe	GaAs	AlAs	CdS
a(Å)	4.26	4.35	5.41	5.41	5.65	5.65	5.66	5.82

Tablodaki birçok bileşik çiftlerinin, örgü sabitlerinin birbirine yakın olması yarı iletken hetero kesişimler yapılmasına olanak sağlar.



Şekil 1.5. Çinko Sülfit Yapı.

1.5.5 Hekzagonal (Sıkı Paket) Yapı



Şekil 1.6 Hekzagonal sıkı paket yapısı. Bu yapıdaki atom pozisyonları Bravais uzay örgüsü ile uyuşmaz**.**

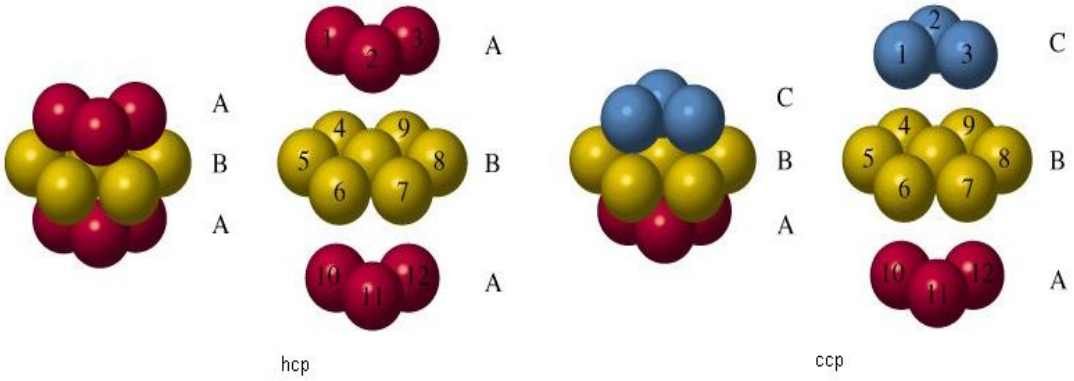
Özdeş küreleri uzayda yerleştirirken paketleme (istifleme) oranını maksimum kılmak için sınırsız sayıda yöntem vardır. Bunlardan biri yüzey merkezli kübik yapı, diğeri ise sıkı paketli hekzagonal yapıdır (Şekil 1.6). Her iki yapıda da toplam hacmin kullanılma oranı 0.74'tür.

Altı küre ortadaki bir küreye değecek şekilde bir yüzey üzerine konulduğunda oluşan birinci tabakanın hacmi en sık biçimde doldurulmuş olmaktadır. Birinci tabaka oluşturulduktan sonra oluşan boşluklara ikinci tabakanın küreleri yerleştirilmektedir. İkinci tabaka oluştuktan sonra üçüncü tabaka oluşturulurken kürelerin yerleştirilebileceği iki tür çukur meydana gelir. Üçüncü tabaka oluşurken bu oluşan iki tür çukurdan yalnız biri kullanılabilir.

İkinci tabaka üzerindeki birinci türden çukurlara kürelerin yerleştirilmesiyle oluşan üçüncü tabaka küreleri tam olarak birinci tabaka küreleri gibi yerleşmiş olmaktadır. Birinci ve ikinci tabakların yüzey izdüşümleri sırası ile A ve B ile temsil edilirse, üçüncü ve dördüncü tabakalarda sırasıyla A ve B ile temsil edilecektir. Tabakaların taban yüzeyi üzerindeki izdüşümleri ABABAB…..sırasında olacak şekilde hekzagonal sıkı paket yapı oluşacaktır.

İkinci tabaka üzerinde oluşturulacak üçüncü tabaka elemanları ikinci türden çukurlara yerleştirilirlerse kürelerin izdüşümleri birinci tabakanın ikinci tabaka oluşturulurken kullanılmayan diğer çukurları kullanılmış olur. Bu durumda taban

izdüşümleri birbirinden farklı olan A, B ve C tabakaları ortaya çıkar. Bu durumda tabakalar ABCABCABC….. şeklinde dizilen ve yüzey merkezli kübik paket yapıyı oluşturur(Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Hekzagonal sıkı paket yapı

Hekzagonal sıkı paket yapıda c/a oranı, $\sqrt{8/3} = 1.633$ ‘dür. Gerçek bir kristalde bu teorik c/a oranı oluşmasa bile bu yapıya hekzagonal sıkı paket yapı denilir.

Hekzagonal sıkı paket yapı ve yüzey merkezli kübik paket yapılarının ikisinde de en yakın komşu sayısı 12’dir. Kristalin atom başına bağlanma enerjisi sadece en yakın komşu sayısına bağlı olsaydı bu iki yapı arasında bir enerji farkı olmazdı.

1.6 Kristallerin Elektriksel Özellikleri

1.6.1 Serbest Elektron Gazı Kuramı

Metallerin elektriksel iletkenliklerini açıklayabilmek için Alman Fizikçi Paul Karl Ludwing Drude ve Hollandalı Fizikçi Hendrik Antoon Lorentz tarafından serbest elektron gazı kuramı ileri sürülmüştür. Bu kurama göre, konumları sabit olan atomlar etrafında değerlik elektronları ideal bir gaz gibi davranarak serbestçe hareket

edebilmektedir. Bir metalin iki ucu arasına uygulanan elektriksel potansiyel farkının etkisi ile akan serbest elektron gazı elektrik akımı olarak ortaya çıkmaktadır.

Durude ve Lorentz dışarıdan uygulanan $\vec{\mathbf{E}}$ şiddetinde bir elektrik alanı etkisiyle elektronların hareketini ve ortamın elektriksel iletkenliğini klasik fizik sınırları içinde kalarak açıklamaya çalışmışlardır. Ardı ardına çarpışmalar yaparak enerji kaybeden çarpışma noktaları arasında tekrar hızlanarak ilerleyen bir elektronun ortalama hızı $\vec{\mathbf{v}}$, relaksasyon zamanı (iki çarpışma arasındaki zaman) τ, elektronun yükü e, elektronun kütlesi m, dışarıdan uygulanılan elektrik alan $\vec{\mathbf{E}}$, elektronun ivmesi

$$\vec{a} = -e\vec{E}/m = \vec{v}/\tau \tag{1.7}$$

ve birim zamanda birim yüzeyden geçen elektron sayısı N olmak üzere $\vec{\mathbf{j}}$ akım yoğunluğu için;

$$\vec{j} = -Ne\vec{v} = -Ne\left(-e\vec{E}\tau/m\right) = Ne^2\tau\vec{E}/m \tag{1.8}$$

elde edilir.

Bu denklemi

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \tag{1.9}$$

şeklinde yazarsak burada

$$\sigma = N\, e^2\tau/m \tag{1.10}$$

öz iletkenlik katsayısı olarak adlandırılır. Elektrik öz direnci ρ, öz iletkenliğin tersi olarak tanımlanır ve $\rho = m/Ne^2\tau$ olur.

Metallerin elektriksel iletkenliğinin açıklanmasında oldukça başarılı olan serbest elektron gazı kuramı ile sıcaklık yükseldikçe metallerin elektriksel iletkenliği düşerken bazı yarı iletken ve yalıtkanların elektriksel iletkenliklerinin yükselmesi açıklanamamaktadır (Sarıkaya,1997).

1.6.2 Fermi Enerjisi ve Fermi Sıcaklığı

Pauli dışarlama ilkesine göre, iki farklı spin magnetik kuantum sayısı olan enerji düzeylerine iki elektron girebildiği halde yalnızca bir spin magnetik kuantum sayısı olan enerji düzeylerine bir elektron girebilmektedir. Buna göre, metal içindeki serbest elektronlar birer spin magnetik kuantum sayısına sahip enerji düzeylerini en düşük olandan itibaren mutlak sıfır sıcaklığında sırasıyla doldurmaktadırlar. Mutlak sıfırda elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji sınırına Fermi düzeyi, bu düzeyin enerjisine ise Fermi Enerjisi denir. Enriko Fermi tarafından ileri sürülen ve ε_f ile gösterilen Fermi enerjisinin Boltzman sabitine oranlanmasıyla $T_f = \varepsilon_f / k_B$ şeklinde Fermi sıcaklığı tanımlanmaktadır. N elektronlu sistemin mutlak sıfırdaki durumu taban durumu olarakta adlandırılır.

İdeal gaz gibi davranan elektronlardan bazıları mutlak sıfır sıcaklığı civarında bile Fermi enerjisinden daha yüksek enerji düzeylerinde bulunabilmektedirler. Ayrıca, sıcaklık arttığında elektron gazının kinetik enerjisi artar. Mutlak ermi enerjisi düzeyi civarında olan bazı enerji düzeyleri şimdi dolmaya, dolu olan bazı enerji düzeyleri boşalmaya başlar. Fermi-Dirac dağılımı, ısısal dengedeki ideal bir elektron gazında enerjisi ε olan bir düzeyin dolu olma olasılığını

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_f)/k_B T}+1} \qquad (1.11)$$

şeklinde verir. ε_f Fermi enerjisinin büyüklüğü, elektronların katı yüzeyine doğru hareket etme eğiliminin bir ölçüsüdür. Bu eğilime elektrokimyasal potansiyel denir.

1.7 Kristallerin Optik Özellikleri

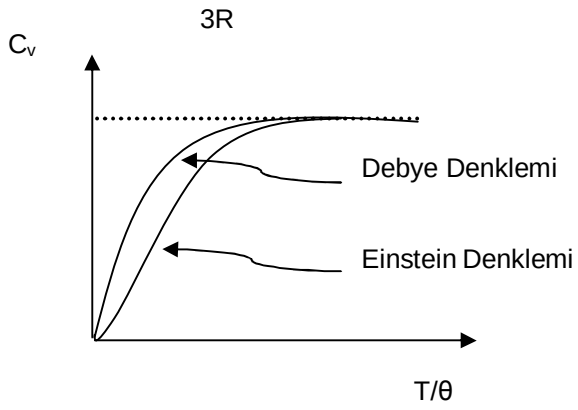
Kristaller elektro-magnetik spektrumun UV, VIS ve yakın IR bölgesindeki ışınları absorblamakta ve daha sonra geri yayınlamaktadır. Bu durum genellikle safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Örneğin, renksiz olan saf Al_2O_3 içine Cr^{3+}/Al^{3+} oranı 1/2000 olacak şekilde Cr^{3+} eklendiğinde yakutun koyu kırmızı rengini alır. Bu

durum Cr^{3+} iyonundaki d orbitallerinin kristal alan yarılmasından kaynaklanmaktadır. Üzerine UV ışınları gönderilen Al_2O_3 , Cr^{3+} katkılı yoğun kırmızı ışık yayınlar. Buna genel olarak lüminesans denir.

Fosforesans ve flüoresans dışında kristaller tarafından termolüminesans ve lazer ışınları da yayınlanmaktadır. Bazı kristallerin değerlik bandında bulunan elektronlar absorbladıkları ışık ile uyarılmakta ve bir üst enerji bandına ulaşamadan iki band arasındaki enerji aralığında yakalanmaktadır (tuzaklanmaktadır). Isıtılan kristallerdeki elektronların enerji aralığındaki tuzaktan kurtularak geri dönmesi sırasında salınan ışığa termolüminesans denir.

1.8 Kristallerin Termodinamik Özellikleri

Katı elementlerin maksimum ısınma ısısı Dulong ve Petit tarafından $C_v=3R$ olarak bulunmuştur. Oda sıcaklığında, çoğu kristalin ısınma ısısı bu değerde olduğu halde bor, silisyum ve elmas gibi bazı kristallerin ısınma ısıları bu değerden daha küçük kalmaktadır. Diğer taraftan, mutlak sıcaklık sıfıra yaklaşırken tüm kristallerin ısınma ısıları sıfıra yaklaşmaktadır. Planck'ın kuantum kuramından yola çıkarak Einstein kristallerin ısınma ısısı için kuramsal bir bağıntı türetmiştir. Einstein'ın ısınma ısısı adı verilen bu bağıntıdan bulunan değerlerin deneysel sonuçlarla iyi uyuşmadığı görülmüştür. Bunu üzerine, Debye tarafından kuramsal yoldan kristallerin ısınma ısıları ile ilgili yeni bir bağıntı türetilmiştir. Bu bağıntının sonuçları deneysel sonuçlarla da uyuşmaktadır. Bu bağıntıya Debye ısınma ısısı adı verilmiştir. Kristaller için Einstein ve Debye bağıntılarından hesaplanan ve deneysel yoldan bulunan ısınma ısılarının sıcaklıkla değişimi şekil1.8'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.8 Kristallerin Einstein ve Debye denklemlerinden bulunan ısınma ısılarının deneysel sonuçlarla kıyaslanması. Debye denkleminden bulunan değerler deneysel verilerle çakışmaktadır. Burada Debye sıcaklığı denilen θ her kristal için karakteristiktir. (Sarıkaya 1997)

Yeterince yüksek sıcaklıklarda Einstein denklemi, Debye denklemi ve Dulong –Petit yasası aynı sonucu vermektedir. İyonik kristallerin maksimum ısınma ısısı, n bileşik içindeki iyon türü sayısı olmak üzere yaklaşık olarak C_p=3Rn bağıntından hesaplanmaktadır.

1.8.1 Debye Isınma Isısı Denklemi

Debye, kristal içindeki atomların belli bir frekansta değil de artan sıcaklıkla sürekli olarak değişen bir frekans aralığında üç boyutlu harmonik osilatör gibi titreştiğini varsaymıştır. Tüm atomların tam olarak titreşime başladığı θ_D sıcaklığına Debye sıcaklığı ve bu sıcaklıktaki f_D frekansına karakteristik titreşim frekansı denir. Kristale verilen tüm ısının, frekansı f_D olan titreşim hareketi tarafından alındığı varsayılarak sıcaklıktan bağımsız ve her metal için karakteristik olan Debye sıcaklığı için $k_B\theta_D=hf_D$ ifadesinden $\theta_D= hf_D/k_B$ elde edilir.

Debye sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda karakteristik frekans ile titreşimler için $\frac{\theta_D}{T} = \frac{hf_D}{k_B T}$ şeklinde yeni bir bağıntı tanımlarsak, buna da x_D diyebiliriz. Buna göre, titreşim frekansı sıfırdan f_D karakteristik frekansına sürekli olarak değişirken bir mol kristal tarafından absorplanan enerji için;

$$\rho(fT)=(8\pi k_B T/c^3)f^2 \quad \ldots. \quad (1.12)$$

şeklindeki Rayleigh-Jeans yoğunluğu dağılımı kullanılarak

$$x=\frac{hf}{k_B T} \quad (1.13)$$

ve

$$df=\left(\frac{k_B T}{h}\right)dx \quad (1.14)$$

olmak üzere;

$$U=\int_0^{f_D}\rho(fT)\frac{hf}{e^{hf/k_B T}-1}df \quad \ldots. \quad (1.15)$$

$$U=9Nk_B T\left(\frac{k_B T}{hf_D}\right)\int_0^{x_D}\frac{x^3}{e^x-1}dx \quad \ldots \quad (1.16)$$

bağıntısı elde edilir. Buradan, sabit hacim altındaki ısınma ısısı için;

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=3R\left[3\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\int_0^{x_D}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx\right]=3RD(x) \quad \ldots\ldots. \quad (1.17)$$

şeklindeki Debye ısınma ısısı denklemi elde edilir. Son 1.15 bağıntısındaki D(x) çarpanına Debye fonksiyonu denir. Her element için karakteristik olan θ_D sıcaklığı verildiğinde her hangi bir T sıcaklığında D(x) özel olarak hazırlanmış çizelgelerden o sıcaklıktaki C_V ısınma ısısına geçilir.

Yüksek sıcaklıklarda $D(x)\approx 1$ olduğundan $C_V \approx 3R$ olur. Debye denklemi ile Dulong-Petit yasası çakışır. Düşük sıcaklıklarda

$$C_V=\left(\frac{12}{5}\right)\pi^2 R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\approx aT^3 \quad (1.18)$$

şeklinde yazılabilen Debye denklemi T^3 yasası olarak bilinmektedir. Sıcaklık $T<\theta_D/10$ iken;

$$C_V=aT^3 \tag{1.19}$$

bağıntısı, $T>\theta_D/10$ iken ise;

$$C_V=a\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{1.20}$$

bağıntısı daha doğru sonuç vermektedir.

1.9 Geçiş Metalleri ve Genel Özellikleri

Periyodik sistemin üzerinde en çok çalışılan elementleri d-bloğu geçiş metalleridir. Demir ve bakır, taş devrinden itibaren uygarlığın gelişimine yardımcı olmuş ve günümüzde de en önemli endüstriyel metallerdendir. Bu bloğun diğer elementleri de teknolojide kullanılan metallerdendir. Örneğin, Titanyum uzay araçları endüstrisinde, vanadyum petrokimya endüstrisinde katalizör olarak kullanılır. Değerli metallerden gümüş, platin ve altın görünüşleri, az bulunmaları ve bazı yönlerden dayanıklı oluşları ile önem kazanırlar. d-bloğu metallerinin bileşikleri boyar madde üretiminde, güneş ışığının elektriğe dönüştürülmesinde de kullanılır.

d-bloğu element atomları, elektron diziliş kuralı gereği olarak, d orbitallerinin en sonra dolduğu elektron dizilişlerine sahiptirler. d orbitali beş orbitalden oluşur. Her orbital, iki elektronla dolduğundan, d bloğunun her sırasında 10 geçiş elementi vardır.

d-bloğu elementleri, s-bloğunun aktifliği yüksek metalleri ile aktifliği düşük metalleri arasında yani 2A grubu ile 3A grubu arasındaki metaller arasında bir geçişi temsil ettikleri için geçiş metali olarak adlandırılır.

Geçiş metalleri, d ve f orbitallerine elektronların girmesine karşılık gelen metallerdir. d orbitallerine dolması ile gösterilen metallere, temel geçiş metalleri diğer bir deyişle birinci sıra geçiş metalleri; f orbitallerinin dolması ile gösterilenlere iç geçiş metalleri denir. Bu elementlerin tümü metaldir ve elektriği iyi iletirler.

3B-7B, 1B, 2B gruplarında bulunan birinci sıra geçiş metalleri A gruplarında olduğu gibi, bir birine benzerler. 8B grubu metalleri, periyodik cetvele göre düşey sırada değil yatay sırada birbirine benzerler. 8B grubunda birinci sırada bulunan, demir, kobalt ve nikel demir grubu; osmiyum, iridyum ve platin, platin grubu olarak, üçlü gruplar halinde birbirlerine benzerler.

Geçiş metalleri, sert ve kırılgan olup, yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler.

İç merkezli kübik ve en sık istiflenme olan hekzagonal sistemde kristallendiklerinden, geçiş metallerinin koordinasyon sayıları yüksektir. Elektrik iletkenliğinin iyi olması, s orbitallerindeki elektronlarının, A grubu elementlerde olduğu gibi, belli bir yerde olmaması, elektronların atomlar üzerinden kolaylıkla kaymasındandır.

Geçiş metallerinin sert, kırılgan, erime noktalarının yüksek olması, dolmamış d orbitallerinin birbirine yaklaşarak, kovalent bağlar yapmasından ileri gelmektedir. Kimyasal özellikleri değişiktir. Altın ve platin yükseltgenmeye karşı dayanıklıdır. Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları değişiktir.

Tablo 1.4'de de görüldüğü gibi, her sıranın ortalarındaki metallerin yükseltgenme basamakları en yüksektir. Örneğin birinci sıra geçiş metallerinden skandiyumun yükseltgenme basamağı +3 iken, sağa doğru gidildiğinde artarak Manganda en yüksek +7 basamağını alır. Sonra azalarak çinkoda +2 olur. Aynı özellik, ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde de gözlenir. Yükseltgenme basamaklarının belli bir gruptan sonra azalmasının nedeni d orbitallerinin enerjisinin s orbitali enerjisinden daha düşük olmasıdır. Bunun sonucu olarak, bağlanmaya katılan d orbitali sayısı arttığından, elektron vermesi zorlaşır.

Geçiş metalleri gruplarında aşağıya doğru gelindiğinde de yükseltgenme sayısı artar. Örneğin, 8B grubu birinci sırasında bulunan demir grubu metalleri +2,+3 yükseltgenme basamağında bulunurken, üçüncü sıra platin grubu elementlerinde +8 yükseltgenme basamağına kadar çıktığı görülmektedir. Çünkü aşağı doğru gelinirken, s orbitali elektronları sabit kalırken, d orbitali elektronlarının sayısının artması, daha fazla elektron verilmesine neden olur.

Bir elementin orbitalinde tek sayıda elektron bulunması elementin paramanyetik özellik göstermesine neden olur. Geçiş metallerinin d orbitalleri genellikle tam dolu olmadığından, geçiş metalleri ve bileşikleri paramanyetiktir. Demir, mangan, kobalt, nikel metalleri 3d orbitalindeki elektronları yönlendirdiğinden diğer metallere göre daha fazla paramanyetik özellik gösterirler. Böyle maddelere ferromanyetik maddeler denir.

Beyaz ışığın bazı kısımlarını absorbladıklarından geçiş metalleri renklidirler. Çünkü absorblanan ışığın tamamlayıcısı olan diğer renkler göz tarafından görülür. Örneğin beyaz ışığın mavi kısmını absorplayan bir madde, onun tamamlayıcısı olan kırmızı rengi verir. Bunun nedeni d orbitalinden alınıp verilen elektronlarla ilgilidir. İyon metalin yük yoğunluğunu etkilediğinden, d orbitalleri enerji bakımından yarılırlar. Yani iki farklı enerji seviyesine ayrılırlar. Düşük enerji seviyesinde bulunan elektron, enerji alırsa, yüksek enerji seviyesindeki orbitale atlar. Buradan tekrar eski seviyesine dönerken, absorpladığı enerjiyi ışık enerjisi olarak geri verir. Eğer birden fazla d orbitali elektronu bu olaya karışıyorsa, birden fazla renk bandı meydana gelir. Bu sebepten geçiş metallerinin bileşikleri genellikle renklidir.

Tablo 1.4. Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları (Tezcan, 2007)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2 +3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +6	+2 +3 +4	+2 +3	+1 +2	+2
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+3	+4	+3 +5	+3 +4 +5 +6	+4 +6	+3 +4 +5 +6 +7 +8	+3 +4 +6	+2 +3 +4	+1 +2 +3	+2
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	+4	+4 +5	+2 +3 +4 +5 +6	+3 +4 +5 +6 +7	+2 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +6	+2 +3 +4	+1 +3	+1 +2

Geçiş ve iç geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri ile atom yarıçapları arasındaki ilişki, genel modelden biraz farklıdır. Geçiş elementlerinde elektronlar, en dış enerji seviyesindeki orbitalleri değil, bir içteki d orbitallerini doldururlar. Böylece çekirdek yükünün, atom yarıçapını tayin eden en dıştaki elektronlar üzerine etkisi, içteki elektronların perdeleme etkisi ile azaltılır. Bu nedenle, geçiş elementleri serisinde atom yarıçapındaki küçülme hızı duraklar. Serinin sonuna doğru d alt kabuğunun dolması tamamlanırken yarıçap tekrar artmaya başlar.

Geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri, bir periyot boyunca baş grup elementlerininki kadar hızlı artmaz. İç geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri ise hemen hemen sabit kalır. Çünkü elektronlar iki alt tabakaya girerler.

1.9.1 3B Grubu Metaller

3B grubu metalleri skandiyumdan itriyuma, lantandan lütesyuma, aktinyumdan lâvrensiyuma kadar elementleri içine alan gruptur. Lantan ve lantandan sonra gelen 15 element, lântanitler veya nadir toprak elementleri; aktinyum ve ondan sonra gelen 15 element ise aktinitler yani yapay radyo aktif elementler olarak bilinirler.

1.9.1.1 Lântanitler

3B grubu metali olan lantan ve ondan sonra gelen elementlerin lântanitler ya da nadir toprak elementleri olarak adlandırıldığını belirtmiştik. Lantan ve aktinyum elementlerinin elektron konfigürasyonları aşağıdaki gibidir.

La: (Xe) $5d^1 6s^2$

Ac: (Rn) $6d^1 7s^2$

Şemaya göre d^1 orbitallerine bir elektron yerleştikten sonra gelen elektronlar, iki alt tabaka olan 4f orbitallerini lântanitlerde; 5f orbitallerini aktinitlerde doldururlar. Lântanit ve aktinitlerde elektronlar iki alt tabakayı doldurduklarından, elementlerin özellikleri pek fazla değişmez. Çünkü özellik değişmesine neden olan elektronlar dış katmanlardaki değerlik elektronlardır.

Lântanitler, Seryum grubu (57-62), Lantan (La), Seryum (Ce), Prasedyum (Pr), Neodyum (Nd), Samaryum (Sm); Terbiyum grubu (63-66), Yuropyum (Eu), Gadolinyum (Gd), Terbiyum (Tb), Disprosyum (Dy); İtriyum grubu (67-71) Holmiyum (Ho), Erbiyum (Er), Tulyum (Tm), İterbiyum (Yb), Lütesyum (Lu) olmak üzere üç grupta toplanırlar. Bu sınıflandırmadan, elementlerin birbirinden ayrılmasında faydalanılır.

Lantanın elektron dağılımı, $_{54}Xe\ 5d^1\ 6s^2$ şeklindedir. Lantan ve lântanitlerde elektronlar, Aufbau kuralına göre düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine doğru orbitallere yerleşirler. Eğer baş ve orbital kuantum sayıları toplamı (n+l) aynı ise elektron baş kuantum sayısı küçük olan orbitale yerleşir. Yani, lantandan sonra gelen 58 numaralı seryumun elektron dağılımı, $Xe\ 4f^2\ 6s^2$ düzeninde; 64 numaralı

Gadolinyumun Xe $4f^7$ $5d^1$ $6s^2$; 65 numaralı Terbiyumun, Xe $4f^9$ $6s^2$ düzenindedir. Tablo 1.5' te lântanitler ve elektron dağılımları verilmiştir.

Lântanitler genellikle bileşiklerinde +3 yükseltgenme basamaklarında bulunurlar. 6s orbitalındaki iki elektronu verdikten sonra d veya f orbitallerinden birer elektron verirler. Lantan, Gadolinyum, Lütesyum +3; Europyum, Samaryum, İterbiyum, Neodyum, Tulyum +2,+3; Seryum, Prasedyum, Terbiyum +3,+4 değerliklerinde bulunabilirler.

Nadir toprak elementleri günümüzde, ileri teknoloji gerektiren birçok endüstriyel ürünlerin yapısına girmekte, kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Bu elementler, metalürji sanayisinde çeliğin dayanıklılığını, ısıl karalılığını arttırmak, seramik ve cam sanayisinde kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde önemli bir yere sahiptir. Sabit mıknatıslarda, renkli televizyon ve x ışını tüplerinde, flüoresan lambalarda kullanılmaktadır.

Tablo 1.5. Lântanitler ve elektron dağılımları (Tezcan, 2007)

Element	Sembol	Atom No (Z)	Elektro Dağılımı
Lantan	La	57	Xe $5d^1$ $6s^2$
Seryum	Ce	58	Xe $4f^2$ $6s^2$
Prasedyum	Pr	59	Xe $4f^3$ $6s^2$
Neodyum	Nd	60	Xe $4f^4$ $6s^2$
Prometyum	Pm	61	Xe $4f^5$ $6s^2$
Samaryum	Sm	62	Xe $4f^6$ $6s^2$
Europyum	Eu	63	Xe $4f^7$ $6s^2$
Gadolinyum	Gd	64	Xe $4f^7$ $5d^1$ $6s^2$
Terbiyum	Tb	65	Xe $4f^9$ $6s^2$
Disprosyum	Dy	66	Xe $4f^{10}$ $6s^2$
Holmiyum	Ho	67	Xe $4f^{11}$ $6s^2$
Erbiyum	Er	68	Xe $4f^{12}$ $6s^2$
Tulyum	Tm	69	Xe $4f^{13}$ $6s^2$
İterbiyum	Yb	70	Xe $4f^{14}$ $6s^2$
Lütesyum	Lu	71	Xe $4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$

Gadolinyum, demir, krom gibi metallerle alaşım direncinin arttırılmasında, CD yapımında, süper iletkenliklerde, bileşikleri renkli televizyon tüplerinde, itriyumla alaşımları mikrodalga uygulamalarında kullanılır. Tablo1.6'da Lantanit iyonlarının elektron dağılımları verilmiştir.

Tablo1.6. Lântanit iyonlarının elektron dağılımları (Kittel 1996)

Element	Yükseltgenme Sayısı	İyon e^- dağılımı		
		+2	+3	+4
Lantan	+3		Xe	
Seryum	+3,+4		Xe $4f^1$	Xe
Prasedyum	+3,+4		Xe $4f^2$	Xe $4f^1$
Neodyum	+2,+3,+4	Xe $4f^4$	Xe $4f^3$	Xe $4f^2$
Prometyum	+3		Xe $4f^4$	
Samaryum	+2,+3	Xe $4f^6$	Xe $4f^5$	
Europyum	+2,+3	Xe $4f^7$	Xe $4f^6$	
Gadolinyum	+3		Xe $4f^7$	
Terbiyum	+3,+4		Xe $4f^8$	Xe $4f^7$
Disprosyum	+3,+4		Xe $4f^9$	Xe $4f^8$
Holmiyum	+3		Xe $4f^{10}$	
Erbiyum	+3		Xe $4f^{11}$	
Tulyum	+2,+3	Xe $4f^{13}$	Xe $4f^{12}$	
İterbiyum	+2,+3	Xe $4f^{14}$	Xe $4f^{13}$	
Lütesyum	+3		Xe $4f^{14}$	

1.10 Yarı İletkenler

Katılar elektriksel özelliklerine (özdirençlerine) göre üç gruba ayrılırlar: Özdirençleri 10^{-6} - 10^{-4} Ωm arasında değerlere sahip olanlar "metaller", 10^{-4} - 10^{10} Ωm arasındakiler "yarıiletkenler" ve 10^{10} Ωm değerine eşit ya da daha büyük olan "yalıtkan"lardır (Gündüz 1999).

Yarıiletken malzemelerde elektriksel iletim hem elektron hem de holler tarafından sağlanır. Yarıiletken maddelerin enerji bantlarının yapıları yalıtkan maddelere benzemesine rağmen aralarında önemli bir fark vardır. Yarıiletkenlerin elektronlarla tamamen dolu olan değerlik bandı ve boş olan iletkenlik bandı arasında kalan yasak enerji aralığı, yalıtkanlara göre daha küçüktür. Bundan dolayı yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklık arttıkça artar. Fakat mutlak sıfırda

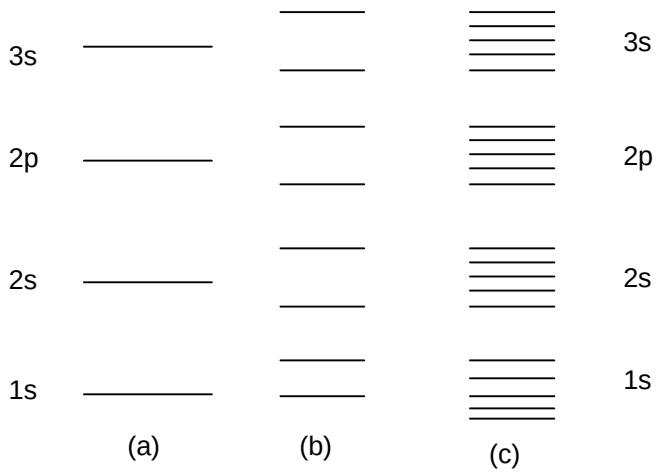
(T=0K), elektriksel özellik bakımından tıpkı bir yalıtkan gibi davranırlar. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 3,5 eV'dan küçük, yalıtkanların ise 3,5 eV'dan büyüktür. Oda sıcaklığındaki bir yarıiletkenin özdirenci 10^{-3}-10^{9} Ω cm, yalıtkanların ise 10^{14}-10^{22} Ω cm mertebesindedir.

Günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler IV. Grup elementleri olan Ge ve Si elementleridir. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir bölümünü de III-V bileşikleri (GaAs, InSb, GaP, InAs…) oluşturur. Bu bileşikler periyodik tablonun üçüncü ve beşinci grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle oluşurlar. Böyle elementler kübik yapıda kristalleşir ve bağ yapısı çoğunlukla kovalenttir. Yarıiletken özellik gösteren diğer bir grup ise II-VI bileşikleridir (CdZnS, ZnS, ZnO, CdS, CdSSe…). Bu bileşiklerin bağlanma çeşitleri iyonik ve kovalent olup hem kübik hem de hekzagonal yapıda kristalleşirler (Tyagi 1991; Muller 1993: Eren, 2006).

1.10.1 Katılarda Bant Oluşumu

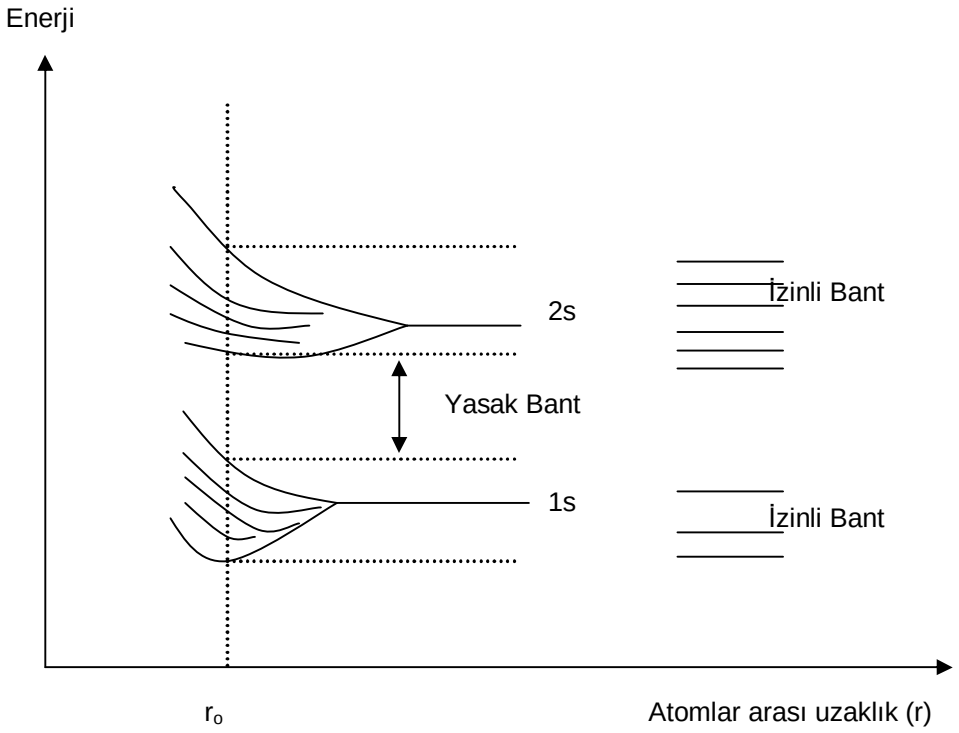
Katıların elektriksel özellikleri maddeden maddeye büyük oranda değişiklik gösterir. Örneğin; en iyi metalik iletkenin elektriksel iletkenliği, en iyi metalik yarıiletkeninkinden $\sim 10^{24}$ kat daha büyük olabilmektedir. Ayrıca elektriği iletmeyen veya az ileten bazı maddeler, içlerine milyonda bir oranında yabancı madde katkılanması durumunda iyi bir iletken davranışı gösterebilmektedir. Katıların elektriksel özellikleri "enerji bant teorisi" ile açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre; madde gaz veya buhar halinde iken, atomlar arası uzaklık katılara kıyasla oldukça büyük, buna birlikte atomlar arası etkileşmeler yok denecek kadar azdır. Birbirinden bağımsız ve serbest haldeki her atom için uygun olarak belirlenmiş bir elektron düzeni ve elektronların bulundukları belirli enerji seviyeleri vardır. Maddenin katı hali için ise durum oldukça farklıdır. Atomlar arası uzaklıkların azalması karşılıklı bağ kuvvetlerinin etkinlik kazanmasına, bu durum ise maddeye özgü bir kristal yapının ve belirli bir simetri düzeninin oluşmasına yol açmaktadır. Böyle bir durumda kristal örgü içindeki elektrik alan etkisinde kalan elektronların belirli bir enerji bandına sahip olduğu görülür. Enerji bantlarının oluşumu Şekil 1.9'da şematik

olarak gösterilmiştir. Gaz ve buhar halinde iken birbirinden bağımsız durumdaki atomlara ait enerji düzeyleri, maddenin katı halde iken atomların birbirlerine yaklaşmaları sonucu, iç içe geçmekte ve atomlar arası elektrik alan değişimleri de enerji düzeylerinin gruplaşıp, bant yapısının oluşmasını sağlamaktadır. Serbest hidrojen atomlarının bir araya gelmesi ile oluşan katı bir maddede 1s, 2s, 2p … düzeyleri, madde katı halde iken atomların birbirlerine yaklaşması sonucu 1s, 2s, 2p…bant yapısının doğmasına yol açmaktadır.



Şekil 1.9 Enerji bantlarının oluşumu (a) Serbest atomlara ait enerji düzeyleri (b) Katı haldeki atomların birbirine yaklaşmaları sonucu oluşturduğu bantlar (c) Katı haldeki atomların iç içe girerek oluşturduğu bantlar

Şekil 1.10'da genel olarak, N sayıda atomun bir araya gelmesi ile oluşan bir katı madde de 1s, 2s, 3s… bantlarının her birinde 2N sayıda, 2p, 3p, 4p….bantlarının her birinde de 6N sayıda, 3d, 4d, 5d …bantlarının her birinde de 10N sayıda enerji düzeyi vardır. Dolayısıyla her banttaki toplam enerji düzeyi sayısı, $2(2\lambda+1)N$ değerindedir. Elektronların bulunduğu en üst enerji bandına "değerlik bandı ", bu bandın hemen üstünde belli bir yasak enerji aralığı ile ayrılmış bulunan boş enerji bandına da "iletim bandı"denir (Gündüz 1999).



Şekil 1.10 Atomlar arası uzaklığın değişmesine bağlı olarak enerji bantlarının oluşması

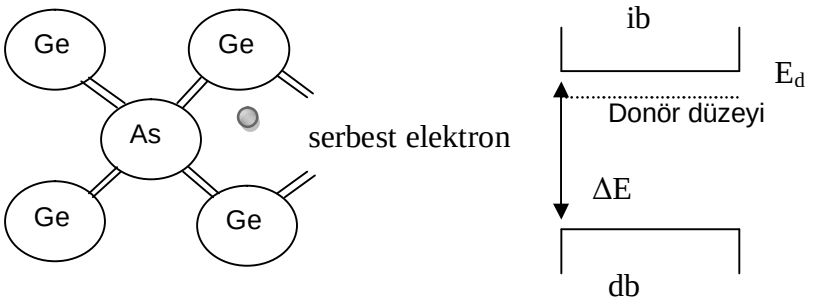
1.10.2 Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler

İçerisinde önemli oranda kimyasal ve kristalografik kusurlar içermeyen maddelere "has (intrinsic) yarıiletken" denir. Kimyasal bakımdan saf germanyum (Ge), silisyum (Si), selenyum (Se)…gibi elementlerle galyum arsenit (GaAs), indinyum arsenit (InAs), indinyum antimonit (InSb), silikon karbit (SiC)… gibi bileşikler has yarıiletkenler olarak bilinen bileşiklerdir.

1.10.3 Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler

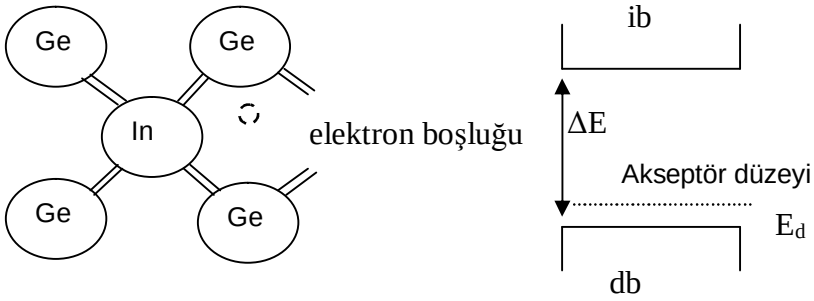
Has yarıiletkenlerin içerisins çok az miktarda yabancı atomlar katkılamak suretiyle katkılı yarı iletkenler elde edilir. Yarıiletken devre elemanları hazırlanırken genellikle katkılı yarıiletkenler kullanılmaktadır. Katkılı yarıiletkenlerin elektriksel ve optiksel özellikleri kristal içerisine giren yabancı atomların sayısına ve cinsine

bağlıdır. Madde içerisine giren yabancı atom, maddenin kendi doğal enerji bant yapısını bozar ve madde içerisinde kendine özgü enerji düzeyleri oluşturur. Buna göre yarıiletken içine giren atom ortama elektron vererek iyonlaşır (verici veya donör) ve iletkenliğe katkıda bulunursa "n tipi yarıiletken", yarıiletken içine giren yabancı atom içinde bulunduğu ortamda elektron alarak iyonlaştığında (alıcı veya akseptör) iletkenliğe katkıda bulunursa "p-tipi yarıiletken" ortaya çıkar.



T > 0K

(a)



T > 0K

(b)

Şekil 1.11 **(a)** n-tipi yarıiletken elektron alışverişi ve bant yapısı **(b)** p-tipi yarıiletkende elektron alışverişi ve bant yapısı

Şekil 1.11a'da saf germanyum kristal örgüsünün içine; arsenik (As) atomunun girmesi gösterilmiştir. Arsenik atomunun beş elektronunundan dördü komşusu olduğu germanyum atomlarının elektronları ile kovalent bağların kurulması için kullanılırken, geriye kalan beşinci elektron atoma diğerlerinden çok daha zayıf

bağlanmış olması sonucu, kolaylıkla iletkenlik bandına çıkabilecek durumdadır. Başka bir deyişle; ortamdaki safsızlık elektronuna ait enerji düzeyleri o maddeye özgü iletim bandının (ib) biraz altında yer almaktadır. Donör (verici) düzeylerinin mutlak sıfırdan daha yüksek sıcaklıklarda (T>0K) yasak bant içindeki konumu Şekil 1.11a'da verilmiştir. Germanyum kristali içine arsenik atomlarının katkılanması durumunda, donör enerji düzeyi ile germanyumun iletkenlik bandının en altında bulunan enerji düzeyi arasında $\Delta E_d \cong 0{,}01$ eV'luk çok küçük bir enerji aralığı bulunur. Donör düzeyinde bulunan elektronlar herhangi bir yolla kazandıkları ek enerji sonucu, bu çok küçük enerji barajını kolaylıkla geçerek iletkenlik bandına çıkabilirler.

Bu elektronların geride bıraktıkları boşlukların ise, durağan haldeki arsenik atomlarına bağlı bulunmaları nedeniyle elektriksel iletkenliğe herhangi bir katkıları yoktur. Elektriksel iletkenliğin ortamdaki, yani iletkenlik bandına ulaşan elektronların (negatif yük taşıyıcılarının) hareketleri sonucu ortaya çıktığı bu tür yarıiletkenler "n-tipi" yarıiletkenlerdir.

Şekil 1.11 b'de saf germanyum kristalinde, örgü atomlarının arasına indiyum (In) gibi üç değerli elementlerden birinin girdiğini göstermektedir. Bu atomlar boş kalan yörüngelerini doldurabilmek için kendilerine komşu olan germanyum atomlarının elektronlarından birini kendine doğru çeker bu nedenle yerlerinden çekilen elektronun yerinde elektron boşluğu kalacaktır. Bu boşluklar germanyum içindeki elektronlar tarafından doldurulmak sureti ile kristal içinde elektronların hareketine zıt yönde pozitif yüklü boşlukların hareketi sonucu bir akım oluşur.

Bu durumda, kristal örgüye ait karakteristik bant yapısı içinde serbest elektron boşluklarına karşı enerji düzeyleri, değerlik bandının (db) biraz üzerinde ve ondan Şekil 1.11b'de gösterilen E_a kadar uzaklıkta yer almaktadır ve mutlak sıfır sıcaklığından daha yüksek sıcaklılarda (T>0 K), $E_a \cong 0{,}01$ eV değerindedir. Germanyum atomundan ayrılan bir elektron işte bu düzeylere çıkarsa geride elektron boşluğu bırakır. Bu nedenle bu düzeylere "akseptör düzeyleri" denir. Pozitif yüklü elektron boşluklarının ortam içindeki hareketleri, ortamın elektriksel niteliği üzerinde etkin bir rol oynamaktadır. Elektriksel iletkenliğin pozitif yüklü elektron

boşluklarının hareketleri sonucu ortaya çıktığı yarıiletkenlere "p-tipi yarıiletkenler" adı verilir (Gündüz 1999).

1.10.4 Bileşik Yarıiletken ZnO

Son yıllarda artan mor ötesi (UV) bölgede çalışan Lazer diyot (LD), ışık yayan diyot (LED) ve yüksek kapasite de veri saklama ihtiyacı, araştırmacıları klasik III-V yarıiletken malzemeleri dışında yeni malzeme arayışına sürüklemiştir. Bunun sonucunda, yasak enerji aralıkları geniş olan yarıiletkenler bu uygulamalara cevap verebilmelerinden dolayı tercih edilmişler ve son yıllarda oldukça fazla önem kazanmışlardır. Yasak enerji aralığı geniş olan yarıiletkenler genellikle II-VI grubuna ait bileşik yarıiletkenler olmakla beraber, bunlar çoğunlukla wurtzite kristal yapısına sahiptirler. II-VI bileşikleri hem kübik hem de hekzagonal yapıda olup, iyonik veya kovalent bağlanma yapabilirler. II-VI bileşikleri oluşurken II. grup elementlerinden olan Zn, Cd ve Hg VI. grup elementlerinden olan O, S, Se ve Te elementleriyle on iki tane ikili bileşik oluştururlar. CdS, CdZnS, ZnS, ZnO… v.b. gibi bileşikler örnek olarak verilebilir. Yasak enerji aralığı 1,8-4 eV olan bu bileşikler kızılötesi dedektörlerde, güneş pillerinde, lazer yapımında, çeşitli diyotlar vb. bir çok alanda kullanılmaktadırlar.

Tablo 1.7. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300 K)

Materyal	İletkenlik Tipi	E_g (eV)
CdS	n	2,42
CdSe	n	1,74
ZnO	n	3,2
ZnTe	P	2,25
ZnSe	n	2,67

Wurtzite kristal yapısı birim hücresinde dört atom içerir ve bu atomların ikisi Zn ikisi de O atomudur (Kobayasi, 1983: Kılıç, 2006). ZnO yarıiletkeni direk bant yapısına ve 3,37 eV'lik yasak enerji aralığına sahiptir ve sahip olduğu piezoelektrik,

optik ve elektrik özelliklerinden dolayı elektro-optik uygulamalarında (ışık yayan lazer diyotlar (LD) ile ışık yayan diyotlarda (LED)) umut veren bir malzeme olarak öngörülmektedir. Bu uygulamalar Bağ yapısının oldukça kuvvetli olması yüksek sıcaklıklarda çalışılabilen yüksek güç transistörlerinde kullanılmasını da sağlar. ZnO sahip olduğu bazı üstün özelliklerinden dolayı diğer geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlere göre daha fazla ilgi görmektedir. Bu anlamda oldukça fazla ilgi gören ve birçok uygulama alanında ticari anlamda geliştirilmiş bir yarıiletken olarak GaN'a göre sahip olduğu üstün özellikleri (Ryu, 2000: Kılıç, 2006) de şu şekilde sıralanabilir:

a) Yüksek kalitede ZnO, düşük kusur konsantrasyonlu büyütülebilir.

b) Yüksek kalitede ZnO, homoepitaxial ZnO film büyütmek için değerlidir.

c) ZnO, oda sıcaklığında bağlı eksitondan dolayı çok güçlü mor ışık yayınlayabilir.

d) ZnO, mor ışık gibi çok net tek renkli ışık yayabilir.

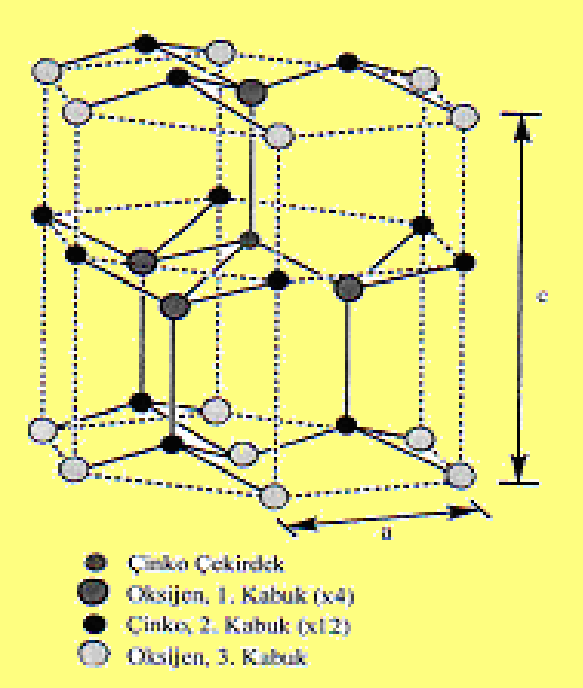
ZnO 'nun en önemli avantajı büyük eksiton bağlanma enerjisine (60meV) sahip olmasıdır. Bunun yanında parçacık radyasyonuna bilinen en dayanıklı malzeme olması da önemli bir avantajdır (Look, 2001: Kılıç, 2006). ZnO'nun elektriksel özelliklerini anlamak ve mükemmel bir özelliğe sahip malzeme elde etmek için, ZnO'da oluşan kusurları incelemek önemlidir. ZnO normal oksijen ve çinko basınçları altında çinko fazlalığından dolayı n-tipi iletkenlik gösterir.

1.10.5 Çinko Oksit Bileşiğinin Özellikleri

18. yüzyılın ortalarında, Alman kimyager Cramer Cadmia'nın metal çinkonun yansımasından ısı ve ışık veren oksitlenme elde edildiğini keşfetmiştir. Courtois Fransa'da 1781'de beyaz çinkoyu üretmiş, fakat 1840'a kadar sanayide kullanılmamıştır. Sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması), toksik madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi nedeniyle kurşun oksidin yerini almıştır. Ayrıca çinko oksit 19. yüzyılın ikinci yarısı süresince, kauçuğun ebonitleştirilme mekanizmasını kısaltmak için kullanılmış, 1906 yılında ilk ebonitleştirme organik

hızlandırıcılarının bulunması ile bu malzemelerin içinde aktivatör görevi gören çinko oksidin önemi artmıştır.

Çinko oksit, çeşitli bilimsel alanlarda kullanılan çok fonksiyonlu bir materyaldir. Çinko oksit bileşiğiyle hazırlanan filmler yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek geçirgenliğe sahiptir ve görünür bölgedeki yansımalarından dolayı, metal oksit yarıiletkenleri arasında en çok tercih edilen materyallerdir. Düşük dirençli çinko oksit filmler, III. grup elementleri olan Al, Ga, In veya VII. grup elementleri olan Flor gibi elementlerle katkılanarak elde edilirler. Şekil 1.12'de gösterildiği gibi çinko oksit birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta 4 O atomu, ikinci kabukta 12 Zn atomu ile çevrilmiştir.



Şekil 1.12. Çinko oksit bileşiğinin yapısı

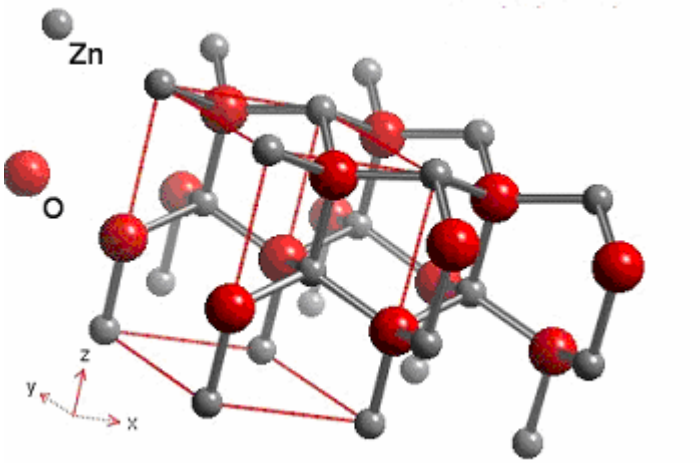
Çinko oksit 300 °C'ye kadar ısıtıldığında rengi beyazdan sarıya döner. Tek veya üç değerli bir atom kristal örgüsü içine girdiğinde de yarıiletken özelliğini sürdürür. Çinko oksit, doğada mineral zinkit olarak bulunan, hekzagonal yapıda kristalleşen bir bileşik olup, örgü sabitleri a=3,24 Å, c=5,20 Å değerine sahiptir. Ayrıca ince filmlerde çinko oksidin bulk wurtzite yapısını koruduğu ve tanecik

boyları 50-300 Å aralığında yer aldığı gözlemlenmiştir. Çinko oksit; organik ve inorganik asitlerle reaksiyona girebilen amfoterik bir bileşik olup, aynı zamanda hem alkaliler hem de amonyak çözeltisi içerisinde çözünerek çinko asetat oluşturabilen bir bileşiktir. Çinko oksit bileşiği, yoğunluğu (ρ):5,65-5,68 g/cm^3, erime sıcaklığı T=1975 ^{0}C, ısıl iletkenliği: 25,2 W m^{-1} K^{-1} olan bir bileşiktir (Kazmerski, 1980: Eren, 2006). Elektriksel özellikleri açısından çinko oksit, II-VI grup n-tipi yarıiletken bileşiklerden biri olup, oda sıcaklığında yaklaşık ~3,5 eV yasak enerji aralığına sahiptir. Çinko oksit yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve 10^{-3}-10^{+2} Ωcm değerleri arasında bir elektriksel özdirence sahiptir. Püskürtme yöntemiyle elde edilmiş Al katkılı ZnO filmleri %1 ile %5 arasında değişen farklı katkı oranlarında elde edilmiş ve bu yapılan çalışmalarda iletkenlik değerlerinin yaklaşık $2x10^{-2}$ Ωcm olduğu bulunmuştur (Eren 2006). Belirttiğimiz tüm bu özelliklerinden dolayı günümüzde ZnO yarıiletken ince filmler birçok alanda kullanılmaktadır. Son yıllarda kadmiyum oksit, kalay oksit ve indiyum oksit gibi çeşitli metal oksitler filmler de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunların arasından da en kullanışlı olanı çinko oksittir. Bu bileşikler kullanılarak elde edilen yarıiletken ince filmler birçok kullanım alanlarına sahiptir. Fotovoltaik uygulamalar, güneş pilleri, gaz sensörleri, güneş ısı kolektörleri, saydam elektrotlar bunlardan sadece bazılarıdır.

1.10.6 ZnO'nun Kristal Yapısı

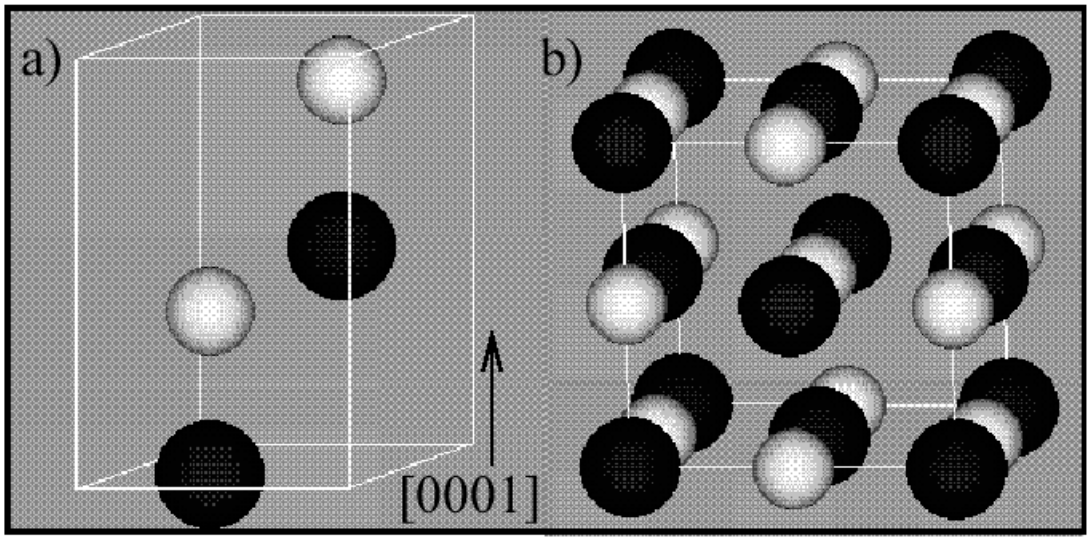
II-VI grubu bileşiklerin çoğu ya kübik ya zinc-blende (çinko sülfit)ya da hegzagonal würtzite yapısına sahiptir. ZnO' da II-VI grubuna ait olan bir yarı iletkendir. Çinko ve oksijenin birleşmesi ile oluşan yarı iletken ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan tetrahedral bir görünüşe sahiptir (Şekil 1.13). Bu tetrahedral yapıyı oluşturan bağlar tipik sp^3 kovalent bağlarıdır. Fakat bu materyaller aynı zamanda önemli bir iyonik kakteristiğe de sahiptir. ZnO'nun kristal yapısı würtzite, zinc-blende veya kaya tuzu fazlarında olabilir. Normal şartlar altında termodinamik olarak dayanıklı olan faz würtzite

fazdır. Zinc-blende faz kübik yapıların büyümesi ile kararlı hale gelir. Kaya tuzu fazı ise yüksek basınç altında gözlenebilmektedir.



Şekil 1.13 ZnO'nun Kristal Yapısı (Özgür, 2005)

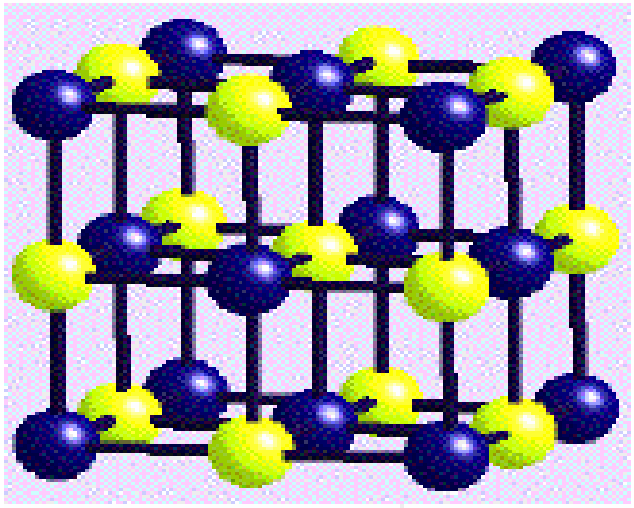
Latis sabitleri a= 3,250 Å ve c= 5,206 Å'duır. c/a oranı 1,60'tır ve ideal olan 1,633'den çok az bir miktar küçüktür. Zn ve O arasındaki mesafe c yönüne (z yönüne) paralel olarak 1,992 Å ve diğer üç yönde 1,973 Å'dur. Özgül ağırlığı 5,72 gr/cm^3'dür (Tuncel, 2007). Şekil 1.14'de wurtzite ve kaya tuzu yapıları görülmektedir.



Şekil 1.14 ZnO birim hücresinin a) Wurtzite görünüşü b) Kaya tuzu görünüşü.

1.10.6.1 Kaya Tuzu Yapısı

NaCl yapısı, Cl^- iyonlarının fcc modelini oluşturduğu, katyonların da N tane oktahedral boşluklar işgal ettiği bir yapı olarak dikkate alınır (Şekil 1.15). Şekilden her iyonun altı zıt yüklü iyon tarafından sarıldığı görülebilir. Bu nedenle her iki tür iyonunda koordinasyon sayısı (CN) 6 dır. Bu durumda yapıya 6:6 koordinasyonlu denir. Bu notasyonda ilk sayı katyonun, ikinci say anyonun CN larını gösterir.

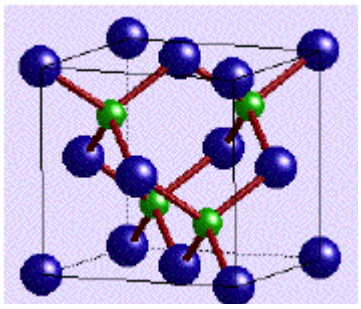


Şekil 1.15 NaCl yapısı

Merkez iyonun en yakın altı komşusu birim hücrenin yüzey merkezlerinde olan zıt yüklü iyonlardır. Biraz daha uzakta olan ikincil komşular birim hücrenin kenar ortasında bulunan aynı yüklü 12 iyondur. Üçüncül en yakın sekiz komşusu birim hücrenin köşelerinde olup merkez iyona göre zıt yüklüdür.

1.10.6.2 Sfalerit yapısı (Zn-blend)

Sfalerit veya Zn-blend(ZnS) yapısı genişlemiş bir fcc anyon örgüsüne dayanır. Katyonlar tetrahedral boşluklardan bir türü işgal ettiğinden koordinasyon sayısı CN: 4 : 4



Şekil 1.16 Zinc Blend(Zn-Blend) yapı

1.10.6.3 Wurtzit Yapısı

Bu kristal yapı hegzagonal sıkı paketlenmiş (hcp) yapısına dayanır. Würtzite yapı zinc-blende yapı ile yakından bağlantılıdır. Hegzagonal würtzite kristali kübik zinc-blend yapıdaki (111) eksenine karşılık gelen ve c ekseni olarak gösterilen tek bir kristalografik simetri eksenine sahiptir. Würtzite yapıdaki bir kristalin her primitif hücresinde 4 atom bulunmakla berber zinc-blende yapıda 2 atom bulunmaktadır.

Şekil 1.17'de würtzite kristal yapı görülmektedir. Şeklin kenarlarına oturan II atomları bu kristal örgünün hegzagonal olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Örgü parametreleri **a**, **b** ve **c** şeklinde verilmektedir. **a** ve **b** arasındaki açı 120˚ iken **c** vektörü bu iki vektöre diktir. Kartezyen koordinatlarda bu vektörler;

$$\vec{\mathbf{a}}=a(1,0,0) \tag{1.21}$$

$$\vec{\mathbf{b}}=a\left(\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0\right) \tag{1.22}$$

$$\vec{\mathbf{c}}=a\left(0,0,\frac{c}{a}\right) \tag{1.23}$$

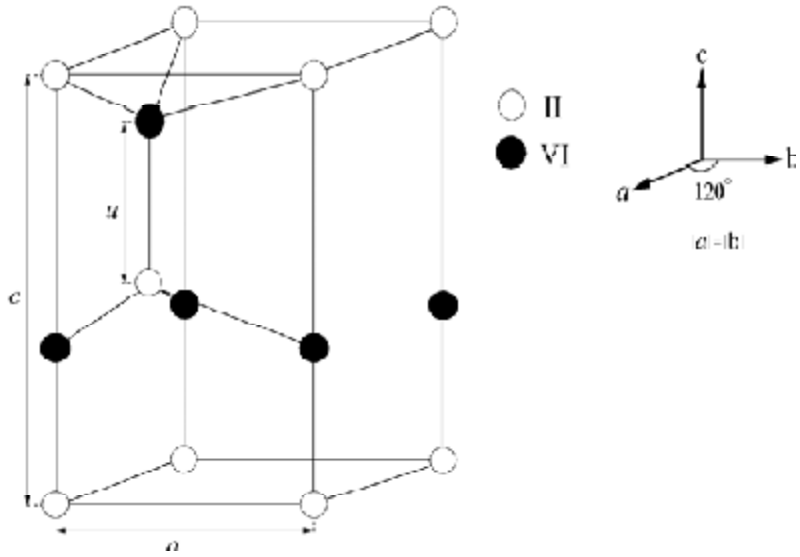
olarak verilir. Bu örgü vektörleri kullanarak primitif hücredeki atomların konumları II grubu atomu için;

$$\{0,0,0\} \text{ ve } \left\{\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}\right\} \tag{1.24}$$

VI grubu atomu için;

$$\{0,0,0\} \text{ ve } \left\{\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+u\right\} \tag{1.25}$$

şeklindedir.



Şekil 1.17 Würtzite kristal yapı

Bu kristal yapı zinc-blende kristal yapısına çok yakındır. Bunun nedeni iki yapıda da en yakın komşu atom sayısının 4 olması ve tetrahedral bağlanma göstermesidir. Zinc-blende yapıda en yakın komşu atomları arası bağ uzunlukları eşittir. Fakat würtzite yapıda bu dört bağın uzunlukları eşit değildir. [001] yönündeki bağ diğer üç bağdan daha uzundur. Bunun nedeni ise u iç parametresinin hesaplanan deneysel ve teorik değerlerinin ideal değer olan 0.375'ten büyük olmasıdır. u= 0.375 ve c/a=√8/3 alındığında bu yapıdaki bağ uzunlukları ile çinko sülfit (zinc-blende) yapıdaki bağ uzunlukları eşit olmaktadır. Würtzite yapı **a** ve **c** olan iki örgü parametresi ile hegzagonal birim hücreye sahiptir.

Gerçek bir ZnO kristalinde würtzite yapı, c/a oranı ya da u değerinin değimesiyle ortaya çıkar. c/a oranı ve u parametresi arasında güçlü bir ilişki vardır. c/a oranı azaldığında u parametresi artar.Bu ifadeler arasındaki bağıntıyı

$$u=\left(\frac{1}{3}\right)\ \left(\frac{a^2}{c^2}\right)+\frac{1}{4} \qquad (1.26)$$

şeklinde açıklamak mümkündür.

Oda sıcaklığında belirlenen örgü sabitlerinin deneysel ve teorik olarak çok iyi uyum gösterdiği bulunmuştur. Örgü sabitleri çoğunlukla a parametresi için 3.24Å-3.250 Å ve c parametresi için 5.2042Å-5.2075Å aralığında değişmektedir. c/a oranı ve u parametresi sırasıyla 1.593Å'den 1.6035Å'e ve 0.383Å'den 0.3856Å' ya yavaşça değişir.

İdeal würtzite kristal yapıda sapma örgü kararlılığı ve iyonikliğine bağlıdır. Nokta kusurları ve genişleyen kusurlar örgü sabitinin değerini arttırır.

1.10.6.4 Örgü Parametreleri

Örgü parametreleri, özellikle bir yarıiletken aygıt geliştirileceğinde göz önünde bulundurulması gereken çok önemli parametrelerdir. Bir yarı iletkenin örgü parametreleri genellikle şu faktörlere balkıdır. İletim bandının en alt kısmında elektronlarla doldurulmuş bölgenin potansiyelini etkileyen serbest elektronların konsantrasyonuna, safsızlıkların ve kusurların konsantrasyonuna, yüzey gerilimine ve sıcaklığa bağlıdır.

1.10.7 ZnO' nun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

1.10.7.1 Renk

Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renktedir. Ancak ısıtıldığında sarı rengini alır. ZnO, farklı sıcaklıklara ısıtıldığında sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı başta olmak üzere farklı renkler de alabilir. Bu renk farklılıkları kristal yapıdaki % 0,02-0,03 oranındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır (Toplan, 1998).

1.10.7.2 Ergime Sıcaklığı ve Buhar Basıncı

ZnO ergime özelliğine sahip değildir ve bozulma sıcaklığı yaklaşık olarak 1975 ± 25^{o}C'dir. Kısmi buharlaşma ise 1300^{o}C'nin üzerinde meydana gelir.

1458^{o}C'nin üzerinde buhar basıncı artar ve 1500^{o}C'de buhar basıncı 12 mmHg ve 1700^{o}C'de 760 mmHg'ya ulaşır(Toplan, 1998).

1.10.7.3 Eriyebilirlik

ZnO suda çözünme özelliğine sahip değildir, çözünebilirliği 25 ^{o}C 'de 0,005gr/lt'dir. ZnO'nun sulu amonyaktaki çözünürlüğü ise daha fazladır (0,28 gr/lt). ZnO hem asit hem de baz içersinde çözünür, yani amfoterdir (Toplan, 1998).

1.10.7.4 Elektronik yapısı ve elektriksel iletkenlik

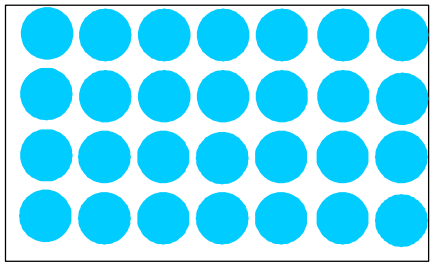
ZnO, n-tipi yarı iletkenlik özelliğine sahiptir, hareketli elektronlar elektrik iletimini ($Zn_{(1+x)}O$) sağlarlar ve ZnO'nun elektrik iletimini Li_2O ve Al_2O_3 gibi bazı oksitlerin değişik miktarlarda ilavesiyle farklılık göstermektedir. ZnO'nun elektronik yapısı, tamamen dolu bir 2p (O^{-2}) bandı ve boş bir 4s bandı (Zn^{-2}) içermektedir. Yasak bölgenin genişliği ise yaklaşık olarak 3.3 eV'tur.

1.11 Manyetizma

1.11.1 Diyamanyetizma

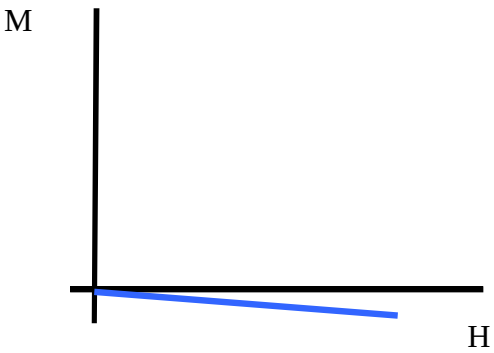
Diyamanyetik malzemeler negatif mıknatıslanmaya sahip manyetik malzemeler olarak düşünülebilir. Diyamanyetik malzemelerde atomlar net bir manyetik momente sahip değillerdir. Fakat malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında yörüngedeki elektronlar bu manyetik alanla etkileşir ve hızları değişir. Bu elektronlar bir teldeki akım gibi düşünülebilir, bir çembersel telde akım değiştirildiğinde bu akımı eski haline dönüştürmeye çalışan bir elektromotor kuvveti meydana gelir. Bu etki yörüngelerde dolaşan elektronlarda da meydana gelir ve dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı başka bir manyetik alan (mıknatıslanma) oluşur. Bu durumda malzeme dışarıdan uygulanan manyetik alanı yavaşça itmiş olur. İşte bu tip manyetik malzemelere "Diyamanyetik"

malzemeler denir. Şekil 1.18'de görüldüğü gibi eğer her bir mavi daireyi bir atom olarak düşünürsek, bu atomların hiç birinin net manyetik momentleri yoktur, sadece harici bir manyetik alanla karşılaştıklarında tepki veririler.



Şekil 1.18 Diamanyetik malzemenin atomları

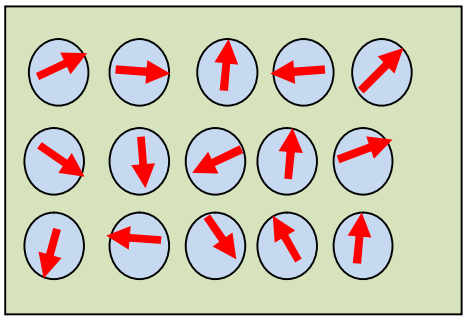
Şekil 1.19'de ise diyamanyetik bir malzemenin dışarıdan uygulanan bir manyetik alana (H) nasıl bir tepki verdiği görülmektedir. Bu tepki görüldüğü gibi, malzemenin uygulanan alana zıt yönlü bir manyetik alan, yani, mıknatıslanma (M) meydana getirmesidir. Ayrıca bu grafikten dış manyetik alan arttıkça, malzemenin meydana getirdiği alanında arttığı görülmektedir. Kısaca grafiğin $M = -\chi H$ ile verilen bir ilişkiyi temsil ettiği görülmektedir. Burada $-\chi$ diamagnetik malzemenin manyetik duygunluğu adını alır ve negatif bir niceliktir. M, H ile aynı birime (A/m) sahip olduğundan $-\chi$ birimsizdir.



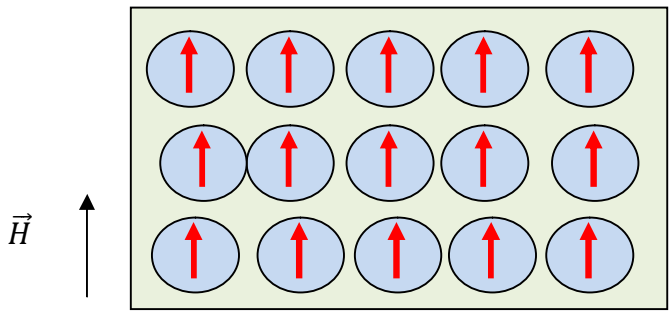
Şekil 1.19 Diamanyetik bir malzemenin M-H grafiği

1.11.2 Paramanyetizma

Paramanyetik malzemelerde her bir atom bir net manyetik momente sahiptir, fakat bu manyetik momentler örgü içerisinde rastgele yönlenmişlerdir. Bu rastgele yönelimden dolayı malzeme üzerinde herhangi bir dış manyetik alanın etkisi yokken bu malzemenin mıknatıslanması sıfırdır. Fakat dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında bu rastgele yönlenmiş manyetik momentler uygulanan alan doğrultusunda yönelmeye zorlanırlar ve hepsi birlikte uygulanan alanla paralel toplam bir manyetik alan, aslında mıknatıslanma oluşturur. Sekil 1.20'da dışarıdan bir manyetik alan uygulanmıyorken örgü içerisindeki atomların manyetik momentlerinin rastgele yönelimleri görülürken, Sekil 1.21'de malzemenin üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında atomların manyetik momentlerinin yaklaşık olarak nasıl dizildikleri görülmektedir. Aslında bu durum sistemin dış alanın etkisi ile alabileceği en son durumdur: Zayıf alanda bu yönelimler tam olmayabilir, kısmi yönelemler alan arttıkça şekildeki biçimi alır.

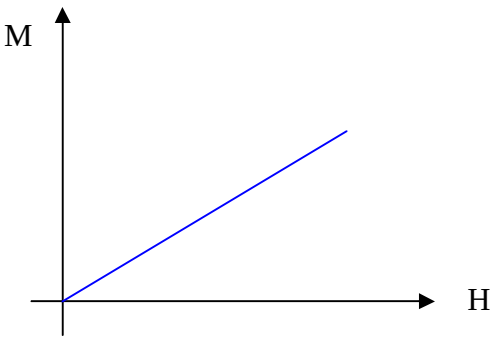


Şekil 1.20 Paramanyetik bir malzemenin dış alan yokken kirastgele olan manyetik düzenlenimi



Şekil 1.21 Dış manyetik alan altında Paramanyetik bir malzemenin alabileceği en düzenli hal

Şekil 1.22'de ise Paramanyetik bir malzemenin üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisinde düzensiz olan atomik manyetik momentler H arttıkça alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamış ve dolayısıyla dış manyetik alanla aynı yönde bir mıknatıslanma değeri oluşturmaya başlamışlardır. Ayrıca yine şekilden dış manyetik alan arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanmasının da orantılı (lineer) olarak arttığı görülmektedir. Bu, dış alanın daha fazla atomik manyetik momenti düzenlemesinden kaynaklanır. Başlangıçta H'ın küçük değerleri için M = χ H (Burada χ, genelde sıcaklığa bağlı pozitif ve küçük bir nicelik olup manyetik dugunluk adını alır) ilişkisi geçerlidir.



Şekil 1.22 Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği

Paramanyetik davranış Curie Yasası ile verilir. Curie Yasası'na göre manyetik duygunluk (alınganlık) (χ) aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \tag{1.27}$$

Burada "C" Curie sabiti olup

$$C = \frac{N\,\mu_B^2}{k} \tag{1.28}$$

ile verilir.

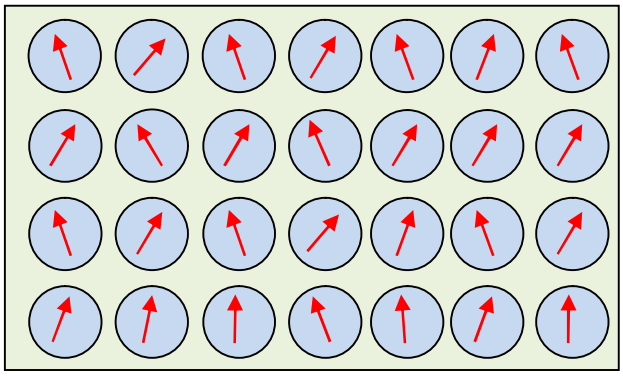
Alınganlık ifadesinden görüldüğü gibi dışarıdan manyetik alan uygulandığında malzemem içerisindeki manyetik momentler düzenlenir ve mıknatıslanma artar. Fakat sıcaklık arttırıldığında ısısal titreşimlerden dolayı mıknatıslanma (M) ve dolayısıyla alınganlık (χ) değeri azalır. Çünkü ısısal titreşimler yüzünden atom hareket etmeye başlar ve bu atomun manyetik momentinin de yön değiştirmesine neden olur. Bu da toplam mıknatıslanmanın azalmasına neden olur. Fakat Curie yasası, manyetik momentlerin birbirleriyle etkileşmediği durumlarda işe yarar. Eğer bu etkileşmelerin olduğunu varsayarsak bu sefer devreye Curie-Weiss yasası devreye girer. Bu yasa ise su şekilde ifade edilir:

$$\chi = \frac{C}{T-Q} \tag{1.29}$$

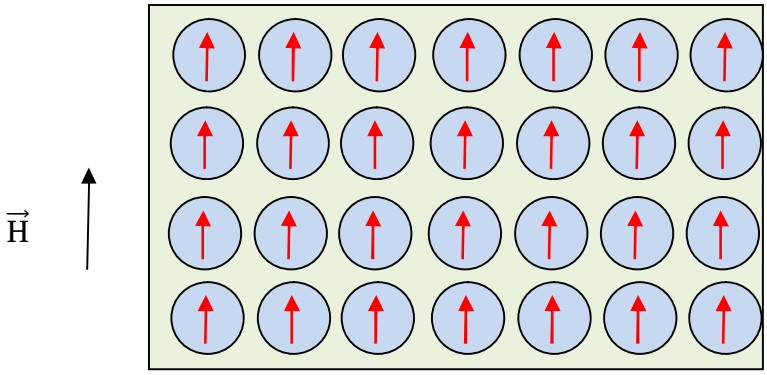
Burada Q bir sıcaklık sabitidir. Bu sabit sıfır, artı ya da eksi işaretli bir değer alabilir. Q = 0 olduğunda Curie-Weiss yasası Curie yasasına dönüşür. Yani bu durumda malzeme içerisindeki manyetik momentler birbirleriyle etkileşmemektedir. Eğer Q sıfırdan farklıysa bu sefer malzeme içerisinde bulunan manyetik momentler arasındaki etkileşmeler göz önüne alınır. Bu durumda malzeme geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı; T_c) üstünde "Paramanyetik" olur. Q'nun artı işaretli olduğu durumlarda malzeme geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı; T_c) altında "ferromanyetik", Q'nun eksi işaretli olduğu durumlarda malzeme geçiş sıcaklığının (Neel sıcaklığı; T_N) altında "antiferromanyetik" olur.

1.11.3 Ferromanyetizma

Ferromanyetik bir malzemede her bir atom net bir manyetik momente sahiptir ve bu atomların manyetik momentleri birbirleriyle etkileşirler. Bu durumda bütün manyetik momentler birbirlerine paralel ve aynı yönlü bir yapı almaya çalışırlar. Bu etkileşme ilk kez Weiss tarafından moleküler alan teorisi olarak bulunmuştur. Bu teoriye her bir manyetik moment diğer manyetik momentlerin oluşturduğu tüm ortalama moleküller manyetik alan etkisindedir. Çünkü Curie-Weiss yasasındaki Q bu moleküler alanın etkisi ile oluşur. Kuantum mekaniksel olarak, ferromanyetizmanın Heisenberg modelinde manyetik momentlerin paralel düzenlenmesi komşu manyetik momentler arasındaki değiş tokuş etkileşmeleriyle açıklanır. Sekil 1.23'de ferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin dizilimleri verilmiştir. Sekil 1.24'de ise manyetik alan altındaki ferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin en düzenli dizilimleri verilmiştir.



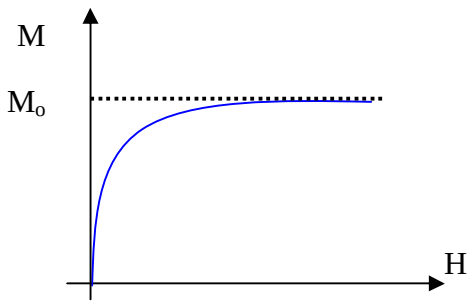
Şekil 1.23 Geçiş sıcaklığı T_c'nin altındaki ferromanyetik bir malzemenin en düzenli manyetik dizilişi



Şekil 1.24 Dış manyetik alan altında ferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi

Şekil 1.25'de ise ferromanyetik bir malzemenin üzerine dışardan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisindeki atomlar daha fazla düzenlenirler ve malzemenin toplam mıknatıslanmasını arttırırlar. Dış alan daha arttırıldığında ise malzemede artık düzenlenecek atom kalmadığından, toplam mıknatıslanma bir doyuma, M_o, ulaşır.

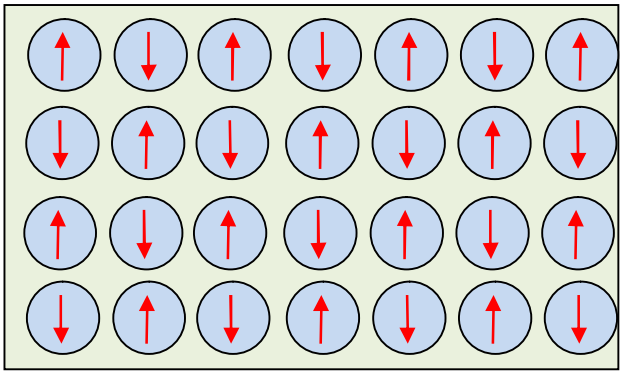
Weiss ayrıca moleküler alan teorisinde malzeme içindeki manyetik bölgelerden (domain) bahseder ve bu manyetik bölgeler içindeki manyetik momentlerin hepsinin aynı yönlü ve paralel olduğunu söyler. Manyetik bölgeler malzemenin uygulanan alan karşısında nasıl davranacağını belirler. Ferromanyetik malzemeler genelde doyma mıknatıslanmalarına bakılarak karşılaştırılırlar.



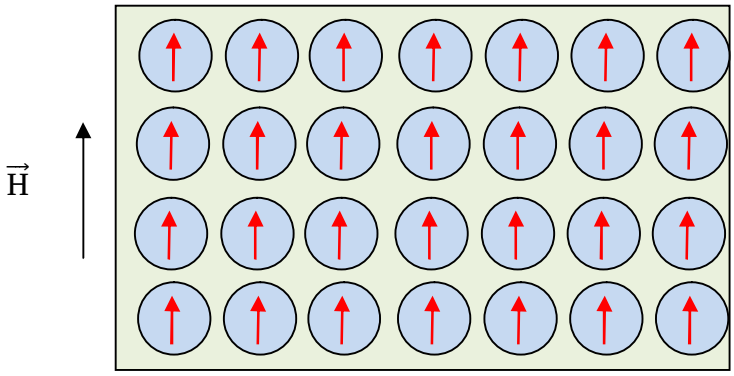
Şekil 1.25 Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği

1.11.4 Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemelerde atomlar net manyetik momente sahiptirler ve bu komşu manyetik momentler birbirlerine anti-paraleldir. Yani en yakın komşu manyatik momentler birbirlerinin etkilerini yok etmeye çalışırlar. Bu yönelimlerin ters olmasının nedeni değiş tokuş etkileşimleridir. Bu durumda malzemede net bir manyetik moment olmadığından malzeme Paramanyetik gibi davranmış olur, çünkü atomların manyetik momentleri birbirlerinin etkilerini yok ederler. Şekil 1.26'de Antiferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin nasıl dizildikleri verilmiştir. Eğer şekildeki vektörler, eşit kuvvetli düşünülürse birbirlerinin etkilerini nasıl yok ettikleri görülmektedir. Sekil 1.27'da ise bu malzemeye dışardan çok kuvvetli bir manyetik alan uygulandığında atomik manyetik momentlerinin nasıl düzenlendikleri verilmiştir.

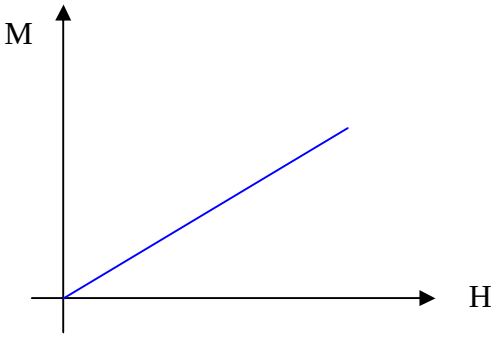


Şekil 1.26 Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi



Şekil 1.27 Kuvvetli bir dış manyetik alan altında Antiferromanyetik bir malzemenin düzenlenimi

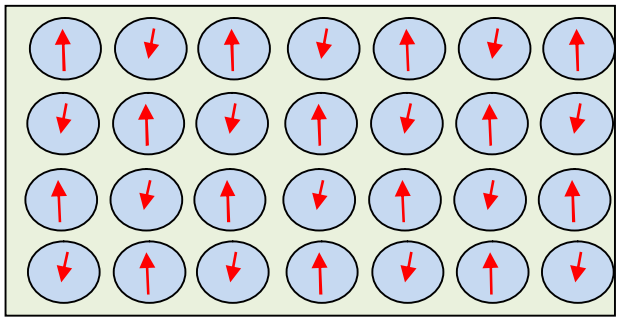
Şekil 1.28'de ise antiferromanyetik bir malzemenin üzerine dışardan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisinde dış manyetik alana ters yönelimli olan atomik manyetik momentler alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamış ve dolayısıyla dış manyetik alanla aynı yönde bir mıknatıslanma değeri oluşturmaya başlamışlardır. Ayrıca yine şekilden dış manyetik alan arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanmasının da arttığı görülmektedir.



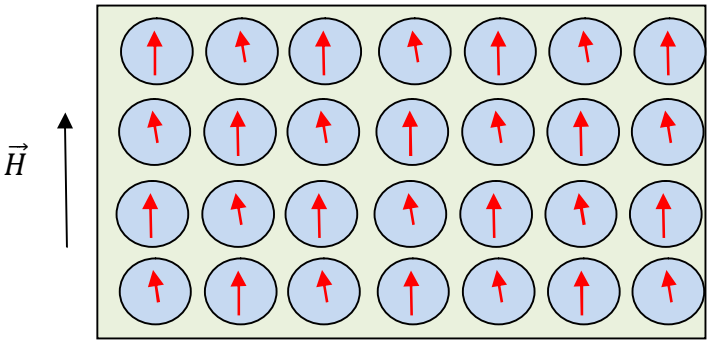
Şekil 1.28 Antiferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği

1.11.5 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetizma karmaşık kristal yapılarında görülür. Bu tip malzemelerde değiş tokuş etkileşmeleri manyetik momentleri paralel hale getirir. Fakat kristal içerisindeki bazı bölgelerin manyetik yönelimi kristalin genel yönelimine ters olur, bu bölgelerde toplam mıknatıslanmanın azalmasına neden olur. Bu malzemeler ferromanyetik malzemelere benzemekle birlikte doyma mıknatıslanmaları ferromanyetik malzemelerden daha düşüktür. Şekil 1.29'de ferrimanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin dizilimleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi örgü içerisindeki manyetik momentler birbirine paraleldir. Fakat yönelimleri farklı olan atomların, manyetik kuvvetleri de birbirlerinden farklıdır. Şekil 1.30'da bu malzemeye dışardan bir manyetik alan uygulandığında, atomların manyetik momentlerini nasıl dizildikleri verilmiştir.

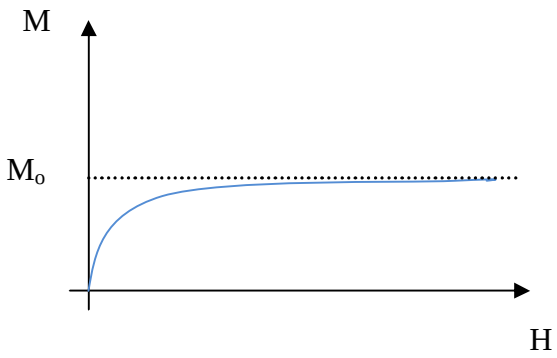


Şekil 1.29 Ferrimanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi



Şekil 1.30 Dış manyetik alan altında ferrimanyetik bir malzemenin düzenlenimi

Şekil 1.31'da ise ferrimanyetik bir malzemenin üzerine dışardan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Bu tepki ferromanyetik bir malzemenin verdiği tepkiye oldukça benzemektedir. Fakat bu malzemelerin doyma mıknatıslanması değerleri ferromanyetik malzemelere göre daha düşüktür. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisindeki atomlar alanla aynı yönde dizilmeye başlarlar. Alan arttıkça bu diziliş daha düzenli olur. Sonuçta da malzemenin toplam mıknatıslanmasını arttırırlar. Dış alan daha da arttığında ise, malzemede artık düzenlenecek atom kalmadığından, toplam mıknatıslanma doyum değerine ulaşır.

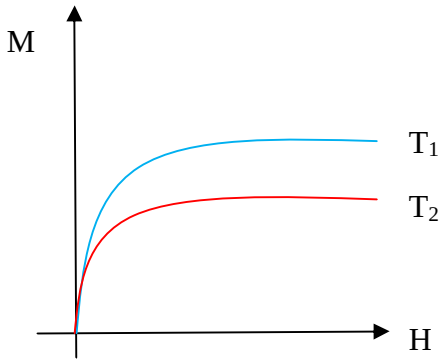


Şekil 1.31 Ferrimanyetik bir malzemenin M-H grafiği

1.11.6 Doyum mıknatıslanması

Doyum mıknatıslanması bir manyetik malzemeden elde edilebilecek en büyük mıknatıslanma değeridir. En büyük mıknatıslanma değeri malzeme içerisindeki manyetik bölgelerin hepsinin paralel olması ve aynı yöne yönlenmesiyle elde edilir. Mıknatıslanma daha fazla artamaz, çünkü malzemedeki tüm atomik manyetik momentler birbirine paralel yönlenmiştir. Doyum mıknatıslanması sıcaklıktan etkilenen bir özelliktir, sıcaklık arttığı zaman doyum mıknatıslanması değeri düşerken, sıcaklık azaldığı zaman artar. Bunun nedeni ısısal titreşimlerden dolayı atomların manyetik momentlerinin yönelimlerinin değişmesi ve toplam

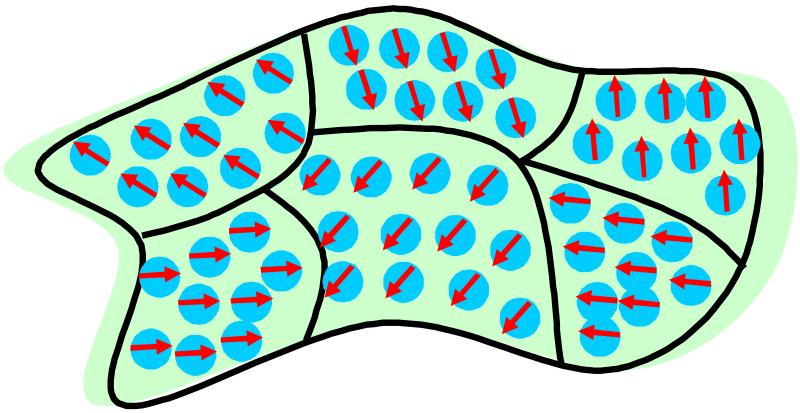
mıknatıslanmanın azalmasıdır. Doyum mıknatıslanması kavramı sadece "ferromanyetik" ve ferrimanyetik malzemelerde görülmektedir. Diğer manyetik malzemelerde ise bu doyum halinin olmamasının nedeni ısısal titreşimler veya değiş tokuş etkileşimleri gibi etkilerdir. Çünkü bu tip etkileşimler örgü içerisindeki atomların manyetik momentlerinin aynı yönelimde olmalarını izin vermemektedirler. Sekil 1.32'de ferromanyetik bir malzemenin iki farklı sıcaklıktaki M-H ergileri verilmiştir. Bu şekilde T_2 sıcaklığı T_1 sıcaklığından yüksektir ve bu yüzdende T_2 sıcaklığına ait doyum mıknatıslanması daha düşük bir değerdedir.



Şekil 1.32 Doyum mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi (T2 > T1)

1.11.7 Manyetik bölgeler

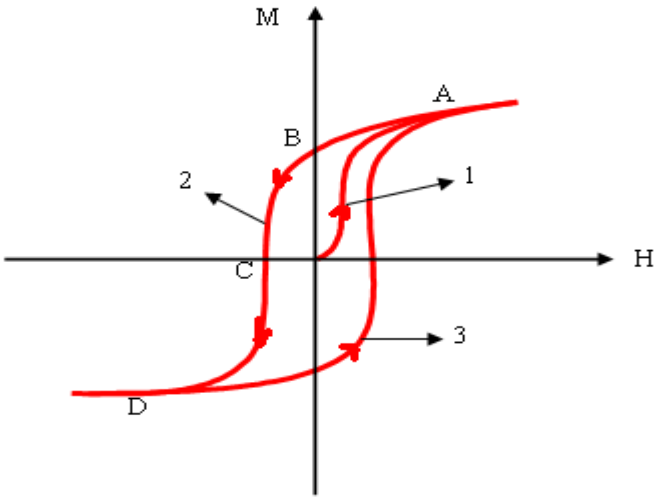
Manyetik bölgeler çok sayıda atomik manyetik momentlerin bir araya gelerek oluşturdukları bölgelerdir. Bu bölgeler içindeki momentlerin hepsi birbirine paralel olarak aynı yönde (kolay eksen yönünde) yönelmiş durumdadırlar. Yani her bir manyetik bölge kendi doyum mıknatıslanma değerindedir. Şekil 1.33'de bir manyetik malzeme içerisindeki manyetik bölgeler ve bu bölgelerin manyetik yönelimleri görülmektedir.



Şekil 1.33 Bir malzemedeki manyetik bölgeler

Manyetik bölgeleri anlatırken bölge duvarlarından da bahsetmek gerekir. İki farklı yönelimli manyetik bölge alırsak, bu manyetik bölgeler arasındaki sınırda manyetik momentler bir bölgedeki değiş tokuş etkileşimleri nedeniyle tetrici (bir süreç içerisinde) olarak geçiş yapar. Bu sınıra bölge duvarı denir. Bu yönelimler manyetik bölgelerin kolay eksen yönelimlerinden farklıdır ve bu yüzden de daha yüksek enerjiye sahiptirler.

1.11.8 Manyetik Döngü (Histerisis)



Şekil 1.34 Manyetik histerisis eğrisi

Ferromanyetik ve Ferrimanyetik malzemeler gibi net manyetik momentlere sahip olan malzemelerde doğrusal (hysterisis) olmayan bir Mıknatıslanma-Uygulanan Alan (M-H) eğrisi gözlenir, bu davranış malzemelerin yukarıda tanıtıldığı gibi manyetik bölgelerden oluşmalarından kaynaklanır. Bu eğri genel olarak, bir manyetik malzemenin manyetik olarak sert mi yoksa yumuşakmı doyum mıknatıslanması değeri, kalıcı mıknatıslık değeri, zorlayıcı alan değeri gibi bilgileri verir.

Şekil 1.34'de ilk olarak 1 numaralı eğride sıfırdan başlayarak örneğe dışardan bir manyetik alan uygulandığında, örnek içerisindeki manyetik bölgeler alan yönünde hemen düzenleniyorlar ve malzeme "A" noktasında doyum mıknatıslanması değerine ulaşıyor. Daha sonra dış manyetik alan sıfıra doğru azalmaya başladığında (2 numaralı eğri) manyetik bölgeler önce kolay eksenleri doğrultusunda düzenlenmeye başlıyorlar. Fakat uygulanan alan sıfır olduğunda bazı manyetik bölgeler tam olarak kolay eksenleri doğrultusunu alamadan kalırlar, işte bu manyetik bölgeler "B" noktasında ki kalıcı mıknatıslanma değerini oluştururlar. Şimdi dış alan ters yönde uygulanıp arttırılmaya devam edilirse "C" noktasında ki uygulanan alan değerinde malzemeden hiçbir mıknatıslanma değeri elde edilemez, yani dışarıdan bir etkiyle malzemenin mıknatıslanması "sıfır" yapılmış olur. Bu değere zorlayıcı alan denir ve bu değer bize bir malzemenin mıknatıslanmasının ne kadar kolay ya da zor kaldırılabileceği konusunda bilgi verir. Manyetik alan ters yönde arttırılmaya devam ettirildiğinde malzeme içindeki manyetik bölgeler ters yönde (manyetik alan yönünde) yönlenip "D" noktasında eksi olarak doyuma ulaşacaklardır. Bu doyumdan sonra ters uygulanan alan azaltılıp daha sonra ilk yönelimle yeniden uygulandığında da (3 numaralı eğri) üstteki eğrinin simetriği bir eğri elde edilmiş olacaktır. İşte bu çevrime "manyetik histerisis" denir.

1.11.9 Zorlayıcı alan (Coercivity)

Bir önceki kesimde söylediğimiz gibi zorlayıcı alan malzemenin mıknatıslanmasını sıfır yapmak için gerekli dışardan uygulanan manyetik alan değeridir. Manyetik malzemelerde genelde zorlayıcı alan değeri 10000 A/m'nin üzerinde olanlar "sert

manyetik malzemeler", zorlayıcı alanı 10000 A/m'nin altında olanlar "yumuşak manyetik malzemeler" olarak adlandırılırlar. Sert manyetik malzemelerde manyetik bölgelerin kolayca düzenlenmemesi ve bölge duvarlarının kolayca hareket etmemesi istenir. Bunun için malzemenin güçlü bir manyeto kristalografik anizotropiye sahip olması gerekir. Ya da buna alternatif olarak malzemeler nano boyutlarda gözlenen "şekil anizotropisine" sahip olabilirler.

1.11.10 Parçacıklar arası değiş-tokuş etkileşimleri

Parçacıklar arası değiş tokuş etkileşimleri malzemenin genel manyetik karakterini etkileyen önemli bir parametredir. Çünkü parçacıklar arası bu etkileşimler parçacıkların manyetik momentlerinin yönelimlerini etkiyebilecek durumda olabilirler. Parçacıklar arası bu etkileşimler parçacıkların yüzeylerindeki atomların sayısı ile doğru orantılı artarken, parçacıklar arası uzaklıkla ters orantılı olarak azalmaktadır. Parçacık boyutu azaldıkça yüzey/hacim oranı artar ve bu da diğer atomlarla etkileşebilecek atomların sayısını arttırır, dolayısıyla da küçülen parçacıklar çevresindeki parçacıklarla daha çok etkileşmeye başlar. Bu etkileşimin parçacıklar arasındaki mesafeye ile ters orantılı olmasının nedeni ise mesafe azaldıkça bu dış yüzey atomlarının etkileşme mesafesinin azalması, dolayısıyla etkileşimlerinin artmasıdır. Yani parçacıklar birbirlerine yaklaştıkça yüzey atomları birbirleri ile daha etkin etkileşirken, mesafe arttığında bu etkileşme azalır.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Elektronik aletlerde elektron spininin kullanılması seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlerin (DMS) araştırılmasını ilgi çekici hale getirmiştir. Yüksek Curie sıcaklığına sahip DMS'lerin ferromagnetikliğinin keşfedilmesinden sonra ilgi oldukça artmıştır: Kulatov (2004) e göre, H. Ohno, $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (110 K) üzerinde; K. Ueda Zn_{1-x} Co_xO (300 K) üzerinde ve S. Sonada $Ga1_{-x}Mn_xN$ (940 K)üzerinde araştırmalarda bulundu. Bu DMS'lerde geçiş metalleri (transition metals, TM) iyonları belki elektriksel olarak aktif ve x konsantrasyonu yaklaşık 0,05'ten 0,15'e doğru artmaktadır. Bu nedenle de metalik iletkenlik gözlenebilmektedir. Bununla birlikte, boşluk konsantrasyonu genellikle TM konsantrasyonundan daha düşüktür. Klatov ve arkadaşları (2004) bu çalışmasında, würtzit ZnO ve zinc-blende ZnTe bazlı DMS'lerin ferromagnetiklik (FM) ve antiferromagnetikliğinin (AFM) ne kadar kararlı olduğunu kuramsal olarak çalışmışlardır. LSDA (Local Spin Density Approximation) hesaplamaları LMTO (Linear Muffin Tin Orbitals) metodu ile 64 atomlu bir süper hücre ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda x değerleri olarak x=0.03, 0.063, 0.125 ve 0.25 almışlar. TM atomlarının dağılımının etkisini çalışmak için, TM atom katkılarının düzgün aralıklarla sıralanması sağlanmıştır.

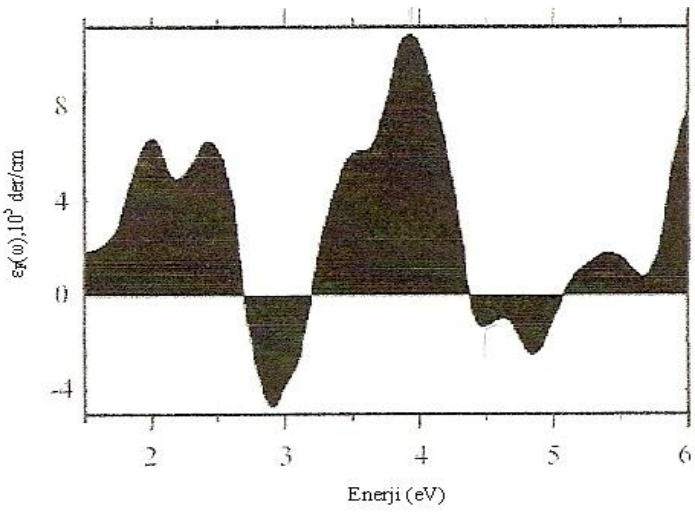
Tablo 2.1. x=0.125 için iki farklı moleküle katkılanmış geçiş elementi katkılarının geçiş metali çifti başına eV cinsinden (E_{AFM}-E_{FM}) farkı. Düzgün dağılımlar için değerler parantez içinde verilmiştir.

Ev Sahibi Materyal	Katkılandırılmış Atom				
	V	Cr	Mn	Fe	Co
ZnO	+0.205	+0.294	-0.017	+0.093	+0.091
	(+0.027)	(+0.108)	(+0.010)	(+0.013)	(+0.012)
ZnTe	+0.530	+0.540	-0.044	-0.074	-0.128
	(+0.290)	(+0.237)	(-0.018)	(+0.028)	(-0.116)

ZnO'da, Mn atomu spin yukarı bandını tamamen doldururken 5 tane ekstra elektron verir. Kulatov ve arkadaşları(2004) hesaplamalarında sadece $Zn_{0.875}Mn_{0.125}O$'da ΔE'nin negatif olduğunu göstermektedir (Tablo 2.1). ZnTe' nin

hacmi ZnO'dan 2.37 kez daha büyük olduğundan ZnTe bazlı DMS'lerin safsızlık durumlarının enerjileri karşılaştırılan $Zn_{1-x}M_xO$' dan ~2eV daha düşüktür. ZnTe bazlı DMS'lerin antiferromagnetizasyonunun bu enerji kayması M= Fe, Mn ve Co' dan kaynaklanmaktadır. Hesaplanan toplam magnetik moment M siteleri yerleşkelerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte M safsızlıkları etrafındaki spin yönelimleri farklıdır. Zn_{1-x} M_xO'da tüm magnetik momentler M momentine paralel iken $Zn_{1-x}M_xTe$' de yakın Te atomlarının momentleri anti paraleldir ki bu durumun B. Beschoten ve arkadaşlarının deneyi ile uyumlu olduğu Kulatov ve arkadaşlarının (2004) çalışmalarında belirtilmektedir.

E. Kulatovun makalesinde belittiği gibi Saito ve arkadaşları (2002) $Zn_{0.8}Cr_{0.2}Te$ malzemesinin MCD spektrumunu ve magnetik özelliklerini ölçtüler. ~ 300 K Curie sıcaklığında 3.7 ve 4.3 eV'da iki tane MCD piki tespit ettiler. Spin-orbit etkileşimi içeren Cr atomlarının LMTO metodu ile $Zn_{0.75}Cr_{0.25}Te$'nin FM özelliği için Faraday yönelimini hesapladılar ki bu yönelim MCD ile orantılıdır. Deneysel 3.7 eV MCD pikinin Cr atomlarının düzgün sıralılığından kaynaklandığı tespit edildi ve esas olarak bunlar (3d-Cr)'den (5p-Te)'ye optik interband geçişleridir.



Şekil 2.1. Düzgün dağılımlı $Zn_{0.75}Cr_{0.25}Te$ için hesaplanan enerji

Bununla birlikte (4.3 eV)'daki diğer durum bu teori ile açıklanamamaktadır. Magnetizasyon verileri manyetik momentin Cr atomu başına $2.6\mu_B$'ye olduğunu ortaya koymuştur. Ancak Kulatov ve arkadaşlarının(2004) hesapladığı magnetik

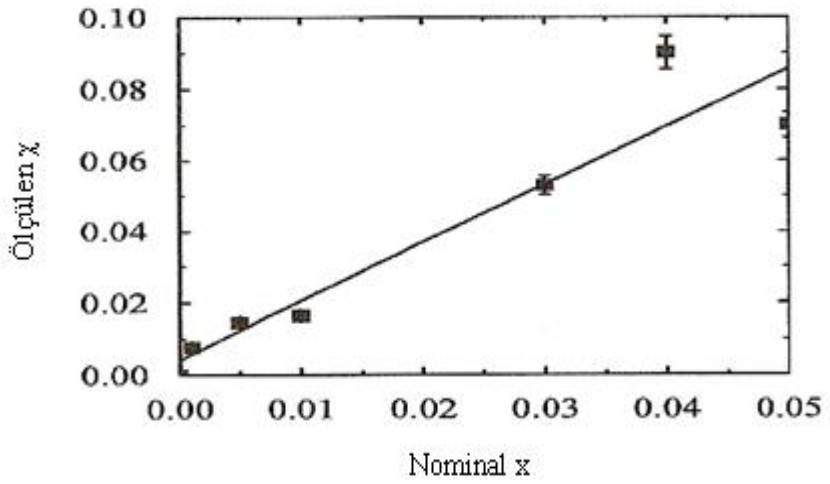
moment krom atomu başına yaklaşık 3.92μ_B 'dir. Yani magnetik olarak aktif bölüm sadece % 67'dir. Bu da belki magnetik ölüm fazının (AFM) varlığını ortaya çıkarmaktadır.

Curie sıcaklığı oda sıcaklığının üstünde olan ile aynı derecede oksit ve nitratlardan oluşan bir grup seyreltilmiş yarı iletken yüksek yoğunluklu oldukça düşük güçlü hafızalarda, spin transistorlerde, spin-kutuplu ışık yayıcılarda, elektriksel kontrollü magnetik sensörlerde ve aktuatörlerde, elektronik ve optiksel görevlerde kullanılmaktadır. Yüksek magnetik geçiş sıcaklıkları kuralları için umut verici aday seyreltilmiş geniş band aralığına sahip olan oksit yarı iletkenleridir. Bu konuya odaklanmalar, ZnO %5 Mn ve yüksek elektron boşluğu (hall) konsantrasyonu ile oda sıcaklığı üzerinde ferromagnetikliğini teorik olarak ortaya koyarak gösteren Dietl ve arkadaşları (2000) sayesinde olmuştur. Seyreltilmiş magnetik oksitlerin yüksek sıcaklıklarda geçiş sıcaklığına sahip ferromagnetik malzemeler olduğunu ilk kez TiO_2 içerisine Co katkılandıran Matsumoto ve arkadaşlarının keşfettiğini Dorneles'in (2006) makalesinden anlaşılmaktadır ki bu T_c>300 K'de % 1-2 katkı ile elde edilmiştir. Daha sonra 300 K sıcaklığının üzerinde geçiş sıcaklığı (T_c) birçok yarı iletken oksit sentezlenmiş ve araştırmalar yayınlanmıştır. Bunlar arasında ZnO içerisine V, Fe, Co ve Ni katkılandırılmış malzemelerin makaleleri vardır. L.S. Dorneles ve arkadaşlarının çalışmalarında, 40-300 nm kalınlığında Co katkılandırılmış ZnO ince filmlerin yapısal ve magnetik özellikleri incelenmiştir.

L.S. Dorneles ve arkadaşlarının (2006) çalışmalarında örnekler, safir (Würtzit) tabanların üzerindeki $Zn_{1-x}Co_xO$ hedeflere (x= 0 - 0.25 olmak üzere) puls lazer deposizasyon (çökelti) ile (KrF 248nm) kaplanarak elde edilmiş oluşturulmuştur. Bunlar T_s=RT - 600°C'ye kadar değişik sıcaklıklarda 10^{-5} mbar oksijen atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Faz analizi x-ray difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Magnetik ölçümler SQUID (superconducting quantum interference device) magnetometresi ile 300 K'de gerçekleştirilmiştir.

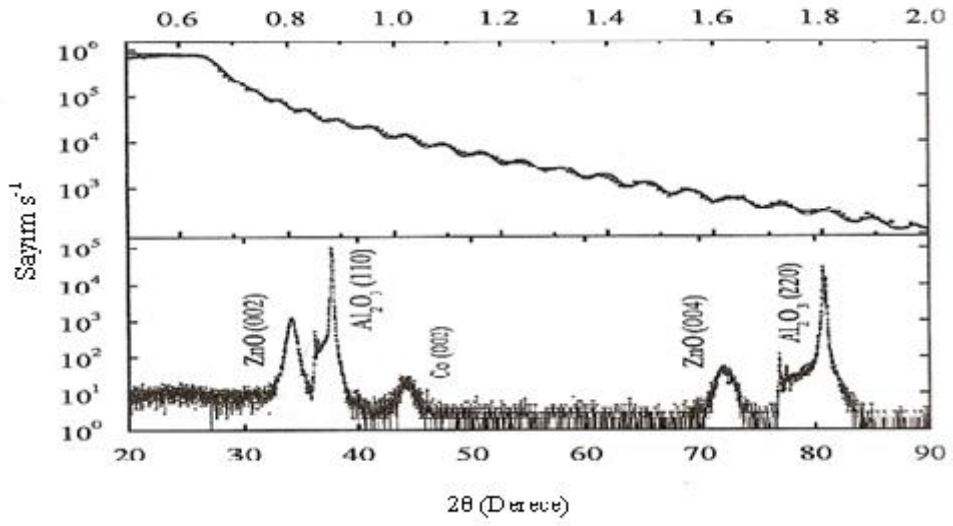
Magnetik örnekler çok dar bir çökeltme sıcaklığında elde edilmiştir. x= 0.05 için T_s = 450°C ve x=0.25 için T_s=500°C'dir. A ve C-kesme örnekleri, R-kesme örneklerinden daha fazla manyetik moment göstermiştir.

Şekil 2.2' de T_s=450 ^oC' de Co katkılanmış ZnO filmin EDAX grafiği verilmektedir.



Şekil 2.2. Co katkılandırılmış ZnO için EDAX grafiği

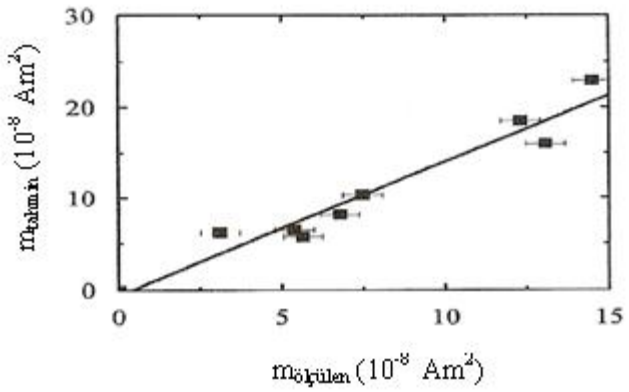
L.S. Dorneles ve arkadaşları (2006) örneklerin kalınlığını şekil 2.3''de gösterilen XRD'de küçük açıları kullanarak elde etmişler. Ayrıca, film kalınlığı, pürüzlülüğü ve yoğunluğu Windt tarafından geliştirilen, spektrum similasyon programıyla elde edilmiş. Yüksek açı taramalarında, filmde iki faz olduğu tespit edilmiş. (002) ve (004) yansıma pikleri ZnO'dan ve (001) ise Co'dan gelen yansımayı göstermektedir. A-kesme safir tabandan yansıyan (110) ve (220) yakınındaki çıkıntı pikleri W L_α (Al_2O_3) radyasyonunu belirtmektedir.



Şekil 2.3. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ için 450 ºC'de XRD ölçümleri

Bulk ZnO'in teorik pozisyonları ile karşılaştırıldığında pikler düşük açılara doğru kaymıştır. Büyüme yönelimleri boyunca kafes genişlemesi bunun belirtisi olmaktadır. Alt tabakalardan gelen piklerde kayma gözlenmiştir**.** Scherner'in formülünü kullanarak Co yansımasının hat genişliğinden (pik genişliği) kristalin büyüklüğünün 4-8 nm olabileceği tahmin edilmiştir. Bu da oda sıcaklığını bloke edecek kadar büyüktür.

Filmdeki Co/(Zn+O) atomik oranı pik altındaki alandan tahmin edilebilmiştir. Yansıma şiddeti I_{hkl}, $[F_{hkl}/\sin(\theta)]^2$ ile orantılıdır. Burada F_{hkl} yapısal çarpandır. Metalik Co civarındaki manyetik momentin büyüklüğü orandan tahmin edilebilir (m_{tahmin}). Ölçülen momente ($m_{ölçüm}$) karşılık gelen m_{tahmin} değerleri Şekil 2.4'de grafiklendirilmiştir.



Şekil 2.4. Ölçülen manyetik momente karşı XRD ölçümlerine göre tahmin edilen manyetik moment

(m_{tahmin}) için elde edilen değerler ölçülen magnetik momentlere oldukça yakın büyüklüktedir. Aslında ortalama 1.5 çarpanı ile büyümektedir. İlginç ve çarpıcı olan nokta, film içindeki Co miktarı artışıyla magnetik momentin gözlenmesinin orantılı olmasıdır. Daha önce belirtilen, yüksek sıcaklıkta oluşturulan filmlerde gözlenen ferromagnetizm, oda sıcaklığında gözlenen ferromagnetizmden oldukça farklıdır.

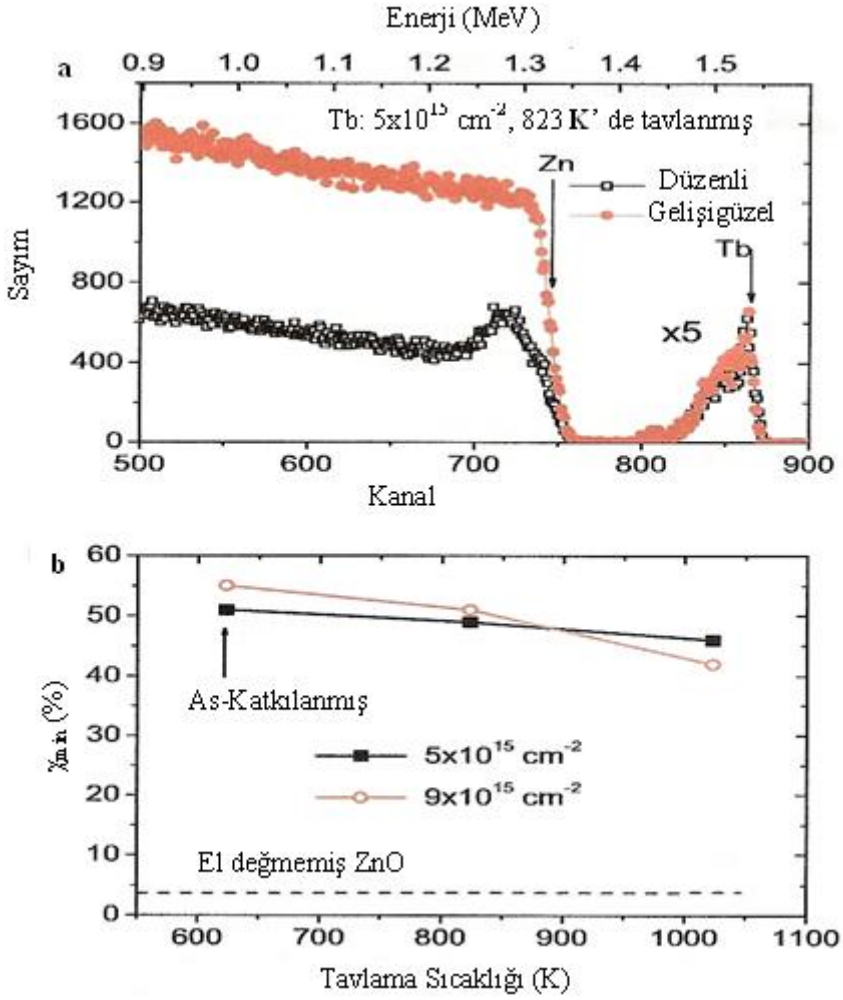
Sonuç olarak, L.S. Dorneles ve arkadaşları (2006) değişik şartlar altında Co katkılandırılmış ZnO filmler elde etmişlerdir. Bu magnetik filmler T_s civarındaki dar bir bölgede elde edilmiştir. Metalik Co magnetik filmlerde tespit edilmiştir. Tahmin edilen Co içeriği, gözlenen magnetik moment ile bağdaşmaktadır.

Alelade yarı iletkenler % 5 civarında geçiş metalleri veya nadir toprak elementleriyle katkılandırılmışlardır. Geniş band aralığı olan yarı iletken ZnO içerisine geçiş metalleri yerleştirilerek Venkatesan ve arkadaşları(2004) çalışılmışlar. Diğer taraftan, son deneyler gösteriyor ki Gd gibi nadir toprak metalleri diğer bir geniş band aralığına sahip yarı iletken olan GaN içerisine konulduğunda da ferromagnetik özellikler ortaya çıkmaktadır. Yine de Gd: GaN sisteminin ikincil magnetik fazının oluşumu hakkında tartışma devam etmektedir. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre, ZnO ince film içine Tb katkılandırılmış örnekler düşük ikincil faz eğilimine sahip ve yüksek n-tipi iletkenlik göstermektedir. Diğer taraftan %1 kadar düşük bir nadir toprak elementi katkısı ZnO'nun optik özelliklerini iyi

yönde geliştirmektedir. Magnetisazyonun, elektronik geçişin ve optiksel özelliklerin anlaşılması için Tb katkılandırılmış ZnO araştırmalarının devam etmesi gerekmektedir. Zhou ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmalarında, ZnO tek kristali üzerine Tb iyon demetinin gönderilmesiyle oluşan yapının ve magnetik özelliklerinin durumunu incelemişlerdir.

Deneyde, hidrotermal olarak oluşturulmuş ZnO (001) tek kristali kullanmışlardır. Zn yüzü uygulayıcı tarafından parlatılmıştır. Tb^{+} iyonları latis zararını azaltmak için T =623 K sıcaklıkta katkılandırılmış. Katkılandırma enerjisi 180 keV olarak belirlenmiştir. TRIM similasyonuna göre implantasyon uzaklığı 38 nm, implantasyon genişliği 13 nm, maksimum atomik konsantarasyon için iki farklı akı Zhou ve arkadaşları (2007) tarafından kullanılmıştır. Bunlar sırasıyla %1.5 konsantrasyon için $5x10^{15}$ cm^{-2} 'lik düşük akı ve %3 konsantrasyon için $9x10^{15}$ cm^{-2} yüksek akıdır. Katkılandırılmış örnekler analizinden sonra 823 K veya 1023 K'de yüksek vakumlu fırında ($p<10^{-6}$ mbar) 15 dakika tavlanır. Magnetik özellikleri SQUID magnotemetresi kullanılarak analiz edilmiş. Örneklerin yapısal özelliklerini, Siemens (D 5005) X ışını saçılma dedektörü (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu ile incelemişlerdir.

El değmemiş örneklerin XRD ve RBS/C (Rutherford backscattering/channelling)'e göre mükemmel kristal yapıda oldukları görülmüş. ICPMS (inductively coupled plasma-mas spectroscopy) kullanılarak <10 ppm Ni ve <1 ppm diğer geçiş metalleri gözlemlediler. XRD okumaları, Bragg-Brentona veya "grazing incidence" geometrisi kullanılarak herhangi bir ikincil faz kanıtı ortaya koymamıştır. Bu nedenle bu faz ya amorf (şekilsiz) ya da algılanamayacak kadar küçüktür.



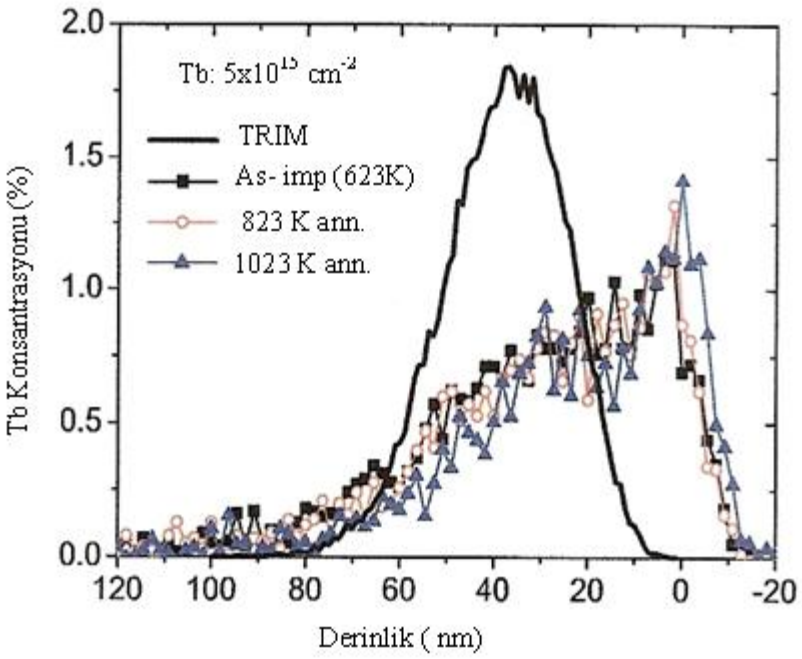
Şekil 2.5. (a) 823 K'de tavlanan $5x10^{15}cm^{-2}$ Tb^{+} akısı altında RBS/C (b) tavlama sıcaklığına karşılık χ_{min}

Zhou ve arkadaşları (2007) RBS/C analizlerine dayanarak, ne yeni katkılandırılmış örneklerde ne de tavlanmış örneklerde Zn sitelerine Tb yerleşimlerine dair kanıta ulaşmışlar. Şekil 2.5a'da $5x10^{15}$ cm^{-2} akı ve 823 K'de tavlanmış örneğin RBS/C spektrumu görülmektedir. Oklar Zn ve Tb geri saçılma (backscattering) enerjilerini göstermektedirler. S. Zhou ve arkadaşları bu çalışmada spektrumdan 3 sonuç çıkarmışlardır. Birincisi χ_{min} %49 civarında ve kristal düşük amorfizasyondadır. İkincisi yerleştirilen Tb örnek yüzeyinden daha gerilere nüfus etmiştir. Üçüncüsü Tb iyonları Zn atomları kafesine yerleşmemiştir. S. Zhou' ya göre, Monteiro ve arkadaşları çeşitli nadir toprak iyonları ile katkılandırılmış

ZnO'nun yapısal özelliklerini yazmıştır. Onlar ise Tm ve Er'un ZnO sitelerine güzelce yerleştiğini bulmuşlardır. Ancak Eu ve Tb'un ise yerleşmediğini görmüşlerdir. Şekil 2.5b, tavlanma sıcaklığına karşı χ_{min} (minimum yield)'in değişimini göstermektedir. Bu şekil ZnO'nun katkılandırılmasının güçlü dinamik tavlama boyunca olabileceğini ortaya koymaktadır. Her iki akı için de tavlama sıcaklığı arttıkça χ_{min} hafifçe düşmektedir. Latis zararından eski haline döndürmek için 1223 K veya daha fazla sıcaklıkta tavlamak gerekmektedir.

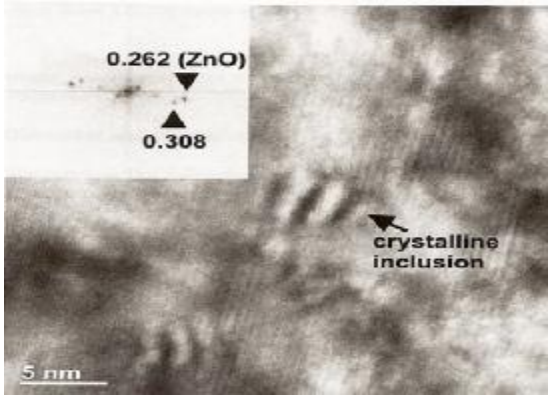
Tablo 2.2. RBS ve SQUID kullanılarak elde edilen sonuçlar.

		$5x10^{15}$ Tb cm^{-2}			$9x10^{15}$ Tb cm^{-2}		
		As-impl	823 K	1023 K	As-impl	823 K	1023 K
5 K	X_{min}(%)	51	49	46	55	51	42
	$M_s(\mu_B/Tb)$	0.91	1.77	0	0.18	0.26	0
	H_c (Oe)	82	140	0	150	165	0
300 K	$M_s(\mu_B/Tb)$	0.70	1.30	0	0.02	0.06	0
	H_c (Oe)	74	96	0	70	110	0



Şekil 2.6. Tb derinliği için RBS verileri

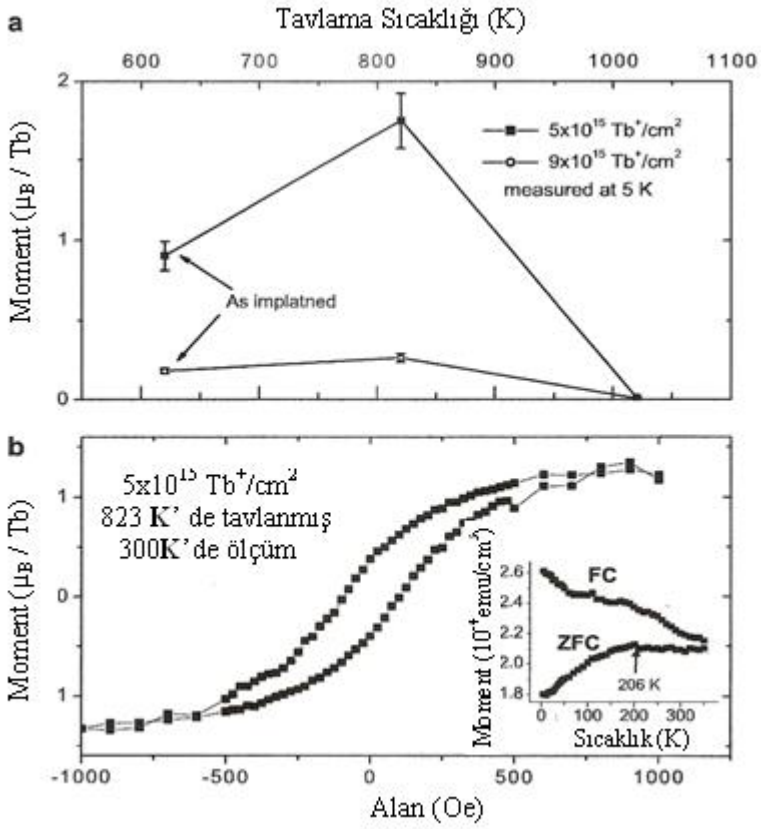
Şekil 2.6 $5x10^{15}$ cm^{-2} akı ile oluşturulan örneğin RBS verilerinin sonucu Tb'nin grafik derinliğini göstermektedir. 823 K tavlanma sıcaklığında profilde önemli bir değişim olmamaktadır. Bununla beraber, 1023 K'den yüksek sıcaklıklarda tavlanmada RBS radonm spektrumu hafif bir kayma göstermektedir(Şekil 2.6). Benzer bir yayılım $9x10^{15}$ cm^{-2} akı ile katkılandırılan örneklerde de görülmüştür. Literatürde Tm ve Er, ZnO tek kristal içerisine, sırasıyla, 723 K ve 300 K'de katkılanmaktadır.



Şekil 2.7. Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopu görüntüsü

823 K 'de tavlanan ve katkılandırmadan hemen sonra yapılan dikkatli TEM ölçümleri çökelme için herhangi bir kanıt göstermemektedir. Katkılandırılan bölgelerin içinde şüphe uyandıran bölgeler yüksek çözünürlüklü TEM (transmission electron microrcope) ile incelendi. Fakat ne kristal ne de yeni kristal içerisindeki bozunmuş bölgeler tanımlayabildiler. 1023 K 'de yüksek akıda katkılandırılan örnek için durumun farklı olduğu gözlendi: HR-TEM (high-resolution) ile ~3-5nm çapında önemli farklı içerikler tespit ettiler (Şekil 2.7).

Zhou ve arkadaşları (2007) 5 K gibi düşük sıcaklıkta bile tüm el değmemiş örneklerin (ZnO) tamamen diamagnetik davranış içerisinde olduğunu tespit etmişlerdir. Magnetik duygunluklarını -1.48×10^{-6} emu/Oecm^3 olarak tespit ettimişlerdir. Bu davranış örnekler katkılandırıldığında değişmektedir. Örneğin her iki akı için de SQUID- magnetometresi ile zayıf ferromagnetik histerisis (döngü) ilmeği gözlenmiştir. Bu ferromagnetik döngüler diamagnetikliğin arka plana itilmesiyle elde edilmişlerdir. Tavlama ile oluşan bu ferromagnetik özellikler anlamlıdır.



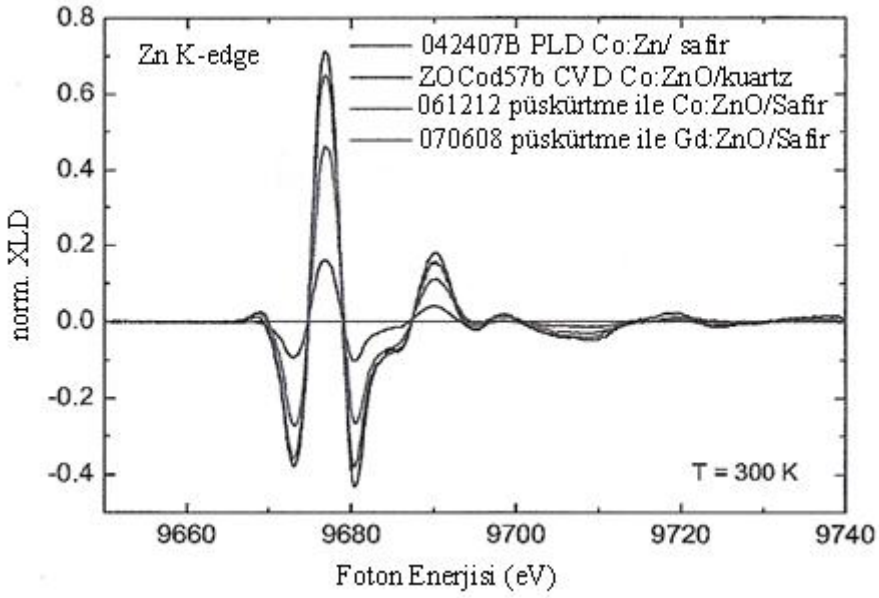
Şekil 2.8. (a) Tavlanma sıcaklığına karşı manyetik moment ölçümleri (b) Histerisis (döngü) ilmeği

Şekil 2.8-a, tavlama sıcaklığına ve iyon akısına bağlı olarak her Tb iyon katkısının 5 K'de duygunluk momentinin değişimini göstermektedir. 823 **K** tavlanma sıcaklığında $5x10^{15}cm^{-2}$ akı için 1.8 μ_B / Tb ulaşan moment, 1023 **K** tavlama sıcaklığında ise sıfıra düşmektedir. Yüksek moment ile örnek 300 **K'**de ferromagnetik histerisis ilmek göstermektedir (Şekil 2.8b). Zero-field cooled (ZFC) ve field cooled (FC) sıcaklığa karşı magnetizasyon eğrileri- Şekil 2.8b'nin içerisinde gösterilmiştir- bu davranış örneğin pozitif magnetik duygunluğa sahip olduğunu gösterir. FC eğrisi paramagnetik ve ferromagnetik fazların süper pozisyonunu temsil etmektedir.

Zhou ve arkadaşları (2007) topladıkları verilere göre şu yorumu öne sürümüşlerdir. 623 K'den 823 K'e doğru gidildikçe ZnO içerisine katkılandırılan Tb iyonları miktarı artmıştır. Ayrılma ve çökelme 1023 K'de tavlandığında oluşmuştur.

Örneğin 3 nm büyüklüğünde şekiller oluşmuş ve örnek, Tb'nin yükseltgenmesi boyunca diamagnetiktir. S.Zhou ve arkadaşları, katkılandırılmış ve 823 K'de tavlanmış örnek için ferromagnetizm gözlemiş, ancak bunun kaynağının tahmini olduğunu söylemişlerdir. 300 K üzerinde ZFC/FC eğrilerinin termomagnetik tersinmezliğinin Tb clusterlerinin oluşmasını engellemekte olduğunu yazmışlardır. Bir diğer ilginç özellik 5 K ve 300 K'de magnetik duygunluktaki küçük değişikliktir (Şekil 8a-8b). Yinede sıradan süper magnetik nano parçacıkların, örneğin TbZnO'nun bilinmeyen bileşiklerinden bazılarının, oluşmamakta olduğunu gözlemlemişledir. Zaten Tb iyonları yerleşke kafeslerine ekseriyetle yerleşemediğinden Tb iyonlarının ev sahibi yapısı içerisindeki endirekt ferromagnetik çiftlenimleri DMS senaryolarına benzememektedir. Tartışma, 5 K'de Tb katkıları başına düşen 1.8μ_B magnetizasyonun, 9μ_B maksimum momentin %20si kadar olduğu yönünde güçlenmektedir. Sonuç olarak, ZnO tek kristali içerisine katkılandırılan Tb'nin yavaş ve hızlı tavlanmasının oda sıcaklığı ferromagnetizmine klavuzluk etmekte olduğu belirtilmiştir. 1073 K tavlamalarındaki ikincil oluşumları incelemek için yüksek çözünürlüklü analiz metotlarının kullanılmasının gerekliliği üzerinde durmuşlardır.

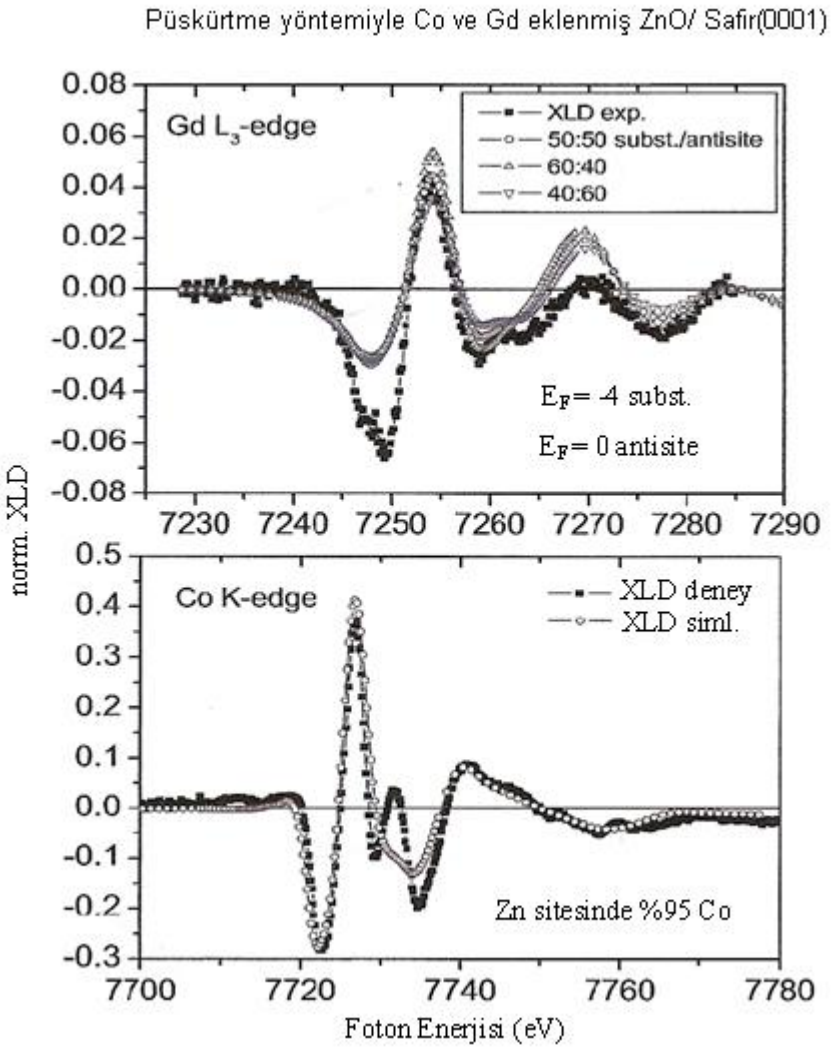
Ney ve arkadaşları (2007) tarafından, ZnO tek kristali içerisine magnetron püskürtme, kimyasal buhar çökeltme (CVD), puls lazer çökeltme(PLD), gibi değişik yöntemlerle Co ve Gd katkılanmış ve X- ışını lineer dikrohizm (XLD) yöntemi ile ölçümler yapılmıştır. Zn K-edge için sonuçlar şekil 2.9'da özetlenmiştir. Farklı tekniklerle hazırlanan örneklerin XLD sinyalleri karşılaştırıldığında wurtzite kalitesi CVD ile hazırlananlarda, PLD ile hazırlananlardan daha fazla artmaktadır. ZnO tek kristalinin ölçümleri kendiliğinden absorbsiyon etkilerini doğrulamaktadır



Şekil 2.9. Değişik tekniklerle hazırlanan Co katkılandırılmış ZnO için XLD grafiği

Bu örneklerin SQUID ile yapılan mıknatıslanma ölçümleri ferromagnetik özelliklerin arttığını göstermektedir. Şeklinin bozulma limitine yakın olan dozuna ($10^{15}/cm^2$)'ye yaklaşmasına rağmen iyon katkılandırılmış ZnO tek kristallerinde katkılandırılma dozu herhangi bir soğrulma işaretinin gözlenmesi için çok düşüktür. Yani, oldukça fazla iyon katkılandırılmasına rağmen iyon katkılandırılmış ZnO tek kristallerinde katkılandırılma dozu herhangi bir ölçüm gözleyecek kadar etkili olmamıştır.

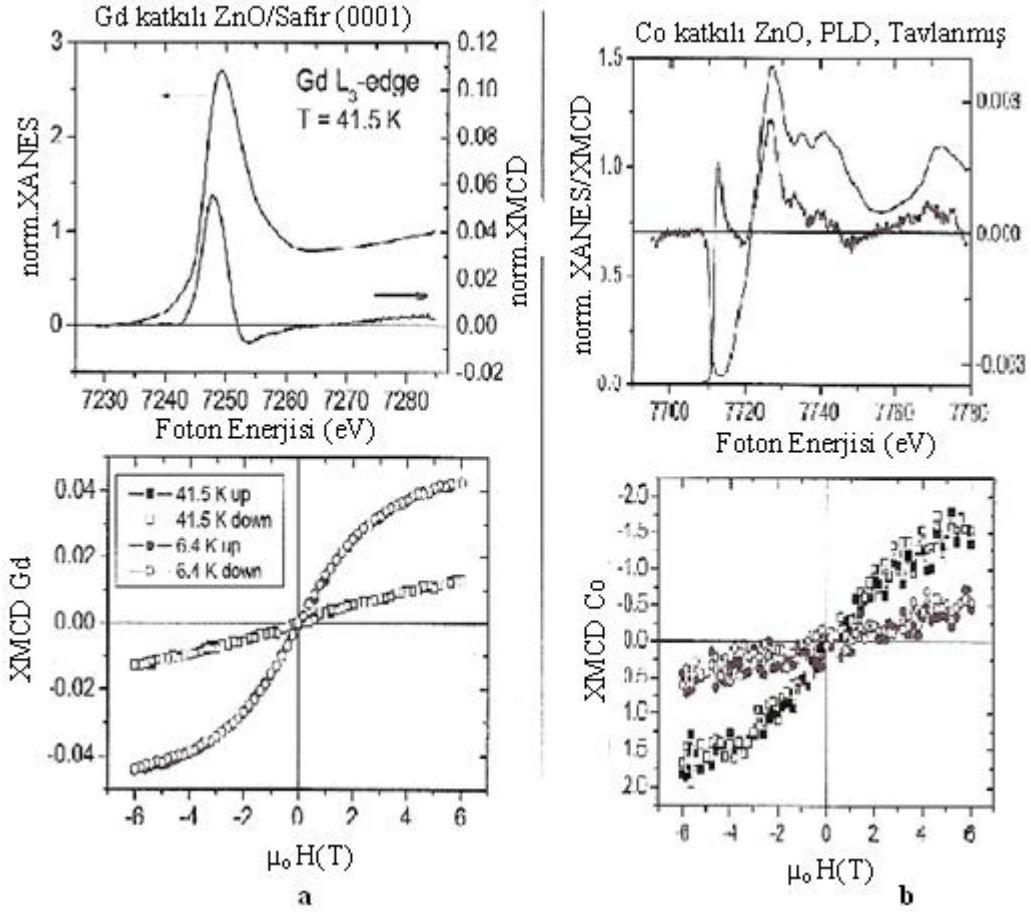
Co K-edge için; PLD ile yapılan örnekler temiz bir wurtzite yapı imzası göstermektedir. Şekil 2.10 başlangıç niteliğinde olan Gd- ve Co katkılandırılmış ZnO filmlerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. Bu tür örneklerde Co ve Gd atomlarının Zn alt kafeslerini tercih etmedikleri, farklı oldukları açıkça görülmektedir. Yani; Co ve Gd katkılandırılmış örneklerde Co ve Gd farklı Zn kafesleri içine yerleşmemişlerdir.



Şekil 2.10. Gd ve Co püskürtülmüş ZnO için XLD spekturmu

Gd püskürtülmüş ZnO örnekleri için; magnetik araştırmalar şekil 2.11'de gösterilmektedir. Temiz dikroik spektrum Gd-L_3-edge görülebilir, bununla beraber element tamamen paramagnetik davranış sergileyen spesifik tersinir histerisis göstermektedir. İlk bakışta ferromagnetikliğin olmayışının nedenin yapısal kalitenin iyi olamaması gibi görülmektedir. Diğer taraftan bunun yüksek kalitede hazırlanmış - PLD ile yapılmış, difuze edilerek Co katkılandırılmış ZnO film, - örnek ile karşılaştırılması şekil 2.11b'de gösterilmektedir. Yine açıkça görülüyor ki ferromagnetik izler görünmemektedir. Yine de, bazı ilginç gözlemler ortaya

çıkmıştır. İlk olarak pre-edge özelliği Co K-edge açıkça göstermektedir ki Co iyonu metalik durumda değildir, fakat sadece güçlü magnetik polarizasyon kusurlu seviyeyi belirtmektedir. Elementin spesifik histerisisi hem pre-edge özelliğinde ve hem de esas pik civarında, zıt işaretli olarak elde edilebilir. Şekil 2.11b'deki magnetik araştırmalar ile şekil 2.9'deki yapısal karakterizasyon bize gösteriyor ki ferromagnetik benzeri davranışın yok oluşunun yüksek kalitede örneklerden kaynaklıdır.



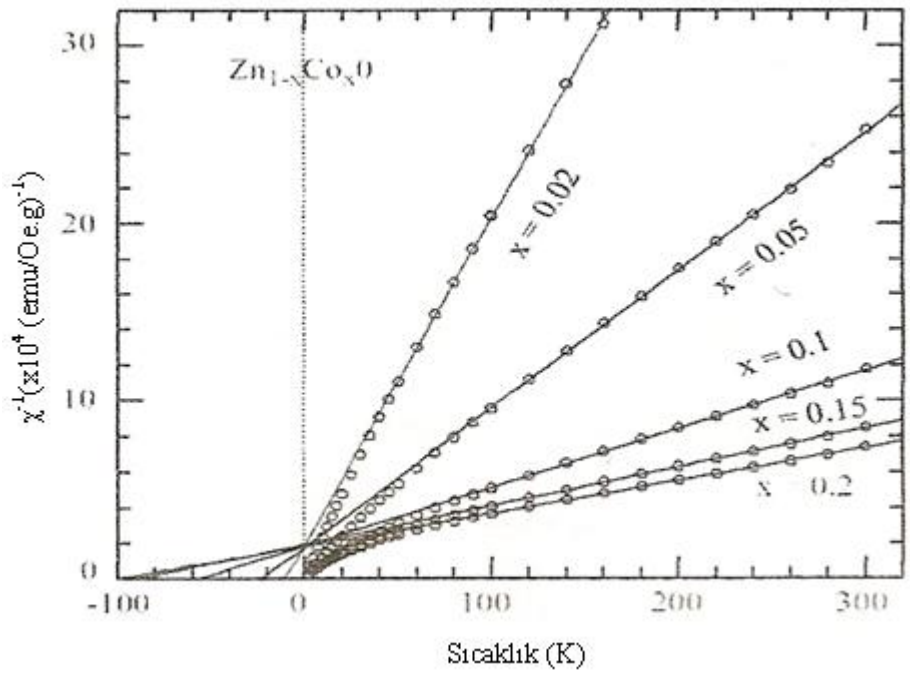
Şekil 2.11. (a) Gd katkılandırılmış ZnO film için absorpsiyon ve XMCD spektrumu (b) Co katkılandırılmış ZnO film için absorpsiyon, XMCD spektrumu histerisis eğrisi

Ney ve arkadaşları (2007) tarafından bulunanlar özetlenirse; 4 farklı metotla, PLD, CVD, püskürtme ve iyon katkılandırma yolu ile farklı yapısal kalitede örnekler hazırlamışlar. Genel olarak Co örnekleri SQUID deneylerinde yapısal kalite

ferromagnetik benzeri özellikler ortaya çıktığını iddia etmişler. Düzensizlik paramagnetik davranış oluştursa da ferromagnetiklik düşük kalitede Gd katkılanmış durumlarda da görülebilir. Böylece ferromagnetik benzeri izlerin sebebinin küçük kobalt (Co) metalik klasterlerden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmüştür.

S-J. Han ve arkadaşlarının (2004) düşüncesine göre, deneysel sonuçlar Co ve Mn eklenmiş ZnO ince filmleri oda sıcaklığında ferromagnetizma için kesin kanıtlar ortaya çıkaramamıştır. Bu olumsuzluk, x- ışınları saçılmasıyla gözlenemeyecek kadar küçük bir skalada olduğunun düşünülmesine sebep olmuş olabilir. Bu nedenle, toz örnekler üzerindeki dikkatli yapısal ve magnetik araştırmalar tartışmaları çözebilir.

S-J. Han ve arkadaşlarının çalışmalarında $Zn_{1-x}Co_xO$ polikristali örneği standart katı hal reaksiyonu ile sentezlendi. %25 çözünürlüğe sahip Co iyonları ZnO yapısına eklendi. Örneğin içerisindeki Co iyonlarının yapısal ve elektronik durumlarının detaylı bilgileri için siklotron ışıması ile yüksek çözünürlükte toz X-ray saçılma ve X-ray absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri yapıldı.

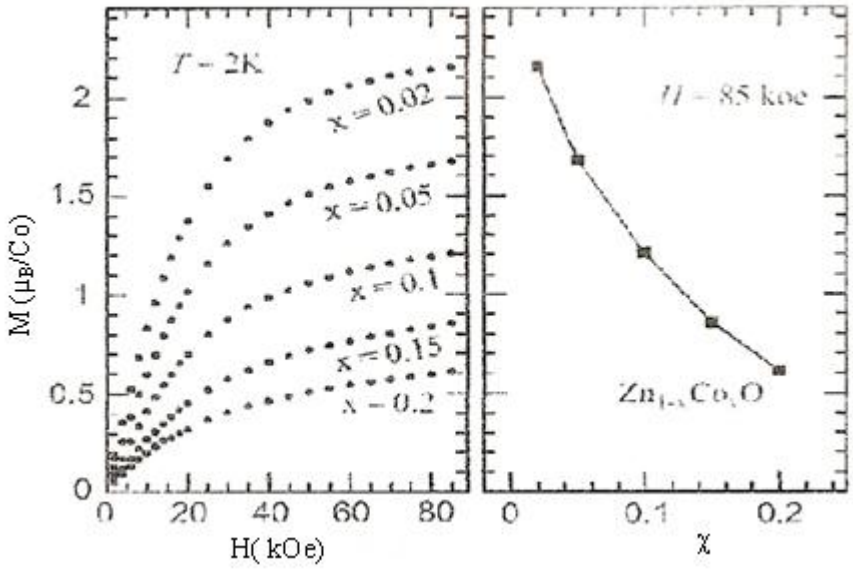


Şekil 2.12. Çeşitli x değerleri için Co bileşiklerinin manyetik duygunluk fonksiyonu χ^{-1}nin sıcaklığa bağlılığı

Şekil 2.12'de çeşitli x değerlerindeki manyetik duygunluk fonksiyonlarının tersinin (χ^{-1}) sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda alınganlık Curie-Weiss $\chi = C(x)/[T-\Theta(x)]$ yasasına uymaktadır. Burada, $C(x)= x N (g \mu_B)^2 S(S+1)/3k_B$ ve $\Theta(x)= x S(S+1)Z_{nn}J/ 3k_B$ olup negatiftir. Bu demektir ki etkileşim antiferromagnetiktir ve sadece en yakın komşu ile etkileşim önemlidir. Burada x magnetik iyonun yüzde olarak atomik kesri; N, gram başına katyon sayısı; g, Co^{+2} iyonunun g-çarpanı; S, Co^{+2} iyonunun spini; Z_{nn} ise en yakın komşu sayısı (Z_{nn}=12) ve J etkin değiş tokuş etkileşim sabitini göstermektedir. μ_B, Bohr magnetonu ve k_B Boltzmann sabitidir. Şekil 2.12 deki grafikteki eğim 1/C'yi, doğruların T eksenini kesim yerleri Q'yu verir. Bu değerler kullanılarak;

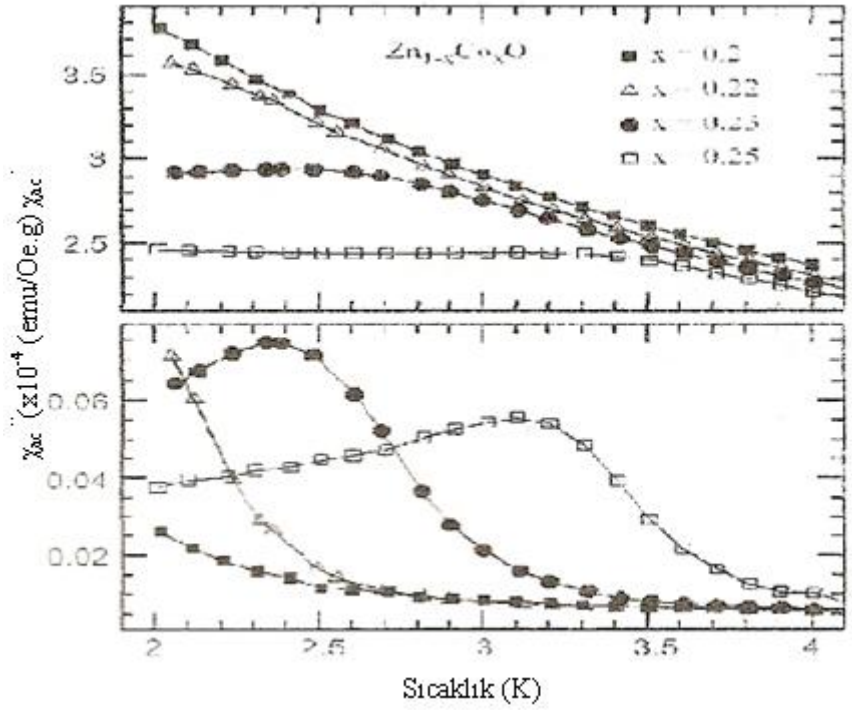
J/ k_B = - 38.2 ~ - 41.6 K aralığında ve $g^2S(S+1)$ = 16.7 ~ 19.8 aralığında bulundu. Eektron spin rezonans çalışmalarında elde edilen deneysel g_{II}=2.2404 ve $g_\perp$ = 2.279 sonuçları kullanılarak ortalam S değeri 1.56 bulundu. Bu teorik sonuçlarla uyşmaktadır.

Co iyon konsantrasyonu düşük iken Co iyonu başına etkin magnetik moment teorik değere, ($3\mu_\beta$), yaklaşmaktadır. Bununla birlikte, magnetik moment x değerinin artışına rağmen hızla düşmektedir. Şekil 2.13'de sağ taraftaki grafikte gösterilmiştir. Bu da göstermektedir ki, Co konsantrasyonu arttıkça en yakın komşuluklarda süper değiş tokuş etkileşimleri olmaktadır.



Şekil 2.13. Konsantrasyona karşılık manyetik moment

Şekil 2.14 'de AC duygunluğun sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. χ_{ac} ölçümleri, örneğin x>0.2ve diğerleri için, reel ve imajiner kısımları sırasıyla $\chi_{ac'}$ ve $\chi_{ac''}$ olmak üzere, 4 **K** ile 2 **K** aralığında aşağıda şekil 2.14'te gösterilmiştir. Paramagnetik özellikler düşük konsantarsyonlu örneklerde gözlenmiştir. Açıkça görüldüğü üzere spin-glass sıcaklığı konsantrasyonun artışı ile artmaktadır. Benzer davranışlar II-VI DMS'lerinde yüksek magnetik konsantrasyonlarda da gözlenmektedir.



Şekil 2.14. AC duygunluğun, $\chi_{ac'}$ ve $\chi_{ac''}$, sıcaklıkla değişimi

Gopal ve arkadaşları (2005) çalışmalarında II-VI wurtzite yapıdaki ZnO, MgO ve CdO oksitlerin kendiliğinden polarizasyonun yoğunluk fonksiyonlarının hesaplanmasının ilk ilkesini incelediler. Yapısal olarak gevşemiş ZnO, MgO ve CdO için sırayla polarizasyon değerlerini -0.05, -0.17 ve -0.10 c/m^2 ve piezoelektrik sabitini $e_{33}(e_{31})$ 1.34(-0.57), 2.26(-0.38) ve 1.67(-0.48) c/m^2 olarak elde ettiler. Bu özelliklerin sürekli olarak büyümekte ve GaN, AlN ve InN'yi andırmakta olduğunu ielri sürdüler.

Onodera ve arkadaşlarının(1998) çalışmalarında Lityum katkılandırılmış II-VI yarı iletkenlerinde ZnO seramiklerin ferroelektrikliği araştırıldı. Spark (kıvılcım) plazma sinterleme metoduyla sentezlenmiş seramiklerin ferroelektrik faza geçiş sıcaklığı T_c, 470 K olarak tespit edilmiştir. Buna rağmen daha önceki soğuk press seramiklerde görüldü ki T_c sıcaklığı nispeten daha düşüktür. Yani T_c; 330 K'dir. X-ışın toz difraksiyonu saçılmasının Rietveld analizi gösterdi ki; x=0.09 iken, 273 K de $Zn_{1-x}Li_xO$ sıcak press seramikte Zn(Li) için R_{WP}=%7.4, u=0.3821, olarak tespit

ettiler. Wurtzite yapıdaki ev sahibi Zn atomlarının yerine katkılandırılan Li atomlarından dolayı $Zn_{1-x}Li_xO$'nun c ekseni boyunca ferroelektriğinde değişiklik olmuştur. Oda sıcaklığında $Zn_{0.9}Li_{0.1}O$'nun kendiliğinden polarizasyonu 0.9 $\mu C/cm^2$'dir. T_c kritik sıcaklıkta kendine özgü çok küçük tepecik göstermektedir. Latis bozulması da yine 0.002 Å derecesinde çok az bir miktardadır. 10^{-3} Å derecesindeki küçük yapısal bozunmalardan kaynaklanan ferroelektrik faz geçişlerinin polar c-ekseni boyunca elektrik akımı oluşmasına neden olduğunu söylediler. Bu çalışmada $Zn_{1-x}Li_xO$ ferroelektrik faz geçişleri ile yapısal değişiklikleri ve alışılmamış faz geçişlerini de araştırdılar.

Kim ve arkadaşları (2007) tarafından $Zn_{1-x}Mg_xO$ alaşımlarının yapısı Raman spektroskopisi ve silkotron x-ışın çift dağılım fonksiyonu (PDF) analizi ile çalışıldı. Wurtzite çatı içerisine Mg'un homojen olarak katkılandırıldığı görülmüş. Bu katkılandırılma oranı $0 \leq x \leq 0.15$ şeklinde olmuştur. $Zn_{1-x}Mg_xO$'nun E_2^{high} Raman çizgisinde, kristal yapı içerisine Mg eklendikçe buna bağlı olarak sistematik değişikler olduğunu söylediler. E_2^{high} modundaki genişleme ve kırmızıya kayma hegzagonal ab boyutlarının genişlemesi ve Zn/Mg bileşiminin düzensizliğine bağlıdır. Araştırmalar $Zn_{1-x}Mg_xO$'nun sinktrotron x-ışın (PDF) analizinin *u* wurtzite parametresinin azcık Mg atomları tarafından azaltıldığını ve Zn atomlarında daha düzenli tetrahedral bağ aralığı oluştuğunu açığa çıkardığını belirtiler. Zn ve Mg atomlarının her ikisi için de, iç tetrahedral geometri alaşımın düzeninden bağımsızdır.

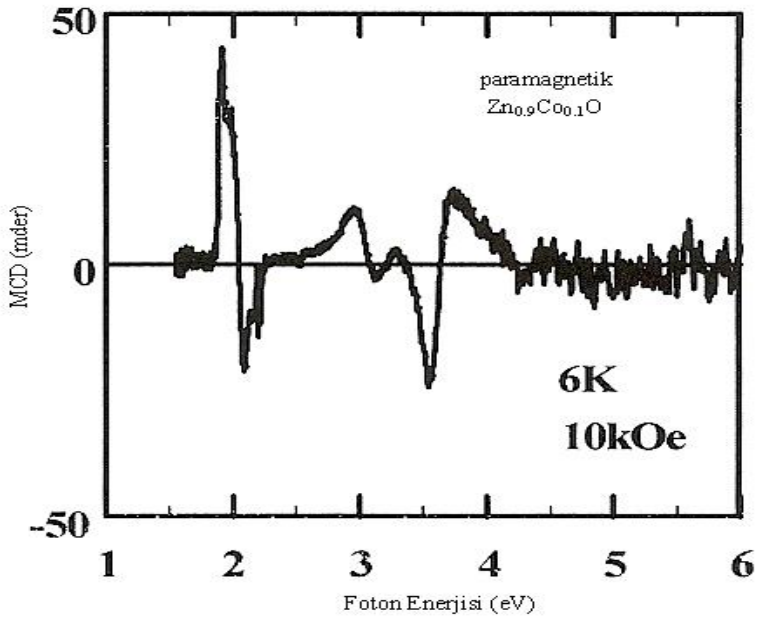
M. Dietrich'in (1997) çalışmasında ikili wurtzite tip yarı iletkenlerin elektrik alan gradienti (efg) LAPW metodu temelli WİEN95 programının uygulamasıyla hesaplandı. Sonuçlar A ve B sitelerinde ölçülen (efg)'ler ile karşılaştırıldı. Tüm efg'ler küçük ve *u* parametresi tarafından oldukça etkilenmiştir. *u* parametresi anyon ve katyonların alt yerleşkelere yerleştirilmelerini tanımlar ve deneysel olarak az doğruluğa sahiptir. Malzemeler için güvenilir u parametresine toplam enerjinin minimumundan deneysel veri olmasa da karar verilebilir. Bu *u* parametreleri c/a eksenleri oranına doğrusal bağımlılığı gösterir.

Ischenko'nun çalışmasında (2005), nanoskala ZnO üzerindeki kusurlar çeşitli analiz teknikleri kombinasyonlarını kullanarak araştırıldı. Toz x-ışını difraksiyonu (powder X-ray difraction (PXRD)) , x-ışını absorpsiyon spektroskopisi/ genişletilmiş x-ışını absorpsiyon ince yapı (x-ray absorption spectroscopy /extended x-ray absorption fine structure (XAS/EXAFS)), elektron paramagnetik rezonans (electron paramagnetic resonance (EPR)) , sihirli-açı dönme nükleer magnetik rezonans (magic angle spinning nuclear magnetic rezonance (MAS-NMR)), fourier transform infrared (FTIR), UV-VIS ve fotolüminesans (photolüminescence (PL)) teknikleri ve ab-initio hesaplamaları ile değişik kusurların arasındaki etkileşimler ve ilişkiler incelenmiştir. Çinko oksitteki kusurların, ZnO formasyonunun kinetik olarak kontrollu durumlar altında elde edilebileceği gözlendi. Moleküllerin ısısal etkileşimi ile bunun farkına varıldı. Düşük sıcaklıklarda ZnO'daki bu belirtilerin termodinamik eşitliklerden uzak olduğu gözlendi. Sonuçta ZnO nanokristallerin kusur yönünden zengin olduğu saptandı. ZnO'nun mikro yapısal bozulmaları, oksijen içeriğinin fazla olması ve özellikle, heteroatom safsızlığı şartlarına bağlı olarak elde edilebilir. Sonuçlar, yarı iletken nano parçacıkların elektrik özelliklerinin kusurlardan nasıl etkilendiğini göstermektedir.

ZnO bazlı seyreltilmiş magnetik yarı iletkenlerde ferromagnetiklik Sato ve arkadaşları (2000), Dietl ve arkadaşları (2000) ve Ando ve arkadaşları (2001) ile başlamıştır. Bunlar ZnO içerisine geçiş metalleri katkılayarak $Zn_{1-x}TM_xO$ (TM= Sc, Ti, Mn, V,Cr, Co, Ni, Cu) filmlerini oluşturmuşlardır. Bu yapı içerisinde yerleşmemiş sp elektronları ile yerleşik d-elektronlarının etkileşimlerini bulmuşlardır. Fakat 5 K altında ferromagnetik özellik gözleyememişlerdir. Ueda ve arkadaşları (2001) Co katkılandırılmış ZnO içerisinde ferromagnetik davranışlar gözlemişler. Wakano (2001), Ni katkılandırılmış ZnO filmde ferromagnetik özellikler saptanmıştır.

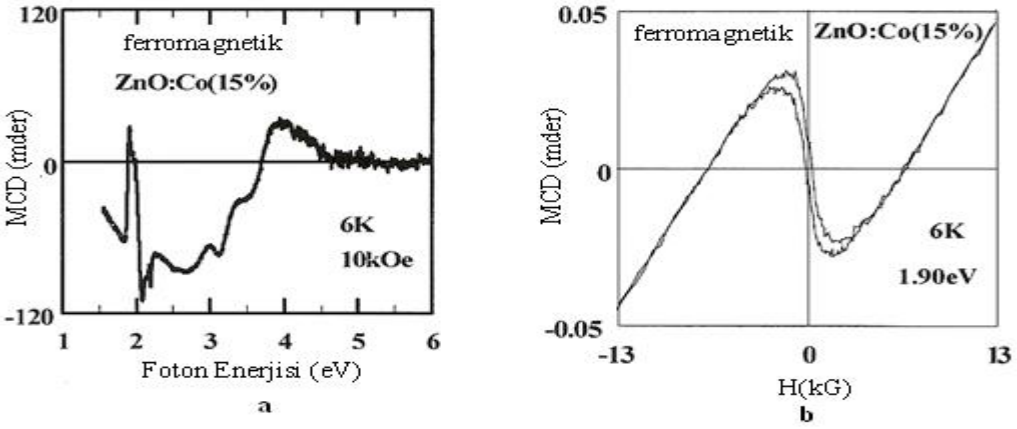
K. Ando çalışmasında tüm filmleri safir taban kullanarak hazırlamış. Magnetik özellikler, süper iletken kuantum etkileşim aleti ile (SQUID) ile tahmin edilmiştir. T=10 K civarında magnetik moment ZnO:Co (%15) filmi için Co iyonu

başına 0.2μ_β'dir. ZnO:Ni (%1) film, 5 K ve 300 K arasında ferromagnetik özellikler göstermiştir.



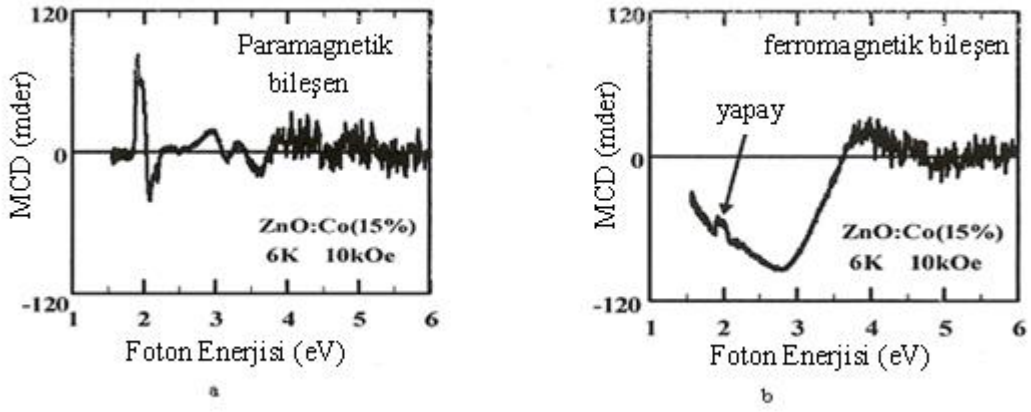
Şekil 2.15. Paramagnetik $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ örneğinin MCD spektrumu

Şekil 2.15 para magnetik $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ örneğinin MCD (Measured Magnetic Properties) spektrumudur. MCD şiddeti magnetik alan ile doğrusal olarak değişmektedir. 2.0 eV civarındaki MCD spektrum şekli T_d simetrisinde bulunan yapı içerisine yerleşmiş 2 E(G) Co^{+2}iyonlarının $^4A_2$ (F)'den $^4T_1$(P)'ye d-d* intra-iyonik geçişinin parmak izi niteliğindedir. 3.4 eV civarında gözlenen yapı valans banddan iletim bandına optik geçişten kaynaklanmaktadır.



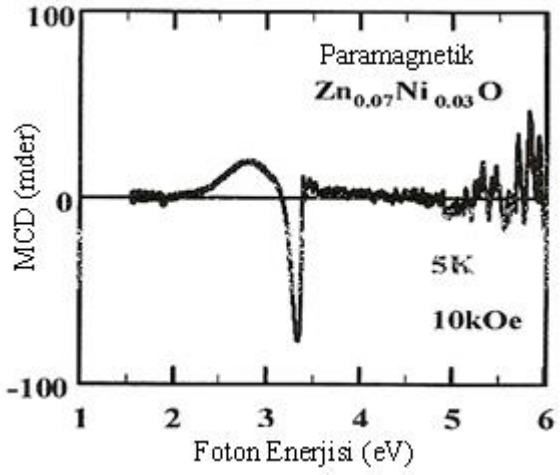
Şekil 2.16. ZnO:Co (%15 katkılı) film örneğinin MCD spektrumu

Şekil 2.16a ZnO:Co film örneğinin MCD spektrumudur. 2eV ve 3.4 eV civarındaki keskin spektral şeklin yanında geniş ve kaba bir yapıda MCD sinyali gözlenmektedir. 1.90 eV'ta MCD şiddetinin magnetik alana bağlılığı şekil 2.16b'de gösterilmiştir. Ferromagnetik histerisis gözlenmektedir ve MCD onun manyetik alanla kutuplanmasından değişmektedir. Bu ilginç ve acayip davranışın anlamı, ferromanyetik ve paramanyetik bileşenlerin birleşerek MCD sinyalinde gözlenmesindendir. MCD'nin alana bağımlılığı, yüksek alan bölgesinde doğrusaldır. Böylece MCD spektrumlarının paramanyetik ve ferromanyetik bileşenlerini 5 kOe ve 10 kOe 'de rahatlıkla ayırabiliriz. Ferromagnetik ZnO:Co'ın MCD spektrumunun paramagnetik şekil 2.17 a'daki bileşeni, paramagnetik $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$'nun ki ile aynıdır. Şekil 2.17b'de ferromagnetik ZnO:Co örneğinin ferromagnetik MCD spektrum bileşeni verilmektedir. Spektrum 2.0 eV ve 3.4 eV civarında ev sahibi yarı iletken ZnO'nun band yapısının enerjisini gösteren parmak izi sayılacak dikkate değer bir yapı göstermemektedir. Ferromanyetik materyaller içeren ZnO:Co ferromagnetik örneğin elektronik yapısı ZnO'nun elektronik yapısına benzemiyor görünmektedir. Kısaca geniş ve kaba MCD spektrumu materyalin metalik bir doğada olduğunu göstermektedir. ZnO:Co örnek 300 K'de de aynı geniş ve kaba MCD spektrumu göstermektedir.



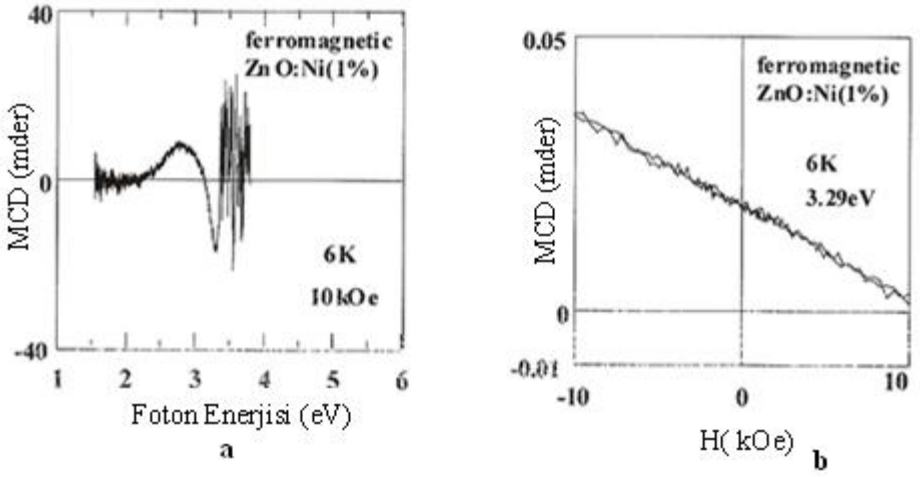
Şekil 2.17. (a) Paramagnetik MCD spektrumu (b) ferromagnetik ZnO:Co örneğinin ferromagnetik MCD spektrum

K. Ando sonuç önerisi olarak bazı ferromagnetik çökeltilerin ZnO:Co örneği içinde kolayca şekillenebildiğini söylemişlerdir.



Şekil 2.18. Paramagnetik $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ filmin MCD spektrumu

Yine aynı çalışmada K.Ando, paramagnetik $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ filmin MCD spektrumunu şekil 2.18'deki gibi vermişlerdir. MCD şiddeti manyetik alanla doğrusal olarak değişmektedir.



Şekil 2.19. (a) Ferromagnetik ZnO:Ni filmin MCD spektrumu (b) MCD şiddetini magnetik alanla değişimi

Şekil 2.19a ferromagnetik ZnO:Ni filmin MCD spektrumunu göstermektedir. Spektral şekli paramagnetik $Zn0_{.97}Ni_{0.03}O$'nun kendine özgü şekline benzemektedir. MCD şiddetinin magnetik alanla değişimi doğrusaldır (Şekil 2.19b). ZnO:Ni örneğinin ferromagnetik davranışı, magneto optik aktivite göstermeyen ferromagnetik katkıdan ileri gelmektedir. Çünkü güçlü magneto-optik aktivite sp-d değişimi etkileşimleri boyuncadır. Bu da seyreltilmiş yarı iltkenlerin (DMS) en önemli ayırt edici özelliğidir. ZnO:Ni örneği içindeki ferromagnetik katkılar DMS gibi görünmemektedir.

Genel olarak x-ışını difraksiyonu ve TEM incelemeleri ferromagnetik çökeltileri incelemede oldukça çaresiz kalan kristalografik yöntemlerdir. Oysa SQUID magnetizasyon ölçümleri ferromagnetik çökeltilerin tespitinde oldukça hassastır. Bu nedenle K. Ando kristalografik sonuçlarla birlikte DMS'lerin ferromagnetizmine karar verirken magnetik verilerden faydalandılar. Sonuçlar DMS'lerin en ayırt edici karekteristik özelliğinin, sp-d değiş tokuş etkileşimi olduğunu hatırlatmaktadır. Yerelleşmemiş sp-taşıyıcıların dış magnetik alan etkisi ile d- elektronlarıyla güçlü bir şekilde etkileştikleri doğrulanmadıkça hiçbir materyal DMS olarak adlandırılamaz. Etkilenme şekli ferromagnetik tipte ise materyal ferromagnetik DMS'dir.

Magneto-optik karakterizasyonu sınamanın en iyi yolu Zeeman-yarılmasının gözlenmesi ve MCD ölçümleridir. Hall olayı (etkisi) ölçümleri de başka faydalı bir yoldur. Fakat magneto-optik ölçümler daha güvenilirdir. Çünkü onların spektral şekilleri materyallerin parmak izlerini bize vermektedir.

MCD ölçümleri $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (Ando,1998), ve $Zn_{1-x}Cr_xTe$ (Saito, 2002) örneklerinin var olan ferromagnetizmini doğrulamıştır. Gerçektende MCD TiO_2 :Co , GaN:Mn ve (Cd, Ge)P_2 :Mn gibi birkaç yeni materyalin ferromagnetik DMS olduğunu tespit etti. Bu tespitler kristalografik ve magnetik verilere dayanmaktadır. Magneto-optik karakterizasyon da onların ferromagnetik olduğu doğrulanmıştır.

Seyreltilmiş yarı iletkenler (DMS) dikkat çekmektedir. Çünkü bu materyallerin yeni fonksiyonları çeşitli tip spin durumlarının geçişinde ve kontrolünde anlam ifade etmektedir. DMS materyaller magnetik olmayan yarı iletkenler içerisine magnetik iyonlar eklenerek elde edilir. Bu materyaller arasında Mn katkılandırılmış II-VI ve III-V yarı iletkenleri üzerinde oldukça çalışılmıştır. Ancak, Curie sıcaklığı (T_c) 140 K de sınırlanmıştır. Bu da pratik alet uygulamaları için oldukça uzak bir durumdur. Bu limitten dolayı bu materyallerin pratik elektronik uygulamaları için çekiciliğini kaybettiği söylenebilir.

3.4 eV geniş band aralığı ile II-VI yarı iletken bileşiği olan ZnO, laser diyotları (Lds) ve mavi, mor, UV ışık yayan diyotlar (LEDs) gibi optik aletlerin uygulamalarında dikkat çekici bir materyaldir. Böylece geçiş metalleri katkılandırılmış ZnO, manyetik varlığı, yarı iletkenlik, elektrokimyasal ve optik özellikleri ile oldukça fonksiyonlu bir materyal olma potansiyeline sahiptir. Bazı araştırmacılar Mn katkılı ZnO üzerinde ferromagnetiklik incelemeleri yapmışlardır. Örnekler bulk ve ince film yapıda sentezlenmiş ve oda sıcaklığında ferromagnetizm gözlenmiştir.

Örneğin Al_2O_3 taban üzerinde (substratında) lazer MBE ile oluşturulan $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x=0.1 ve 0.3) ince filminde Tc değeri 30-40 K aralığında olduğunu Jung ve arkadaşları (2002) tespit etmiştir. Oysa Fukumura (2001) tarafından yapılan bir çalışmada güçlü antiferromagnetik çiftlenim ile benzer bir film bileşiminin spin-glass davranışı gösterdiği belirtilmiştir. Benzer şekilde değişken sonuçlar bulk örnekler

içinde geçerlidir. Örneğin Han ve arkadaşları (2003), 1170 K de hazırlanmış $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ örneğinde ferromagnetik faz geçişi gözlemiştir. Benzer bir gözlem nitrojen atmosferinde 900°C derecede sinterlenen sol-gel yöntemi ile oluşturulan $Zn1_{-x}Mn_xO$ örneğinde de gözlenmiştir. Benzer bir çalışmayı da J.H. Li (2006) yapmıştır. Sharma ve arkadaşları (2003) da düşük sıcaklıkta elde edilen bulk ve ince film Mn katkılı ZnO materyalinde oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmişlerdir. Chen ve arkadaşları (2005) Mn katkılı ZnO'nun manyetik özellikleri üzerine atmosferin ve sinterleme sıcaklığının etkisini incelediler. 700°C derecenin altında Ar atmosferinde sinterlenen örneklerde ferromagnetik etkileşim gözlemlediler ve örnekler hava atmosferinde sinterlendiğinde ise ferromagnetik özelliklerin yok olduğu gözlendi.

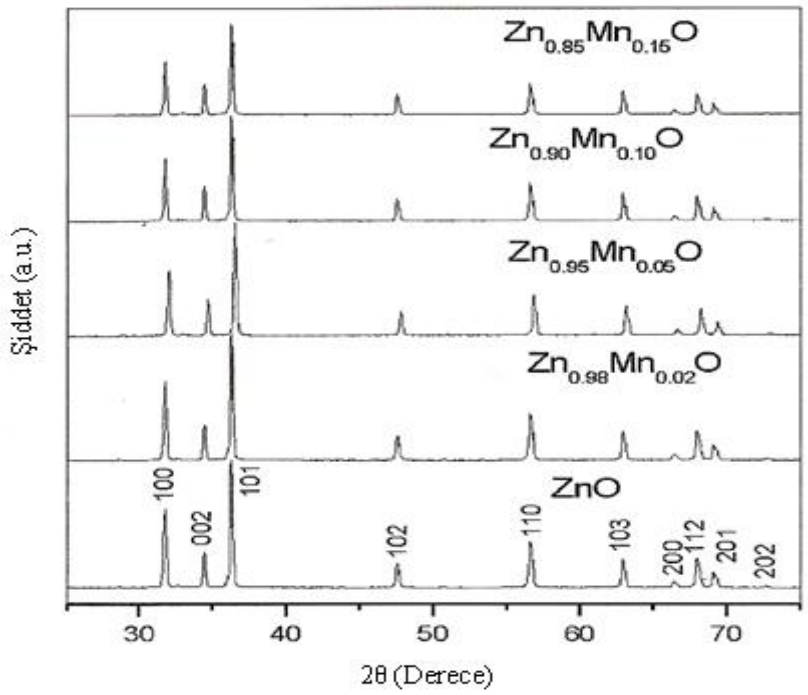
Yukarıdaki tartışmalardan da kolayca anlaşılacağı üzere Mn katkılanmış ZnO'da ferromagnetisma çok iyi bir şekilde oluşmamaktadır. Özellikle bulk örnekler için manyetik özellikler yöntem parametrelerine göre ortaya çıkmaktadır. Bulk örneklerin Mn konsantrasyonları ile magnetizasyonu ve Tc'nin çeşitliliği de iyi bir şekilde teşhis edilememiştir. Bulk formdaki örnekler katıhal reaksiyonu ve sol-gel metodu ile $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x= 0.02, 0.05, 0.10, 0.15) biçiminde hazırlanmıştır. Her iki biçimde de elde edilen örnekler hava ortamında ~ 700°C derecede sinterlenmiştir. Tüm örneklerin yapısal karakterizasyonları XRD ile ortaya çıkarıldı. Magnetik ölçümler oda sıcaklığı üzerinde ferromagnetik etkileşimler gösterdi.

Sharma (2006) çalışmasında hazırlanan bileşikler $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x= 0.02, 0.05, 0.10, 0.15) katı hal tepkime yöntemi ve sol-gel yöntemi olmak üzere iki biçimde hazırlandı. Katı hal reaksiyon yönteminde uygun miktarda ZnO ve MnO_2 cam havanda karıştırıldı ve öğütüldü. Elde edilen toz 450°C derecede hava ortamında 8 saat ısıtıldı ve fırında soğutuldu. Soğutma işleminden sonra elde edilen materyal tekrar öğütüldü ve taneler haline getirildi. Son olarak, taneler haline getirilen malzeme 700°C derecede 12 saat boyunca sinterlendi ve fırında soğutuldu.

Sol-gel yönteminde örnekler Zn ve Mn'nin asetatları ile sentezlendi ($Zn(CH_3CO_2)_2.2H_2O$, $Mn(CH_3CO_2)_2.4H_2O$). Bu durumda ilk olarak uygun miktardaki çinko ve mangan asetat N(N – dimethylformamid DMF) içinde çözüldü.

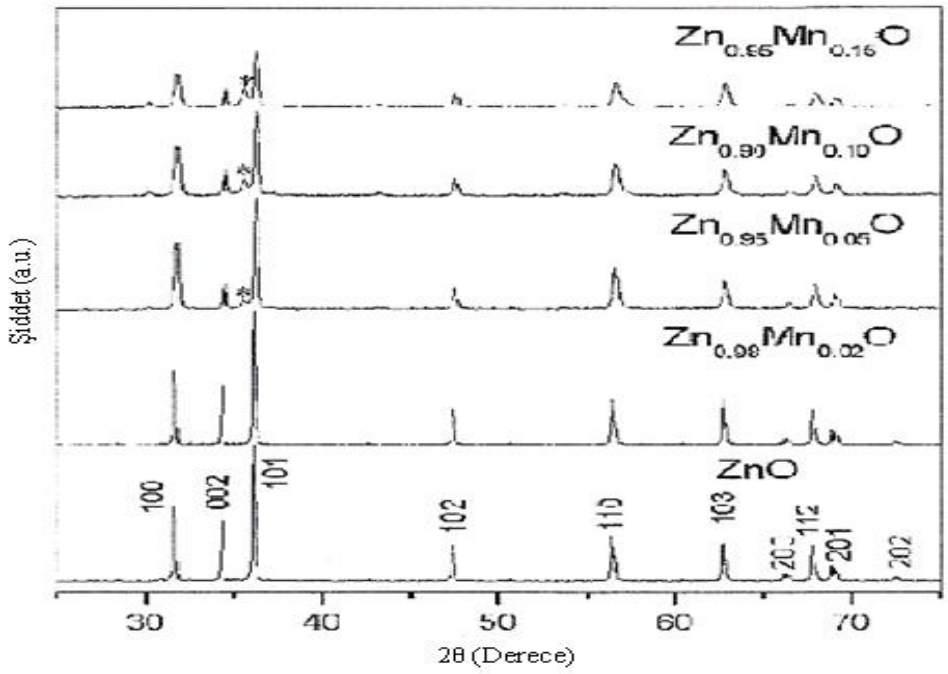
Bu işlem oda sıcaklığında her bir bileşim için karıştırılarak yapıldı. Elde edilen eriyik sıcak fırında buharlaştırıldı. Daha sonra cam havanda katı halde toplandı. Elde edilen tozlar sıkıştırılarak tabletler haline getirildi. Bunlar, son olarak, 700°C derecede 12 saat boyunca hava ortamında sinterlenip fırında soğutuldu.

Sharma (2006), Mn ve Zn'nin çeşitli bileşimlerinden elde edilen örneklerin kaba yapısal karakterizasyonları için X-ışını difraksiyon çalışmaları yaptı. Katıhal tepkime yöntemi ile elde edilen $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x=0.02, 0.05, 0.10, 0.15) bileşiklerinin tipik x-ışın difraksiyon grafiği şekil 2.20'de verilmiştir.



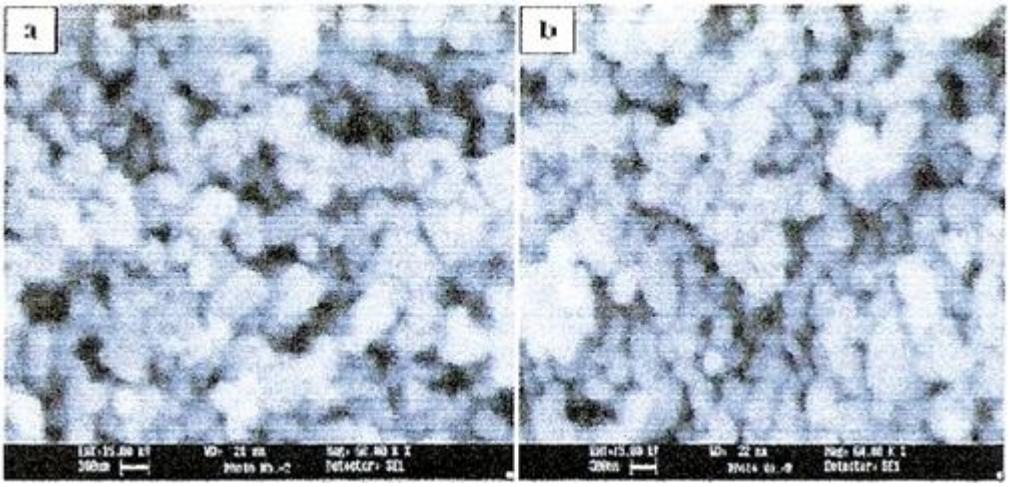
Şekil 2.20. Katıhal tepkime yöntemi ile elde edilen $Zn_{1-x}Mn_xO$'in x-ışını difraksiyonu grafiği

Difraksiyon piklerinin analizinden tüm bileşiklerin wurtzite (hexzagonal) yapıda olduğu ortaya çıkmaktadır. Katkılandırılmış örneklerin difraksiyon piklerinde saf ZnO'ya göre hafifçe bir kayma gözlenmektedir. Örnekte Mn konsantrasyonu arttıkça latis parametrelerinde küçük değişimler olduğunu göstermektedir. Bir diğer ikinci faz durumu XRD yöntemi ile tespit edilememiştir.

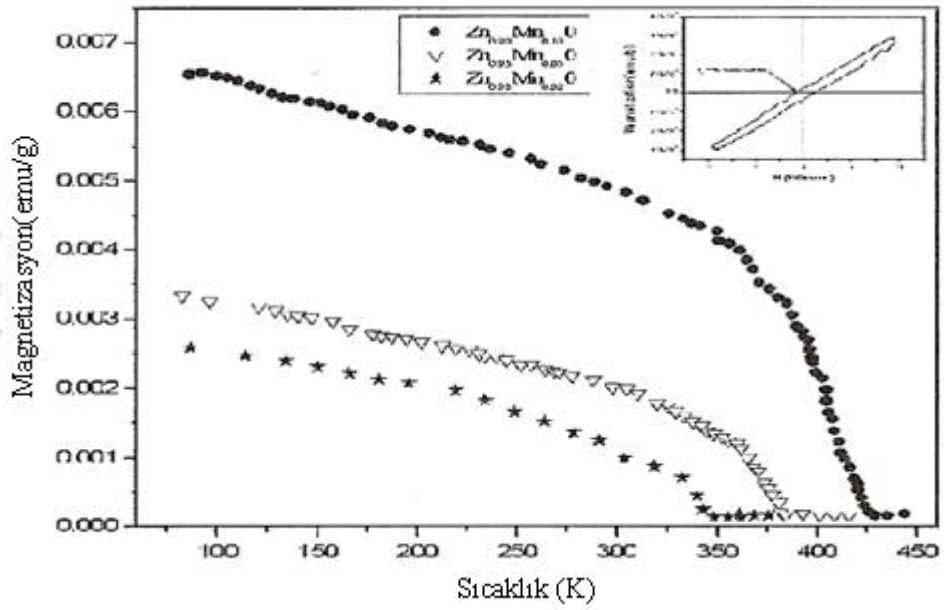


Şekil 2.21. Sol-gel yöntemi ile elde edilen $Zn_{1-x}Mn_xO$'in x-ışını difraksiyonu grafiği

SEM (Scanning elektron mikroscopes) (şekil 2.22) , materyaller içerisinde parçacıkların dağılımını ve büyüklüklerini araştırmakta kullanılır. SEM ölçümlerine göre sol-gel yöntemiyle elde edilen materyallerin kristalleri daha sıkı ve küçük boyutlarda iken katıhal reaksiyonu yönteminde olanlar biraz daha büyüktür. Katıhal yöntemiyle hazırlanan örneklerde kristaller dikdörtgen biçimindeyken sol-gel yönteminde hazırlananlar oval veya küresel biçimdedir. Her iki biçimde de sentezlenen örneklerin magnetik özellikleri 77 - 400 K sıcaklık değerleri arasında 5.0 kG magnetik alanda magnetik ölçümleri alınarak yapıldı. Şekil 2.23'de katıhal yöntemiyle x=0.02, 0.05 ve 0.10 olacak şekilde hazırlanan bileşiklerin sıcaklığa karşı magnetizasyon eğrilerini veren grafik görülmektedir. x=0.10 bileşiği içinmagnetizasyon 360 K'de aniden azalmaya başlamakta ve 425 K'de 0 olmaktadır. Bu da ~ 425 K'de magnetik geçiş olduğunu göstermektedir (T_c=425 K).



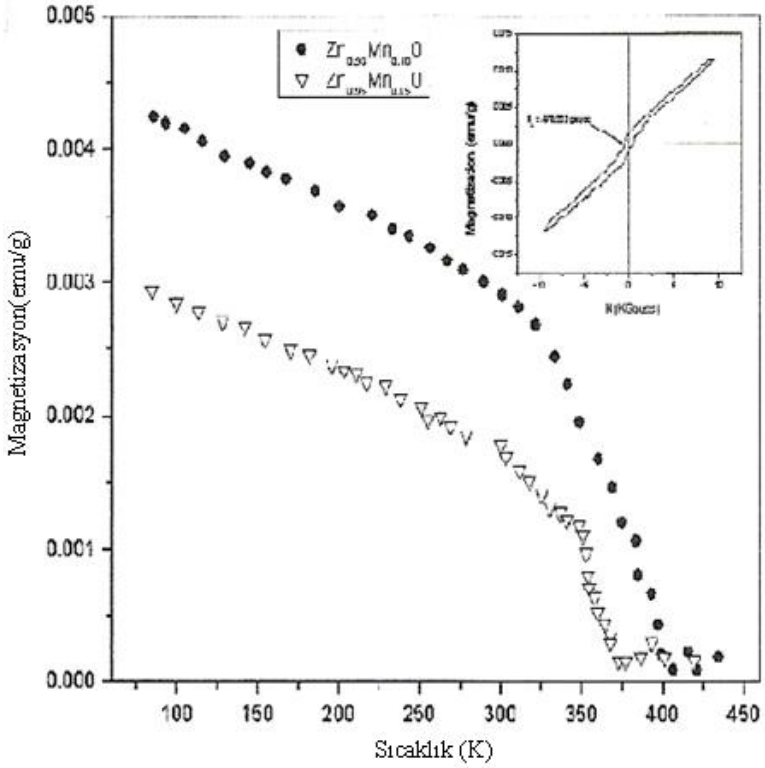
Şekil 2.22. $Zn_{0.90}Mn_{0.10}O$ örneğinin elektron mikroskopu görüntüsü



Şekil 2.23. Katıhal yöntemi ile elde edilen örneğin sıcaklığa karşı magnetizasyon eğrisi

Benzer magnetik davranışlar x= 0.02 ve x= 0.05 bileşikleri için sırasıyla ~ 350 K ve ~380 K de gözlenmektedir. Grafiğin içinde x=0.05 için oda sıcaklığında histerisis döngüsü gösterilmektedir. Bu da açıkça göstermektedir ki örnekte ferromagnetizm vardır.

Benzer magnetizasyon eğrileri sol-gel yöntemiyle sentezlenen bileşiklerde de elde edilmiştir. Şekil 2.24 den görüldüğü gibi sol-gel yöntemiyle elde edilen bileşiklerin magnetizasyon ve Curie sıcaklığı katıhal tepkimesi yöntemiyle elde edilen örneklerin magnetizasyon ve Curie sıcaklığından daha düşüktür. Bunun sebebi sol-gel yöntemiyle elde edilen örneğin içerisinde ikincil faz oluşturan antiferromagnetik adacıklar olabilir ki bu da XRD ölçümlerinde tespit edilmiştir. Antiferromagnetik iz VSM ölçümlerinde tespit edilemedi. Bunun sebebi de muhtemel zayıf sinyallerdir. T_c geçiş sıcaklıklarının düşük olmasının nedeni de sol-gel yöntemiyle yapılan örneklerin kristallerinin daha küçük olması olabilir.



Şekil 2.24. Sol gel yöntemiyle elde edilen bileşiklerin magnetizasyon eğrisi

Han arkadaşlarının (2003) çalışmasındaki Mn katkılandırılmış ZnO üzerine odaklanacağız. Benzer sonuçlar başka bir yerde Co katkılandırılmış ZnO için rapor edilmiştir. Mn katkılandırılmış ince filmin durumu belki şu şekilde özetlenebilir: Jung ve arkadaşları (2002) Al_2O_3 (001) taban üzerinde oluşturulmuş $Zn_{1-x}Mn_xO$' da düşük sıcaklıkta ferromagnetizma gözlemişlerdir. Magnetizasyon ölçümlerinden elde

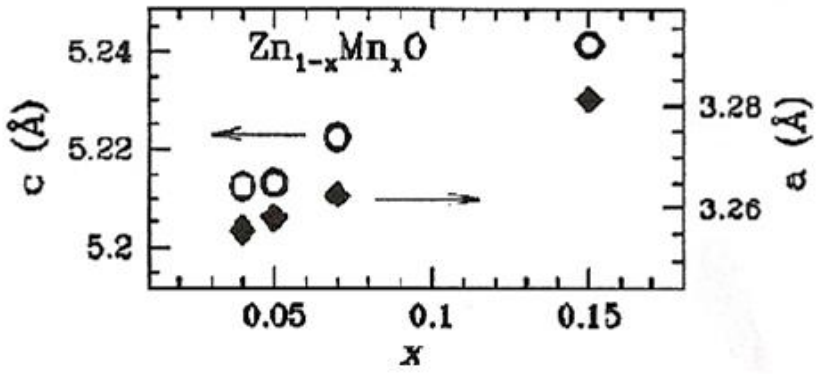
edilen geçiş sıcaklığı x=0.1 film için 30 K ve x=0.3 olan için 45 K'dir. Ayrıca x=0.1 için 5 K'de magnetik histerisis eğriside rapor edilmiştir.

Bu gözlemler daha önceki Fukumora ve arkadaşlarının çalışmalarıyla uyum içinde değilse de x=0.36 için herhangi bir ferromagnetik geçiş bulunamamıştır. Sonra ince filmde olduğu gibi farklı sentezleme yöntemleri durumları altında farklı magnetik özelliklerin Mn katkılandırılmış ZnO toz (bulk) bileşiklerden de elde edilebileceğini Han ve arkadaşları yazdılar. İkincil fazdan dolayı bazı örneklerde düşük sıcaklıklarda oluşan magnetik uzun erimli dizilişin ve Mn katkılandırılmış ZnO'nun temel durumlarının ferromagnetik olmadığını açıkladılar.

Polikristalli örnekler standart katıhal yöntemi ile hazırlandı (Han, 2003). Bu metotda ZnO (%99.99+) ve MnO (%99.99+) tozlar izole edilmiş quartz tüpe doldurularak yüksek saflıktaki Argon gazı ile 1100'den 1400 K'e kadar sentezlendi. Detaylı yapısal araştırmalar için Pohong Light kaynağında sikrotron radyosyonu 1.5402 Å dalga boyunda yüksek çözünürlüklü XRD kullanıldı. Magnetik özellikler 4K'den 300 K'e kadar sıcaklık aralığında SQUID ile ölçüldü. Mn'nin elektronik durumunu araştırmak için x-ray absorbsiyon spektroskopisi (XAS) kullanıldı.

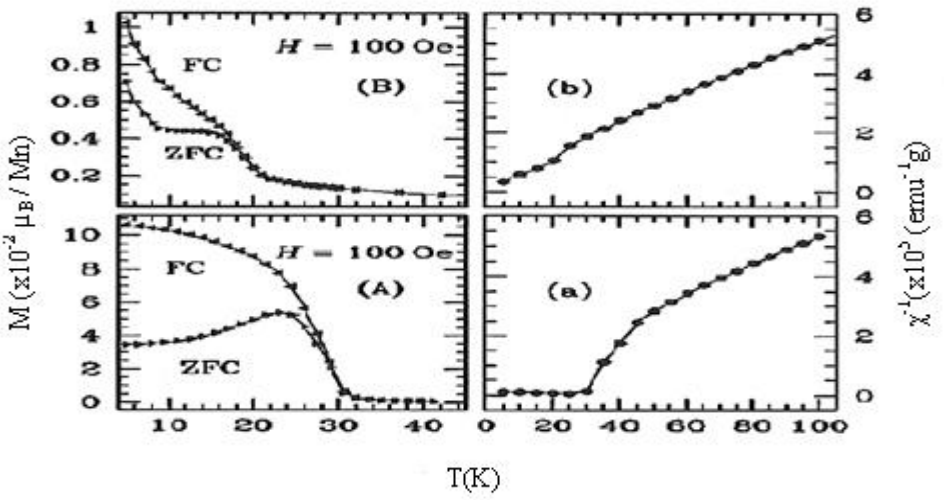
Bulk ZnO örnekler 1370 K'de işlemden geçirildiğinde % 15 oranında Mn ve Zn yer değiştirmesi olduğu gözlendi. ZnO çerçevesi içine Mn eklendiğinde latis katsayılarına tahkik etmek kolay olabilir.

Şekil 2.25 wurzite yapıdaki a ve c lattice katsayılarının konsantrasyonla değişimini göstermektedir. Hesap sunuçları XRD'den Mn konsantrasyonu fonksiyonu olarak elde edildi. Şekil 2.25 gösteriyor ki lattice katsayısı lineere yakın olacak şekilde Mn konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Yapısal özelliklerin ilişkisini incelerken Han ve arkadaşları Mn konsantrasyonunu $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$'de sabitlediler ve örnekleri farklı uygulama sıcaklıklarında sentezlediler.



Şekil 2.25. Wurzite yapıdaki a ve c lattice katsayıları

Şekil 2.26 'nın sol tarafı H=100 Oe alanda, sırasıyla, 1100 K ve 1370 K de sinterlenmiş A ve B örneklerinin sıcaklığa karşı magnetizasyon ölçümlerini göstermektedir. İnce film sonuçlarına benzerliğin dikkat çekici olduğunu söylemektedirler. Şeklin sağ tarafı manyetik duygunluğun tersini (χ^{-1}) göstermektedir. Örnek A için, magnetik faz geçişi 30 K'de rahatlıkla Şekil 2.26(A) ve Şekil 2.26(a)'da görülmektedir. Gerçekten, örnek 250 Oe zorlayıcı magnetik alanda M-H histerisis eğrisi göstermektedir ve 4 K'de (H=1000 Oe'de) magnetizasyon 0.2 μ_B/Mn'dir. Diğer taraftan, örnek B, Şekil 2.26(B) ve Şekil 2.26(b)'de görüldüğü üzere, çelişkili davranışlar göstermektedir. Örnek B'nin M ve χ^{-1}'leri paramagnetik bir sisteme yakınlık göstermektedir.



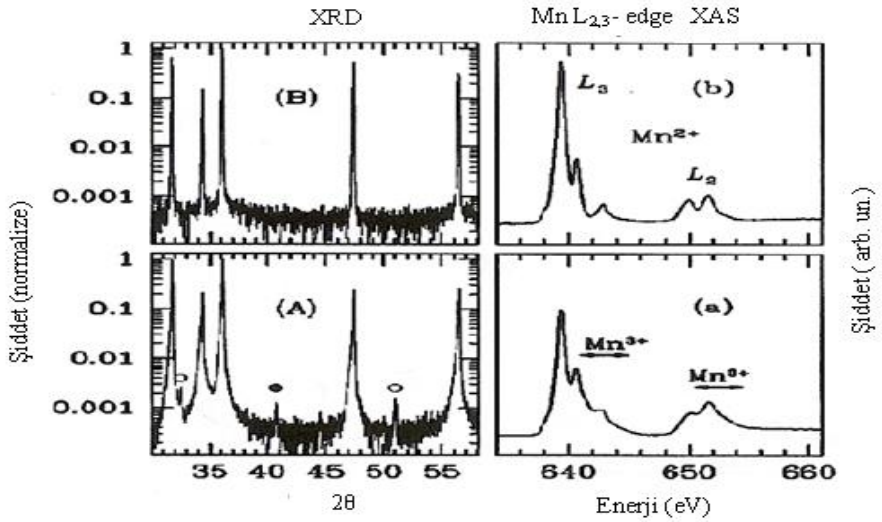
Şekil 2.26. Sol taraf H=100 Oe alanda, sırasıyla 1170 K ve 1370 K de sinterlenmiş A ve B örneklerinin, sıcaklığa karşı magnetizasyon ölçümlerini göstermektedir. Sağ taraf ise χ^{-1}'in sıcaklıkla ilişkisini göstermektedir.

Örnek A ve B'nin kaba magnetik özelliklerine rağmen, sırasıyla, ferromagnetik ve paramagnetik oldukları söylenebilir. Ancak daha detaylı karakteristik incelemelerin yapılmasında yarar vardır.

Örnek A için, M(T)'deki ZFC ve FC değerleri arasındaki farklılık , χ^{-1}'deki dış bükeylik, χ^{-1} (T)'nin yüksek sıcaklık kısmının lineer uzantının negatif kesişimi açıkça geçişin hakikaten ferrimagnetik olduğunun göstergesidir. H≥1000 Oe gibi yüksek magnetik alanlar uygulandığında ZFC-FC farklılıkları ihmal edilebilir.

Örnek B için, 20 K'nin altında M(T)'nin ZFC ve FC değerlerinde küçük bir farklılık vardır. Bu küçük farklılık ince film durumlarında da gözlendi. Ve bunun muhtemelen spin-glass özelliğinden kaynaklandığını Han ve arkadaşları söylemektedirler. 9 T yüksek alanda doyum magnetizasyonu her iki örnek içinde 4 K'de ölçüldü. Paramagnetik olan örnek B'nin M'si 9T'da Mn iyon başına 2.5 μ_B'ye ulaşırken aynı magnetik alanda örnek A'nın mıknatıslanmasının, örnek B'nin yarı değerine sahip olduğu gözlendi. Bu da yine örnek A'nın magnetik geçişinin ferromagnetik çok ferrimagnetiklikten olduğunun göstergesidir.

Magnetik özelliklerin farklılığını göstermek için yapısal analize dönmeliyiz. Şekil 2.27 (A) ve (B) sırasıyla örnek A ve örnek B'nin XRD sonuçları göstermektedir. (Şiddetler en yüksek Bragg pikine karşı normallenmiş ve logaritmik skalada çizilmiştir.) Örnek B'nin XRD grafiği wurtzite yapıdan kaynaklanan sadece Bragg piklerini gösteriyorken, örnek A iki hal ile açıkça ayrılmaktadır. Bragg piklerinin arasında ikincil fazdan gelen küçük pikler ile ayrılmaktadır. Bu örnekte homojensizliğin olduğunu göstermektedir. İkincil faza dair doğal olasılıklar MnO, MnO_2 ve Mn_3O_4 gibi mangandioksit fazlarıdır. Bunlardan MnO ve MnO_2 belki kabul edilmemiştir. Çünkü onlar antiferromagnetiktir. Ferrimagnetik Mn3O4 benzer şekilde görünüyor fakat Mn_3O_4 'ün geçiş sıcaklığı 43 K. O da örnek A'dan yüksek! Katı solüsyonun (Mn, Zn), Mn_2O_4, düşük Tc'de ferrimagnetik olmasına rağmen gerçekte şekil 2.27(A)'daki küçük pikler MnO ve (Mn, Zn) Mn_2O_4 'ün kimliğini saptamaktadır.



Şekil 2.27. Örnek A ve örnek B'nin XRD ve XAS sonuçları.

Ayrıca Mn, $L_{2,3}$ ikincil fazları belirlemek için X-ray absorbsiyon spektroskopisi (XAS) kullanılmıştır. Mn'nin farklı valans durumları farklı absopsiyon enerjilerine ve spektral çizgi şekillerine sahiptir. Şekil 2.27(a) ve Şekil 2.27(b) sırasıyla örnek A ve örnek B'den elde edilen Mn $L_{2,3}$ XAS spektrumunu göstermektedir. Spektrumda 2p'deki büyük elektron boşluğu çekidek arası spin-yörünge çiftleniminin etkin olduğu anlaşılmaktadır.

3. MATERYAL VE METOD

Bu kısımda, önce araştırılacak örneklerin (malzemelerin) hazırlanş yöntemi tanıtılacak sonra malzemenin yapısının ve özelliklerinin anlaşılması için uygulanan deneysel yöntemler anlatılacaktır. Malzemelerin hazırlanmasında birçok yöntem kullanılır. Bu yöntemlerden birisi de katıhal tepkime yöntemidir. Bu çalışmada biz de bu yöntemi kullandık.

3. 1. Katı Hal Tepkime Yöntemi

1912 yılından itibaren, özellikle A. Hedvall, G. Tammann ve W. Jander tarafından, katı maddelerin toz karışımları arasındaki reaksiyonlar incelenmeye başlanmıştır. Böylece, bütün metallerin ve anorganik tuzların, uygun sıcaklıklarda ve her bir maddenin erime noktasının çok altında, katı faz reaksiyonuna girebilme yeteneğinde oldukları anlaşılmıştır. Bir kristal sisteminde bulunan atom ya da iyonlar veya moleküller, uzayda belirli konumlarda bulunurlar, erime noktasından uzak sıcaklıklarda yalnız ısısal titreşimleri yapmaktadırlar. Sıcaklığın yükselmesi ile bu tür titreşimler de gittikçe artar ve sonuçta, sistemi oluşturan atom veya iyonlar yerlerini terk ederek difüzlenme olayını meydana getirirler. Belirli bir sıcaklıkta bulunan atom veya iyonlar, hareketli bir hale gelince, bunların yüzeyleri ile temas halinde bulunan diğer komşu maddelerin atom veya iyonları arasında bir reaksiyon başlar. İki malzeme arasındaki bu şekildeki reaksiyonun devamı için, hiç olmazsa, malzemelerden birinin hareketli olması ve difüzlenebilmesi şarttır. Neticede iki katı faz arasında zamanla bir konsantrasyon dengesi meydana gelir. İç yer değişimi ve bununla birlikte reaksiyon hızı sıcaklıkla eksponansiyel olarak büyüyen bütün reaksiyonlar, ekzotermik olarak gerçekleşir, ayrı ayrı maddelerin toz karışımları ısıtıldığı zaman reaksiyon başlar. Bu arada açığa çıkan ısı da, maddenin sıcaklığının yükselmesine sebep olur.

Katı hal tepkime yöntemi kolaylığı ve ucuzluğu bakımından en geniş kullanım alanına sahip yöntemlerden biridir. Bu yöntemde bileşikler oksit, karbonat, nitrat gibi başlangıç maddeleriyle hazırlanır. Başlangıç maddelerinin

saflığı uygun sonuçlar elde edebilmek için şarttır. Başlangıç maddeleri uygun oranlarda karıştırılır ve ince tozlar haline getirilmek için öğütülür. Daha sonra tozlar kalsine edilir. Karıştırma, öğütme ve kalsine işlemleri birkaç kez tekrar edilir. Bu işlemler sürecinde örneklerde renk değişimi gözlenir. Son olarak, toz numune tablet haline getirilerek farklı sıcaklık ve sürelerde tavlanır.

3. 2. Örneklerin Hazırlanması

3. 2. 1. $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinin Hazırlanması

Örneğin hazırlanmasında %99.999 saflıkta ZnO (çinko oksit), Gd_2O_3 (gadolinyum oksit) toz bileşikleri kullanıldı. Bileşikler,

$$ZnO + Gd_2O_3 \longrightarrow Zn_{1-x}Gd_xO$$

başlangıç denklemine göre belirlendi. Başlangıç denklemine göre x'in değişik değerleri (x=0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50) için denklem dekleştirmeleri yapıldıktan sonra $Zn_{1-x}Gd_xO$ bileşiği hazırlanırken uygun stokiyometrik oranda ZnO ve Gd_2O_3 hassas terazide tartıldı. Malzemeler ölçümlerde kullanılmak üzere 10'ar gr olarak hazırlandı. Bileşiği oluşturacak tozlar Tablo 3.1.'de belirtilmiştir. Daha sonra bu tozlar bir havan içerisine yerleştirilip, homojen bir karışım elde edebilmek için " Restch " marka öğütücüde yaklaşık 20 dakika süre ile öğütüldü. Elde edilen karışım, almüna potaya konularak fırına yerleştirildi.

Tablo 3.1. $Zn_{1-x}Gd_xO$ için Başlangıç kompozisyonunu oluşturan bileşikler ve kullanılan miktarlar

Bileşik Formülü	Mol Kütlesi(gr)	Kullanılan Miktarlar (x)					
		0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
ZnO	81.39	5.7395	5.1167	4.5473	4.2187	3.5435	3.0989
Gd_2O_3	362.50	4.2605	4.8833	5.4527	5.7813	6.4565	6.9011

3. 2. 2. $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinin Hazırlanması

Örneğin hazırlanmasında %99.999 saflıkta ZnO (çinko oksit), NiO (nikel oksit) toz bileşikleri kullanıldı. Bileşikler,

$$ZnO + NiO \longrightarrow Zn_{1-x}Ni_xO$$

başlangıç denklemine göre belirlendi. Başlangıç denklemine göre x'in değişik değerleri (x=0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50) için denklem dekleştirmeleri yapıldıktan sonra $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiği hazırlanırken uygun stokiyometrik oranda ZnO ve NiO hassas terazide tartıldı. Malzemeler ölçümlerde kullanılmak üzere 10'ar gr olarak hazırlandı. Bileşiği oluşturacak tozlar Tablo 3.2.'de belirtilmiştir. Daha sonra bu tozlar bir havan içerisine yerleştirilip, homojen bir karışım elde edebilmek için " Restch " marka öğütücüde yaklaşık 20 dakika süre ile öğütüldü. Elde edilen karışım, almüna potaya konularak fırına yerleştirildi.

Tablo 3.2. $Zn_{1-x}Ni_xO$ için başlangıç kompozisyonunu oluşturan bileşikler ve kullanılan miktarlar

Bileşik Formülü	Mol Kütlesi(gr)	Kullanılan Miktarlar (x)					
		0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
ZnO	81.39	7.4634	6.9572	6.4506	5.9481	5.4479	5.2146
NiO	74.69	2.5444	3.0482	3.551	4.0545	4.5576	4.7854

3. 2. 3. Toz Karışımının Kalsinasyonu

Uygun miktarlarda tartılıp, karıştırılan tozlar önce bir kalsinasyon işleminden geçirildi. Bu işlem toz karışımının ilk ısıl - kimyasal işlemini oluşturmaktadır. Bu işlem sayesinde toz karışımının içindeki yabancı maddelerin sıcaklıkla ayrışması sağlanır. Bunun için tozlar alümina (Al_2O_3) potaya konuldu ve programlanabilir Protherm fırında 150 C^0 de 2 saat bekletildi.

3. 2. 4. Tabletlerin Sinterlenmesi

Kalsinasyon işleminden sonra elde edilen toz karışımı Retsch marka öğütücüde yeterli incelikte olması için 20 dk boyunca öğütüldü. Öğütme işleminden sonra toz karışımda renk değişimi gözlendi. Öğütme işleminden sonra bu tozların her biri, 20 bar basınç altında presleme işlemi ile tablet haline getirildi. Hazırlanan tabletler fırına yerleştirilerek 950 C^0 de 24 saat sinterlendi. Sinterleme sırasında malzemenin buharlaşma yoluyla kaybını önlemek için potaların ağzı almüna potayla kapatıldı. Sinterleme, malzemenin erime sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklıkta uzun süre ısıtılma işlemidir. Sinterleme sayesinde karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağlar kuvvetlendirilerek kristal kusurlar ortadan kaldırılmaya çalışılır.

3.3. X-Isınları Kırınımı

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir. Ayrıca bu tür çalımsalar metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları kırınımı son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık doğal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da çok önemli rol oynamaktadır.

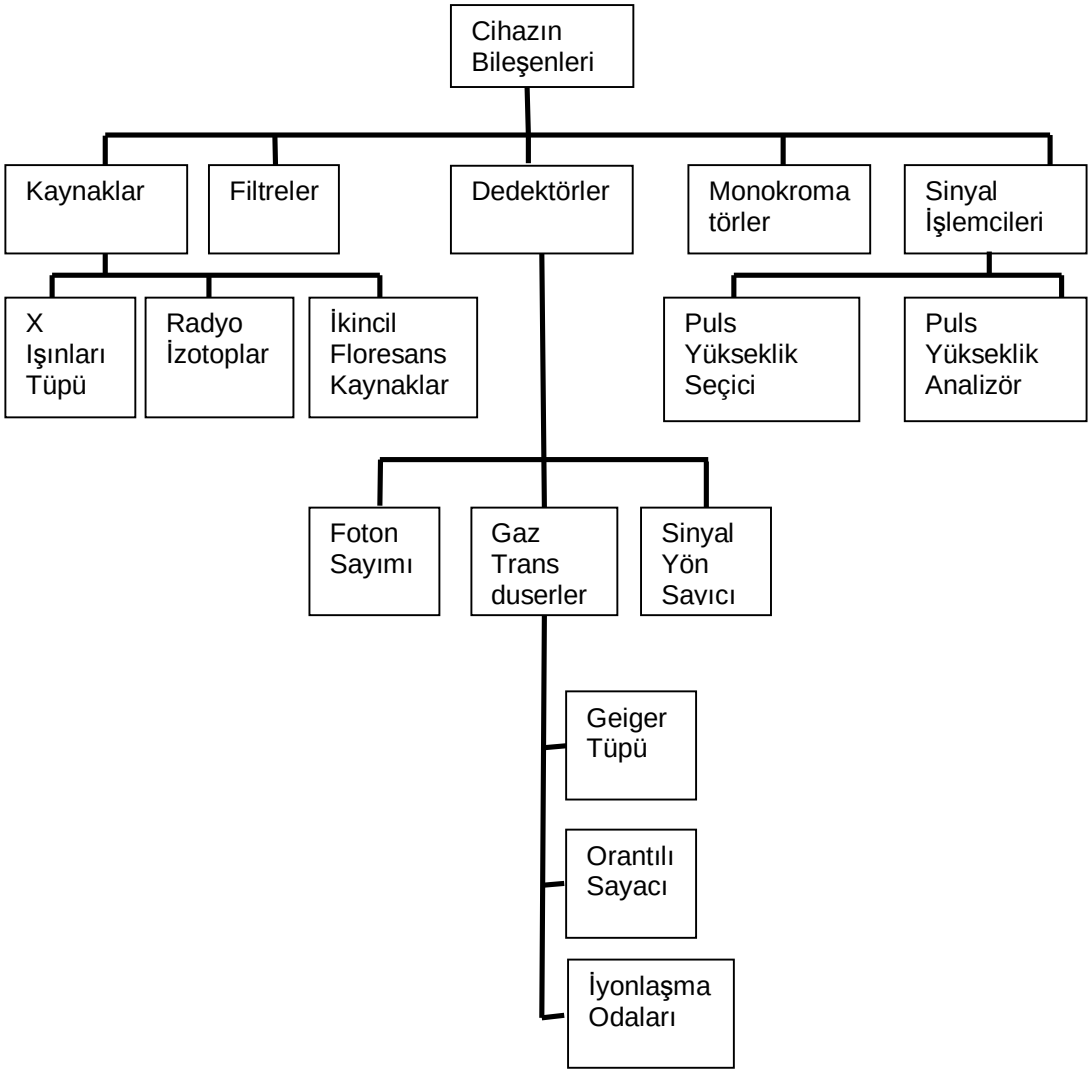
X-ışınları kırınımı kristallin ve bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunedeki bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+,Na^+,Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir.

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristal madde için X-ışını kırınım deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım

deseni karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyuşursa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal bileşimi bulunabilir.

3.3.1. X-Isını Kırınım Yöntemi (XRD)

XRD yöntemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı inorganik ve kristal halindeki maddelerin araştırılmasına uygun bir aygıtsal yöntemdir. XRD ölçümleri için kullanılan cihazlar basit olarak şekil 3.1'deki blok diyagramına sahiptir. Yöntem, süperiletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır.



Şekil 3.1. X Işını Toz Difraktometresinin bileşenleri

3.3.2. Kristalin Bileşiklerin Tanınması

Analitik kırınım çalışmaları için kristal numune homojen, ince bir toz elde edilene kadar öğütülür. Bu durumda çok sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlerde yönlenirler; böylece bir X-ısını demetinin malzeme içinden geçerken çok sayıda taneciğin bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda yansıması için Bragg şartını yerine getirecek şekilde yönlenmiş olması beklenir.

Numunelerin ölçüme hazırlanma sekillerli, ince duvarlı cam veya selofan kapiler tüpler içine yerleştirilerek olabilir. Diğer bir seçenek ise bir miktar numunenin kristalin özelliği bulunmayan bir bağlayıcı ile karıştırılması ve eritilerek uygun bir şekil verilmesidir. İki ya da daha fazla örneğin bir mika plaka üzerine yayılması şeklindedir.

Kırınım desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir X-ışını tüpüdür. Toz halindeki örnek numune tutucuya yerleştirilir. Kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzelliği artırmak için numune tutucu döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle kırınım desenleri de elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve rapor sunmasıdır.

3.3.3.Kırınım Desenlerinin Yorumu

Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağıl şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır.

Bir kristalin belirlenmesi ampiriktir. Uluslar arası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Differaction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz kırınım verileri dosyası sağlanabilir. Bu dosyadaki verileri tarayarak bilinmeyeni belirlemek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz veriler dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağıl çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler en şiddetli çizginin (d) değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddesinin en şiddetli (d) mesafelerine bir piknometrenin yüzde bir ikisi kadar yaklaşan (d) değerleri alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha

sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin (d) değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılır. Çoğunlukla üç veya dört (d) değeri bileşiğin kuşku götürmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zor işlem kolaylaştırılmıştır.

Eğer numune iki veya daha fazla kristal halinde bileşik içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Kırınım çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının kantitatif analizini yapmak mümkündür.

3.4. Termal Analiz

3.4.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal Analiz Yöntemi, kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulan maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin ölçülmesidir. Bilinen termal analiz yöntemleri Tablo 3.3'de bir arada görülmektedir.

Bahsedilen bu yöntemlerle ilgili araçlar "Gelişmş Gaz Analiz Aletine (Evolved Gas Analyser; EGA) bağlanarak aynı anda örnek maddenin birkaç özelliği birden incelenebilmektedir.

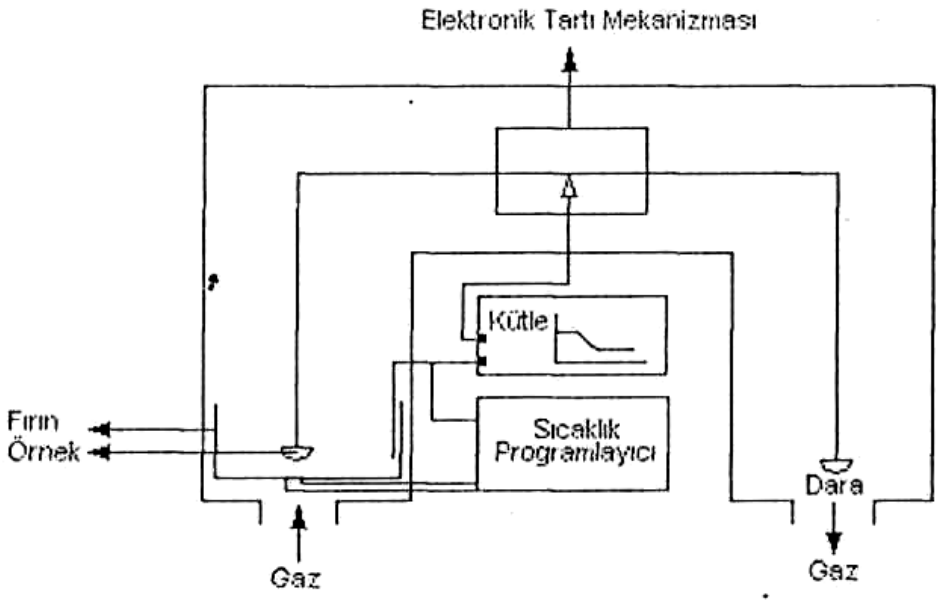
Tablo 3.3. Termal analiz yöntemleri

Özellik	**Yöntem**	**Kısa Gösterim**
Kütle	Termogravimetri	TG
	Derivatif Termogravimetri	DTG
Sıcaklık	Diferansiyel Termal Analiz	DTA
Entalpi	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	DSC
Boyut	Termodilatometri	
Mekanik Özellikler	Termomekanometri	TMA
	Dinamik Mekanik	DMA
Optik Özellikler	Termooptometri veya Termomikroskopi	
Magnetik Özellikler	Termomagnetometri	TM
Elektriksel Özellikler	Termoelektrometri	
Akustik Özellikler	Termosonimetri ve Termoakustumetri	TS
Radyoaktif Gaz Yayılımı	Çıkan Gaz Termal Analizi	ETA
Tanecik Yayılımı	Termopartikül Analiz	TPA

3.4.2. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri Yöntemi, örnek maddenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın, ve uygun bir elektronik mikro terazinin bileşiminden oluşur. Terazi kısmı, istenilen gaz atmosferinde çalışılacak şekilde düzenlenebilir. (Sekil 3.2.)

Birkaç tip terazi mekanizması vardır. Bunlar ışıklı, yaylı, dirsekli, destekli ve bükülmeli terazilerdir. Sıfır-nokta (Null-point) tartım mekanizması, TG sisteminde tercih edilen bir yöntemdir. Bu alette değişik sensörler kullanılır. Bu yöntemde, terazi ışığının yolunu açıp kapayan bir mekanizma vardır. Kesici bir plaka, lamba ile fotosel arasındaki ışık yolunu kısmen kapatır. Fotosel üzerindeki ışık şiddetinin değeri değiştirilerek terazinin sıfır-nokta (Null-point) ayarlaması yapılır. Işık şiddetinin değişiminden de, kütledeki değişim ölçülmüş olur. Bu düzenleme elektro magnetiktir. Terazinin hassasiyeti 1,00-1000 mg aralığındadır. Çıkan sinyallerin türevi alınarak derivatif termogravimetrik eğrileri elde edilir



Şekil 3.2. Termik terazi diyagramı

Terazi kısmı, düşük basınçtan (<10-4 Pa), yüksek basınçtan (>3000 kPa), yükseltgen ve indirgen gazlardan etkilenmemesi için, cam veya metalden yapılmıştır. İzotermal koşullarda, TG çalışmalarından katıların bozunum kinetikleri de bulunabilir. Bozunma çalışmalarında bazı özel problemlerle de karşılaşılabilir. Çünkü birçok bozunma tepkimesi tersinirdir. Bu nedenle çalışmalarda dikkatli bir çevre kontrolü gerekir. Bu da sıcaklık kontrolünü ve ölçümünü güçleştirir. Bu problemin üstesinden gelmek için kuartz kristal terazi kullanımı tercih edilir. Termogravimetri'de en yaygın kullanılan üç ana ısıtma pozisyonu vardır. Bunlar; yatay düzenleme, dikey düzenleme ve asılı düzenlemedir. TG' deki ısıtma sistemi normal elektrikli rezistans ısıtıcıdan oluşur. Eğer analiz yapılacak örneğin iletkenliği düşük ise ısıtmalar yüksek sıcaklıktaki fırınlarda yapılabilir. Ayrıca alternatif olarak IR ve mikro dalga yayıcıları kullanılabilir. IR ile ısıtmada birkaç tane halojen lambadan yayılan ışık eliptik ya da parabolik yansıtıcılarla örnek üzerine odaklanır ve bu şekilde 1400 °C/dak üzerinde sıcaklık elde edilebilir. Isıtma hızı 1000 °C/dak'dır ve sıcaklık ±0,5 °C hassasiyetle kontrol edilebilir.

Ölçüm esnasında örnekler küçük kaplara koyularak açılması önlenmiş bir sistemde ısıtılabilir. O zaman örnek maddenin bozunmasından açığa çıkan, gazlarla özel bir atmosfer oluşur ve bu gazlar, duruma göre tepkimeyi yavaşlatır ya da hızlandırır. Ayrıca, örnek maddeler, normal atmosfer basıncında, ya durgun atmosferde ya da bir kompresörle hava üfleyerek elde edilen dinamik bir atmosferde ısıtılabilir. Bu gaz akışının bazı avantajları vardır:

1) Tartım mekanizması üzerindeki tepkime ürünlerinin yapışıp kalması önlenmiş olur.

2) Aşındırıcı, paslandırıcı ürünler hızla dışarı atılmış olur.

3) İkincil reaksiyonlar azaltılmış olur.

4) Terazinin diğer kısımlarının soğutulması sağlanmış olur.

Fakat yine de terazi mekanizması bu gaz akışından etkilenmemelidir. Ayrıca, bu sistemde inert gaz kullanılırsa terazi mekanizması korunmuş olur. Yaklaşık 20 kPa basıncın üzerinde, TG' deki gürültü düzeyi, sıcaklığın artması ile artar.

Kullanılan taşıyıcı gazın yoğun olması halinde, yüksek sıcaklıkta, yüksek basınç, sıcak bölge üzerinde gürültü oluşturucu etki yapar. Gazın akış hızının değiştirilmesi gürültü düzeyini çok fazla değiştirmez; fakat ağırlığın sıfırlanmasını değiştirebilir. Gürültü düzeyi, yoğunluğu daha az gazlar, örneğin helyum kullanılarak da azaltılabilir.

Örnek kabı küçük ve inert materyalden yapılmalıdır. Buna rağmen, Platin kaplar bazı tepkimelerde katalizör görevi yapabilir. Örnekler, örnek kaplarına homojen olarak koyulmalıdır. Aksi halde örnek, sıcaklığa bağlı olarak farklı davranışlar gösterebilir. Yüzeyin pürüzlü oluşu çok farklı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir. Örneğin, bir katının tek kristali ile aynı katının toz halinin sıcaklığa karşı davranışları çok farklıdır. Bu fiziki farklılık, maddenin kimyasal etkinliğini de değiştirebilir. Kullanılan örnek miktarı artırılırsa bazı problemler ortaya çıkabilir. Örneğin, maddenin kendini soğutması veya ısıtması şeklinde tepkimeler olabilir. Ayrıca, açığa çıkacak gazın ortamdan ayrılması ya da bir başka gazın örneğe girmesi zorlaşır. Örnek madde homojen değilse veya büyük parçalar halinde ise (kömür, mineral gibi) madde miktarı mümkün olduğu kadar az olmalıdır. Örnek miktarının az

olması patlama gibi olayların da meydana gelmesini önlemiş olur. Örnek mümkünse toz haline getirilmiş ve kabın içine düzgün bir şekilde yayılmış olmalıdır.

Örnek sıcaklığı (T_s), genellikle fırın sıcaklığından (T_f) daha düşüktür. Isı transferindeki gecikme (T_f-T_s) operasyon koşullarına bağlı olarak 30 °C kadar olabilir. Operasyonun, vakumda, hızlı gaz akışında veya yüksek ısıtma hızında yapılması halinde gecikme gözlenir. Sıcaklık ölçümü genellikle termal çiftle yapılır; örnek ve fırın sıcaklıklarının iki ayrı termal çiftle kontrol edilmesi önerilir. Dikkatli ölçümlerde bile T_s sıcaklığı doğru olarak saptanmayabilir. Yavaş ısı transferi, kendi kendine ısınma (self-heating) ya da kendi kendine soğumaya (self-cooling) sebep olabilir. Bu durum örnek miktarı fazla olduğunda gözlenir. Sıcaklığın kontrolünde yaygın olarak tam-otomatik sıcaklık kontrol edicileri kullanılır.

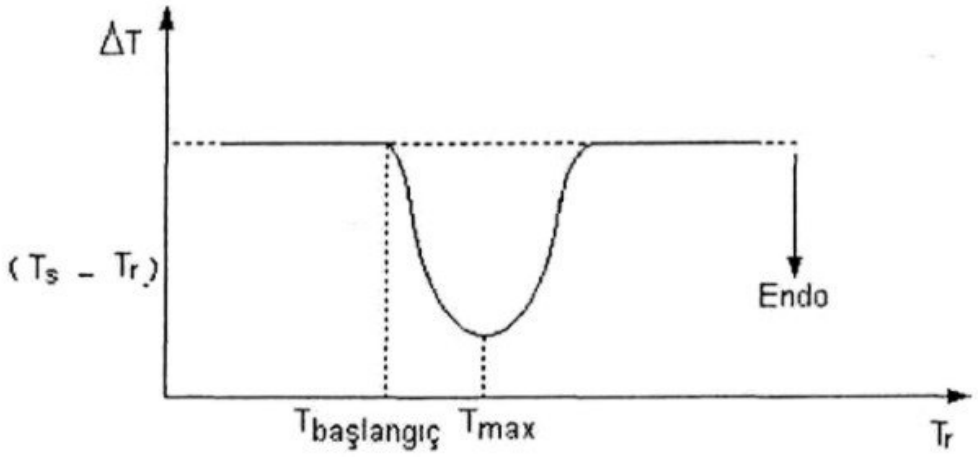
Sıcaklık sensörleri ya Platin rezistanslı termometre veya termal çiftlerdir. Isıtma hızı dakikada derece olarak verilir (10 °C/dak gibi). Sıcaklığın kontrolünde yaygın olarak tam-otomatik sıcaklık kontrol edicileri kullanılır.

3.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA en basit ve en yaygın kullanılan termal analiz yöntemidir. Referans ve örnek maddeler arasındaki sıcaklık farkı (ΔT), belirtilen maddelerin aynı sıcaklıkta ısıtılması sırasında kaydedilir.

Termal olaylar boyunca sıcaklık sinyalleri farkından emin olabilmek için düşük iletkenliğe sahip kaplar seçilir. Erime gibi ΔH'ın pozitif olduğu endotermik termal olaylarda, örneğin T_s sıcaklığı, referansın T_r sıcaklığından geri kalır. Termal çiftlerden alınan çıktılar ΔT (T_s - T_r) olarak grafiğe geçirilir (T_r ≈ T_f) (Sekil 3.3). Eğer ΔH negatif ise, oksidasyon olaylarında olduğu gibi, reaksiyon ekzotermiktir. ΔT değeri, T_s - T_r veya T_r - T_s olarak seçilebilir. ΔT değerinin T_s - T_r olarak seçilmesi halinde, endotermik pikler aşağıya yönelir ve bu pikler "Endoterm" olarak adlandırılır. Ekzotermik piklerin yönelimi ise yukarı doğrudur. Pik genliğinin maksimum noktasının sıcaklığına T_{max} denir. T_{max}, çoğu zaman, ısıtma hızı φ'ye, termal çiftlerin pozisyonuna ve örnek miktarına bağlıdır. Endotermik ya da ekzotermik pik altındaki alan, entalpi değişiminin değeri ile ilgilidir.

DTA ölçümlerinde örnek ve referans maddeler silindirik platin, teflon veya silika kaplara koyulur. Mikrodalga için absorpsiyon katsayısı, örnek türü ve de sıcaklıkla değişir. Bu nedenle uygun referans maddesini bulmak zordur. Klasik DTA çalışmalarında Al_2O_3 veya TiO_2 gibi saf, yüksek absorpsiyon katsayısına sahip maddeler kullanılır, referans maddesi örnek içerisine karıştırılarak da analiz yapılabilmekledir.



Şekil 3.3. DTA eğrisi

Referans maddeleri aşağıdaki özellikleri taşımalıdır:

1) Çalışılan sıcaklık aralığında termal olaylara maruz kalmamalıdır.

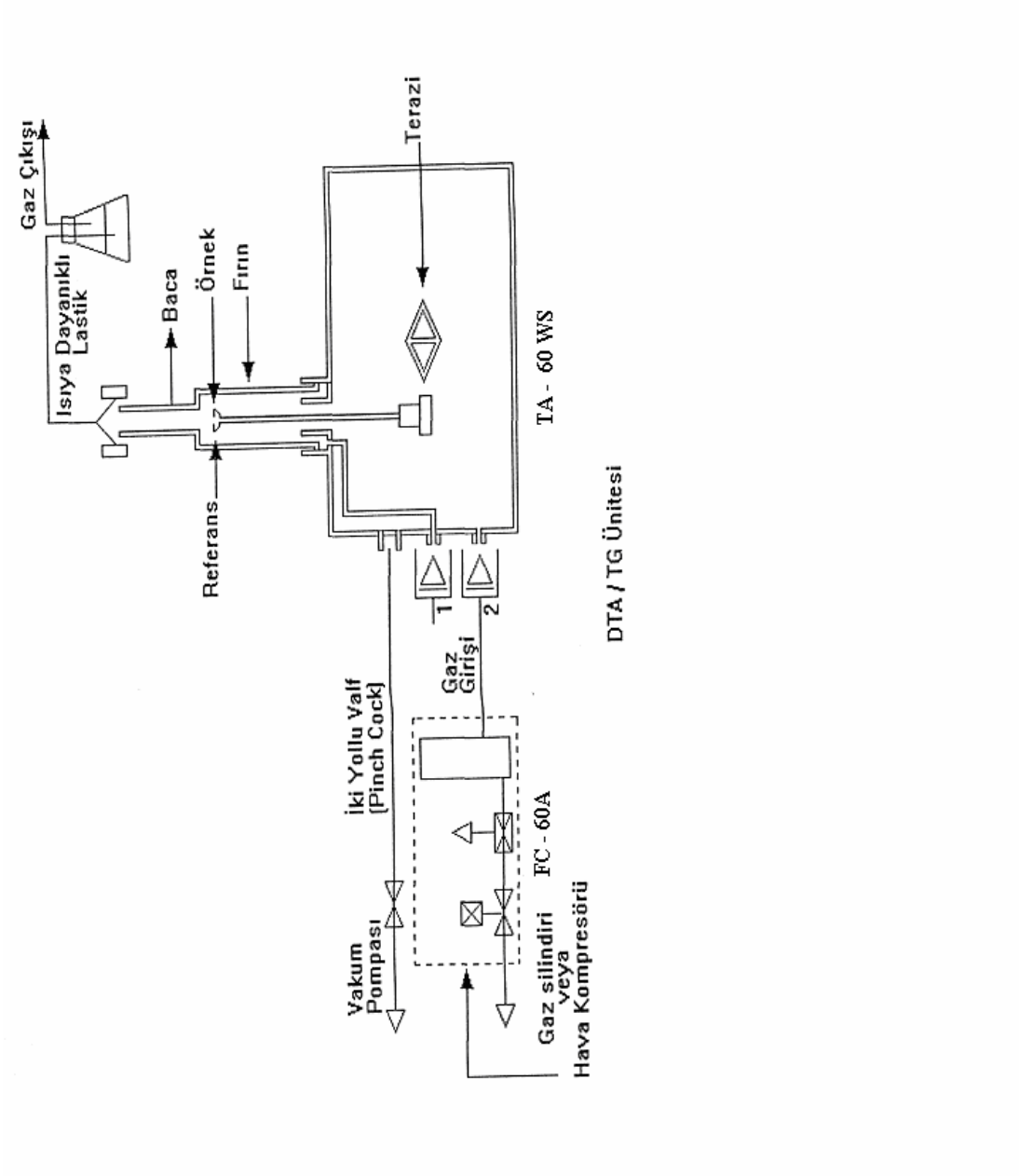
2) Örnek kabı veya termal çiftle tepkimeye girmemelidir.

3) Termal iletkenliği ve ısı kapasitesi örneğe benzer olmalıdır.

Alümina (Al_2O_3) ve karborondum (SiC) inorganik maddeler için referans maddesi olarak çok kullanılır. Organik maddeler için özellikle polimerlerde, oktilftalat ve silikon yağı kullanılır. Katı örnek ve referans maddesi genellikle toz halinde olmalıdır. Çünkü parça büyüklüğü ve paketleme koşulları sonuçları etkiler. Ortama verilen gaz ve koşulları, TG için anlatılanlarla benzerdir.

Hidratlar, mikrodalga kullanıldığında ilginç davranışlar gösterirler. Bunların absorpsiyon sabitleri çok yüksektir. Geleneksel DTA' da dehidratasyon, endotermik, mikrodalga ısıtma sistemlerinde ise, ekzotermik olarak gözlenir. Benzer şekilde,

mikrodalga fırınlı termodilatometride de geleneksel ısıtmalı sistemdekinden farklı sonuçlar elde edilmektedir.



Şekil 3.4. Termal analiz ünitesi

3.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskopidir. Son zamanlarda çok daha yüksek çözünürlüğe sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır; Bu teknikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dir. Son iki yöntem bazen taramalı prop mikroskobu (SPM) seklinde ortak bir isimle de adlandırılır. Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (örn. x yönünde) tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (3) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürülmek üzere bir bilgisayar sisteminde toplanır.

3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını flüoresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan X- ışını emisyonudur.

Şekil 3.5' de görülen manyetik kondensör ve objektif mercek sistemi, görüntüyü 5 ile 200 nm'lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondensör mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklere ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar,

objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Mercekler genel olarak silindirik simetrik olup, 10-15 cm yüksekliğindedir.

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca (x) yönünde kaydırırken, diğer çift (y) yönünde saptırır. Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanının bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijinal) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet (y) yönünde biraz kaydırılır ve sonra (x) sarımlarını kullanarak (x) yönünde demet kaydırması tekrarlanır.

Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır. Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin (x) ve (y) pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır.

Elektron demetinin (x) ve (y) yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CRT ekranında buna karış gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M); $M = W / w$ ile verilir.

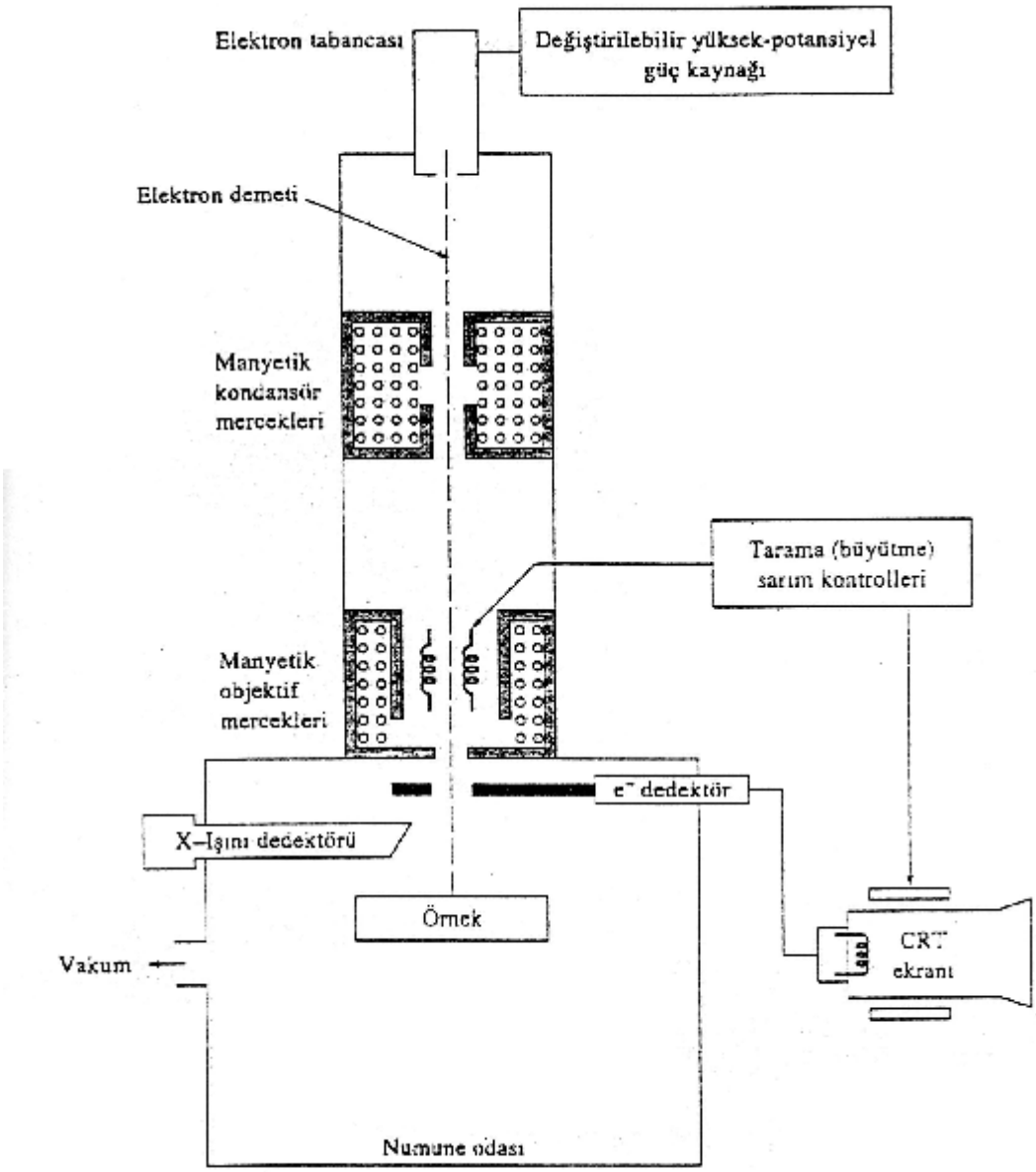
Burada W, CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme (M) arttırılabilir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir

büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile (10 x), 100 000 kat (100 000 x) arasında sınırlar.

Numune ve numune tutucu, numune odaları numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10-4 torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır. Numune tutucular veya raflar, çoğu cihazda bir kenarı birkaç cm'den fazla numuneleri tutabilecek özelliktedir. Ayrıca numune tutucular x, y, ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafından döndürülebilir. Sonuç olarak çoğu numunelerin yüzeyleri hemen hemen bir yönden gözlenebilir.

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi ilettiklerinden ısısal bozunma olasılığı da en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir. İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyine tozlaşma veya vakum da buharlaştırma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir.

Taramalı elektron mikroskoplarda elektron için en yaygın transduser tipi X-ışınları sintilasyon transduserlerine (dönüştürücülerinde) benzer fonksiyona sahip simülasyon düzenekleridir. Bunlarda katkılanmış bir cam veya plastik hedef üzerine bir elektron çarptığında görünür bölgede aşırı miktarda foton yayınlanır. Fotonlar, cihazın yüksek vakum bölgesi dışında yer alan bir foto çoğaltıcı tüpe bir ışık borusu vasıtasıyla iletilir. Sintilasyon dönüştürücülerinde ortalama 105 ile 106 katlık bir çoğaltma sağlanır.



Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı

3.6. Magnetizasyon Ölçümleri

Malzemelerin magnetik ölçümleri, elektriksel ve kristalografik ölçümler kadar önemli ölçümlerdir. Tüm malzemeler dışardan uygulanan bir magnetik alana karşı tepki vermektedirler. Dışardan uygulanan bu magnetik alan, malzeme içerisinde

bir magnetizasyona neden olmaktadır. Elde edilen veya doğadaki her malzeme uygulanan alana karşı kendine özgü bir magnetizasyona sahiptir. Bu durum malzemenin uygulanan alana karşı göstermiş olduğu duyarlılıkla ilişkilidir. Buna malzemenin duygunluğu denmektedir. Yani magnetizasyonun, uygulanan alana oranı dM/dH malzemenin duyarlılığının yani duygunluğunun bir ölçüsüdür. Bu durumda malzemede oluşan magnetizasyonun büyüklüğü, dışardan uygulanan alan ve malzemenin duygunluğu ile yakından ilişkilidir denebilir. Bunun yanı sıra uygulanan alanın, hangi sıcaklıkta uygulandığı da önemlidir. Çünkü bilindiği gibi düşük sıcaklık fiziğinde kritik T_c sıcaklığının altında ve üstünde malzeme farklı özelliklere sahiptir ve bu T_c sıcaklığı faz dönüşümünün olduğu sıcaklıktır. Elbette malzeme farklı fazlarda farklı tepkiler verecektir.

Elde ettiğimiz örneklerin magnetik ölçümleri VSM sisteminde yapıldı. 4,2-300K sıcaklık aralığında ve maksimum 7 Tesla alanda çalışan VSM sistemi ile istenilen sıcaklık ve magnetik alanda ölçüm yapılabilmektedir. Bu farklı sıcaklıklarda malzemeye ait histerisis eğrileri de elde edildi.

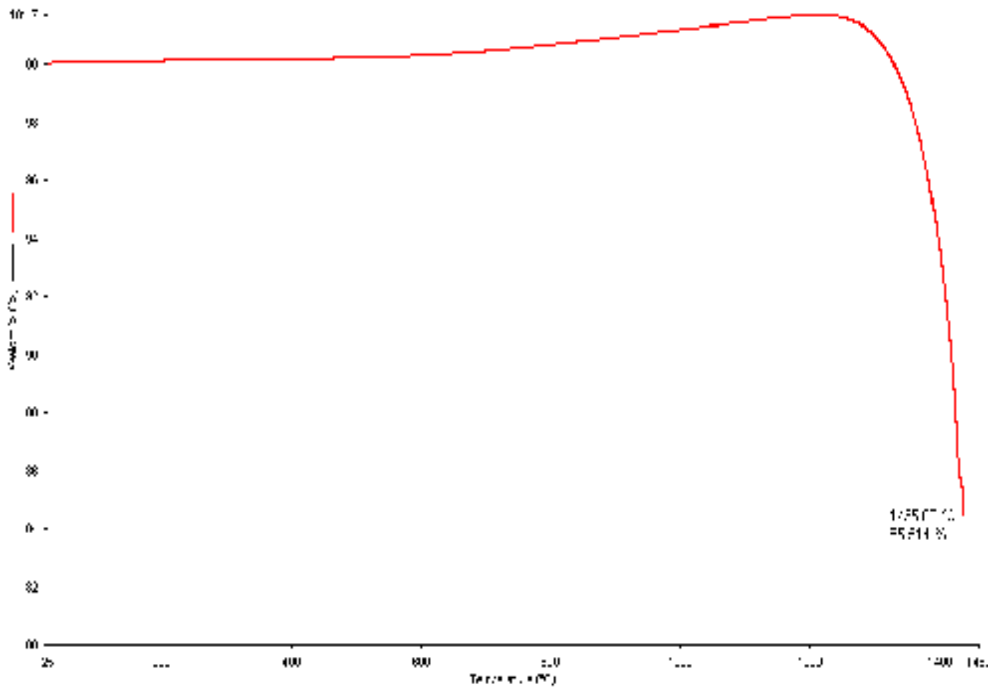
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. TGA Analizleri

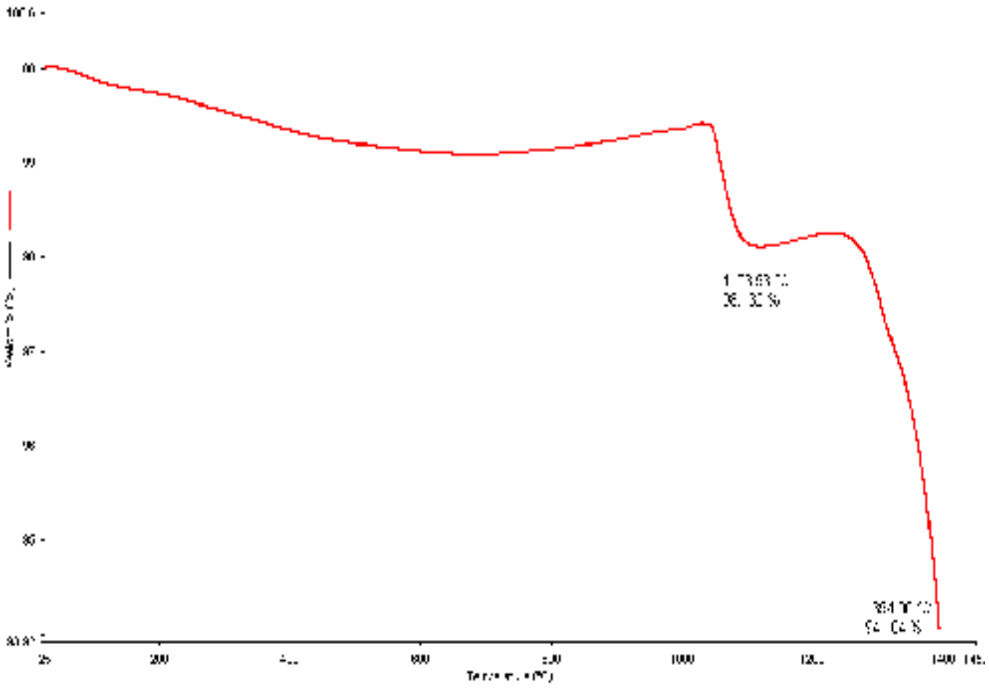
'Thermal Gravitational Analyses' TGA, Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen ısısal (termal) ve kütlesel (gravimetrik) değişimleri belirlemek için yapılan bir ölçümdür. Özellikle seramik ham maddelerinin sıcaklık artışı ile uğradığı kütle kayıpları (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi nedenlerle) bu ölçüm yöntemi kullanılarak tespit edilebilir. Genellikle, numunenin kütlesi numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçülür. Bu ölçüm için, numune belirli bir sıcaklık değerine kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta tutulur. Malzemede meydana gelen kütle kaybı genellikle TGA eğrilerinde bir basamak şeklinde meydana gelir. Bu tür bir davranışa neden olan etkenleri; malzeme bünyesinde varolan uçucu bileşenlerin buharlaşması, örnekte meydana gelen kuruma, gaz emilimi, hava ya da başka bir gaz ortamında metalin oksitlenmesi, şeklinde sıralayabiliriz.

$Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) bileşiklerine ait 10 °C/dk ısıtma hızında alınan TGA eğrileri Şekil4.1.a-f'de gösterilmiştir. Örnekler yaklaşık 1100 ^oC civarına kadar neredeyse hiç kütle kaybına uğramamışlardır. Sadece 2 nolu örneğin TGA eğrisi diğerlerinden farklı oluşmuştur. Aynı şartlarda hazırlanan örnekler içerisinde bu örnekte meydana gelen davranışın sistemden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. TGA eğrilerine etki eden faktörleri sıcaklık için, ısıtma hızında meydana gelen değişim, termal iletkenlik, sürecin entalpisi, numune ocak ve sensör yerleşim düzeni gibi faktörlere bağlayabiliriz. Benzer şekilde ağırlığı etkileyen nedenler, örneğin batmaması, örnekte meydana gelen termal genleşme, örneğe etki eden atmosfer ortamının etkisi, elektrostatik ve manyetik kuvvetler gibi etmenler olabilir. Bu örneklerde yaklaşık 1430^oC civarında yaklaşık %15 civarında bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu oran 1435^oC'de en az Ni katkılı örnek için %14.5 civarında iken en fazla Ni katkılı örnek için % 11'e düşmüştür. Bu durumu bileşiklerin Ni katkısı ile daha kararlı bir yapıya kavuşmuş oluşu şeklinde yorumlayabiliriz.

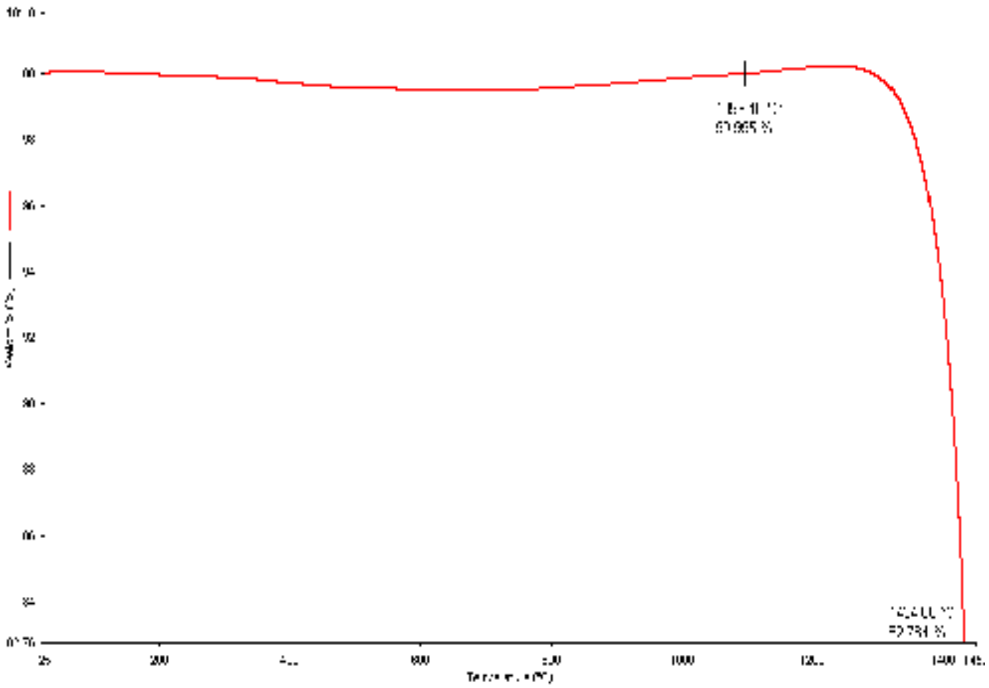
Şekil4.2.a-f $Zn_{1-x}Gd_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) örneklerine ait 10 °C/dk ısıtma hızında alınan TGA eğrileri verilmiştir. Tüm eğrilerde göze batan en önemli parametre, oldukça yüksek sıcaklıklarda dahi (>1200°C) çok dikkate değer bir kütle kaybının meydana gelmemiş olmasıdır: özellikle az katkılı örnekten çok katkılıya doğru gidildikçe 1200^{o}C'nin hemen üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen kütle kaybı % 99.987'den (en az katkılı örnek için) % 99.130'a (en çok katkılı örnek için) düşmüştür. Bu durum TGA eğrilerinde çok ciddi bir farklılık meydana getirmemiştir. Isıtma sıcaklık değeri 1400 ^{o}C civarına geldiğinde ise tüm örneklerde % 20'ye yakın kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu durum yapının bu kadar yüksek sıcaklıklarda bozulmaya başlaması ile açıklanabilir. Yani bileşiği oluşturan oksitli bileşiklerden biri kısmen ana yapıdan uzaklaşmaya başlamıştır. Yapıya daha fazla Gd girmesi sonucunda yapı biraz daha kararlı hale gelmiş ve kütle kaybı en az katkılı örneğe göre yaklaşık % 10 oranında daha az kayba uğramıştır.



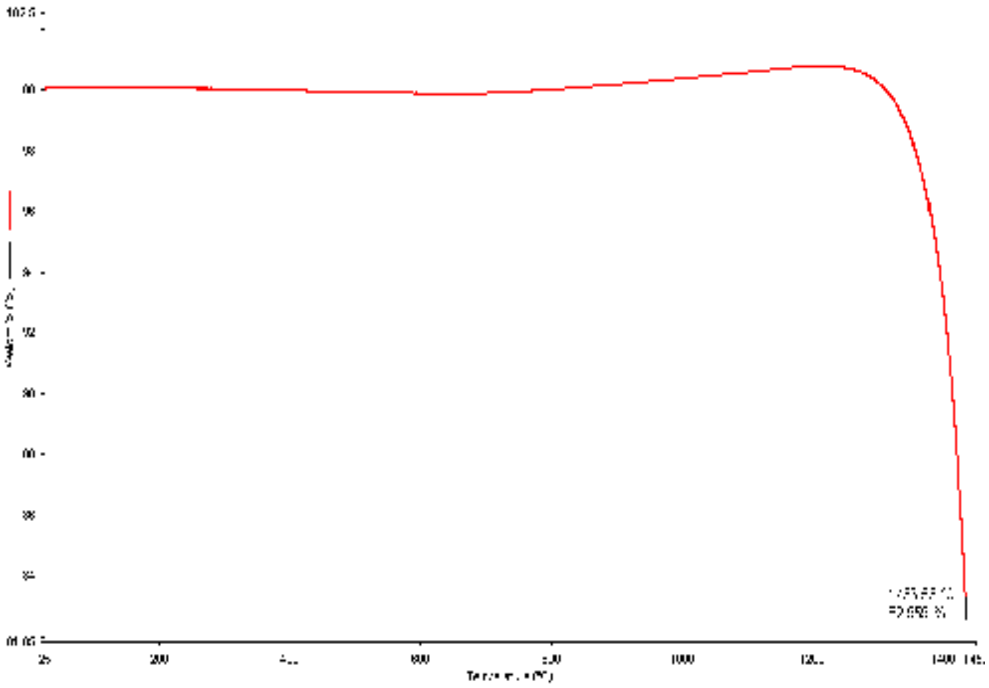
a



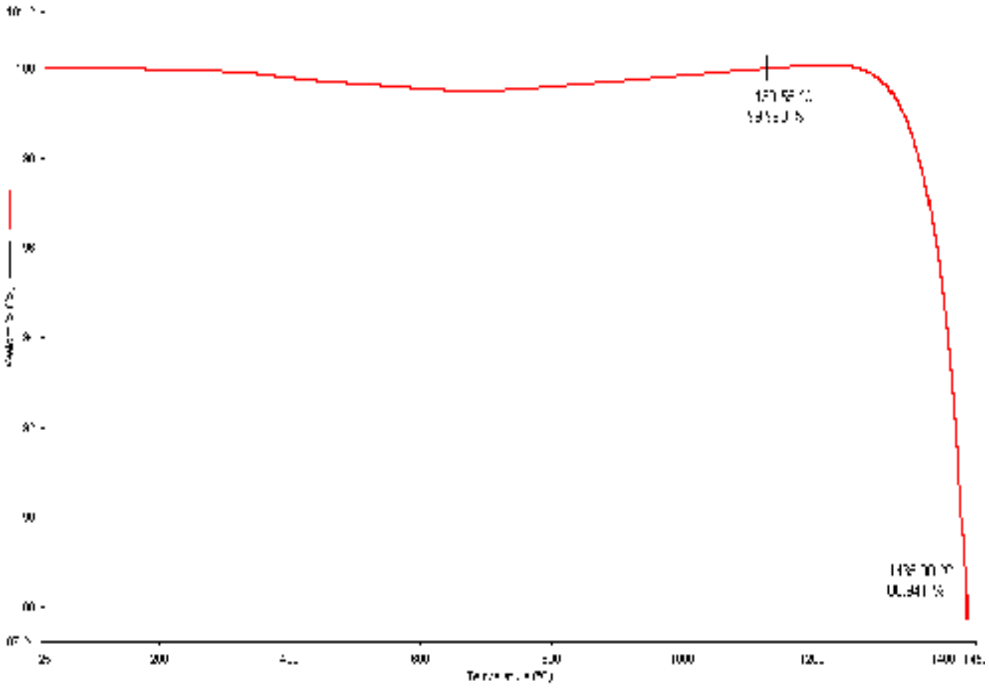
b



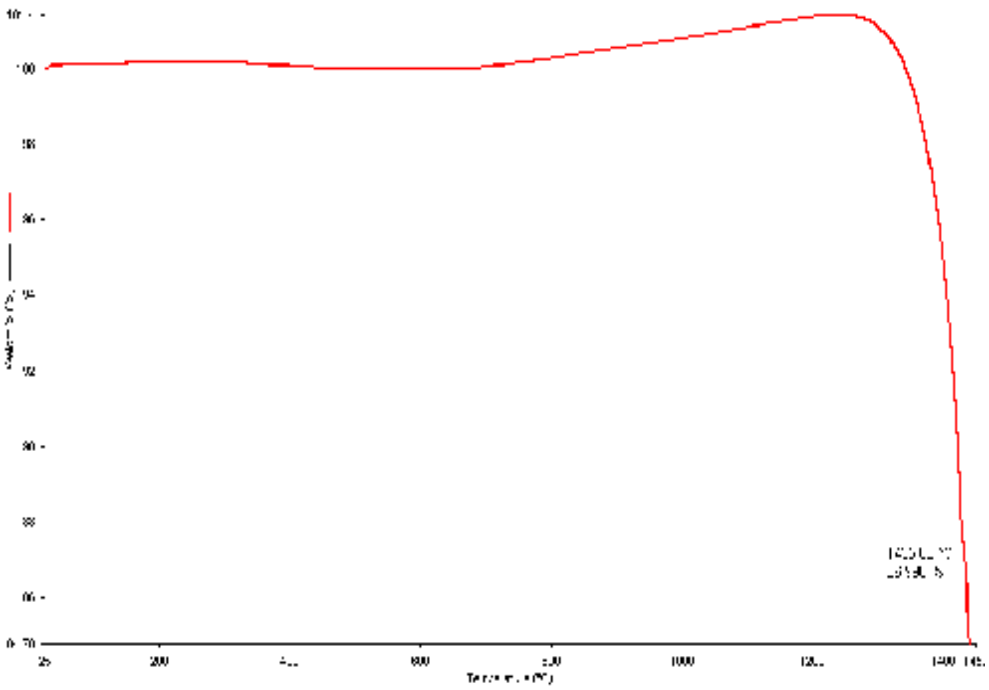
c



d

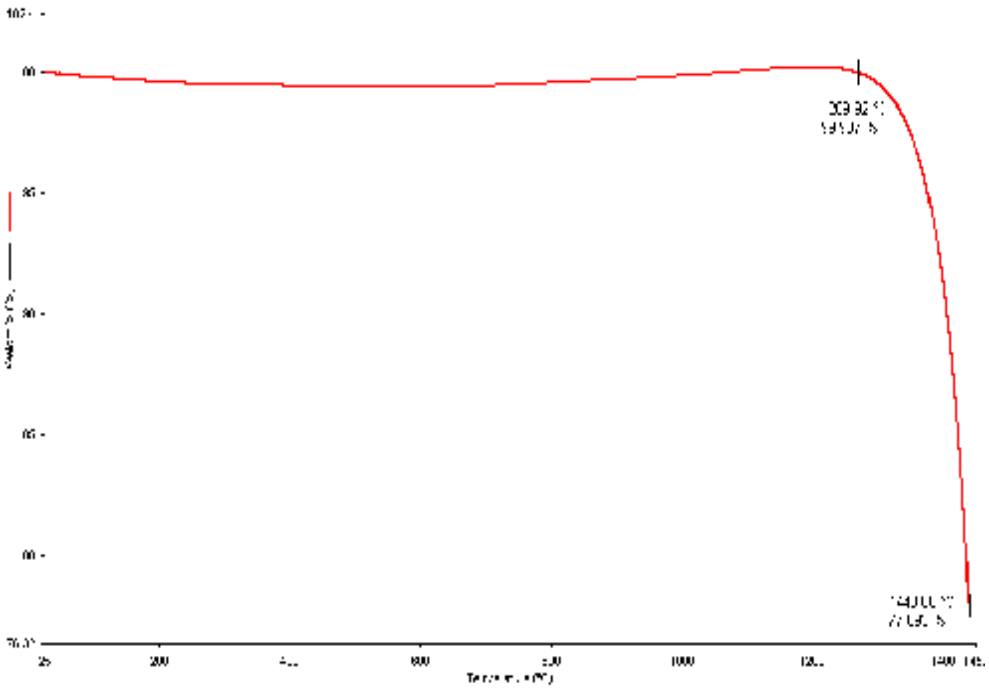


e

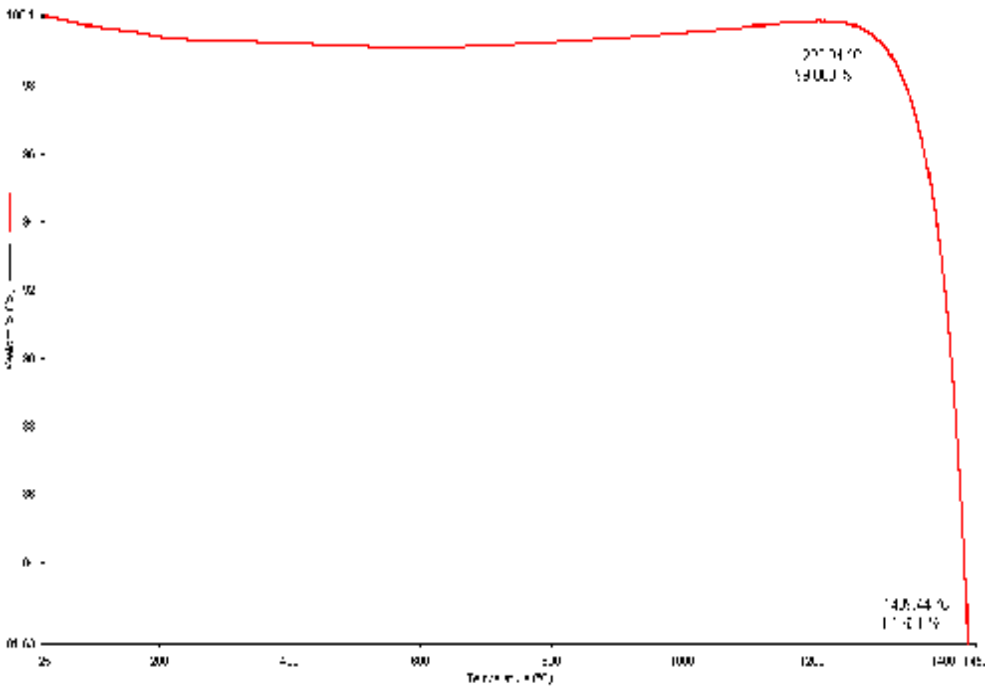


f

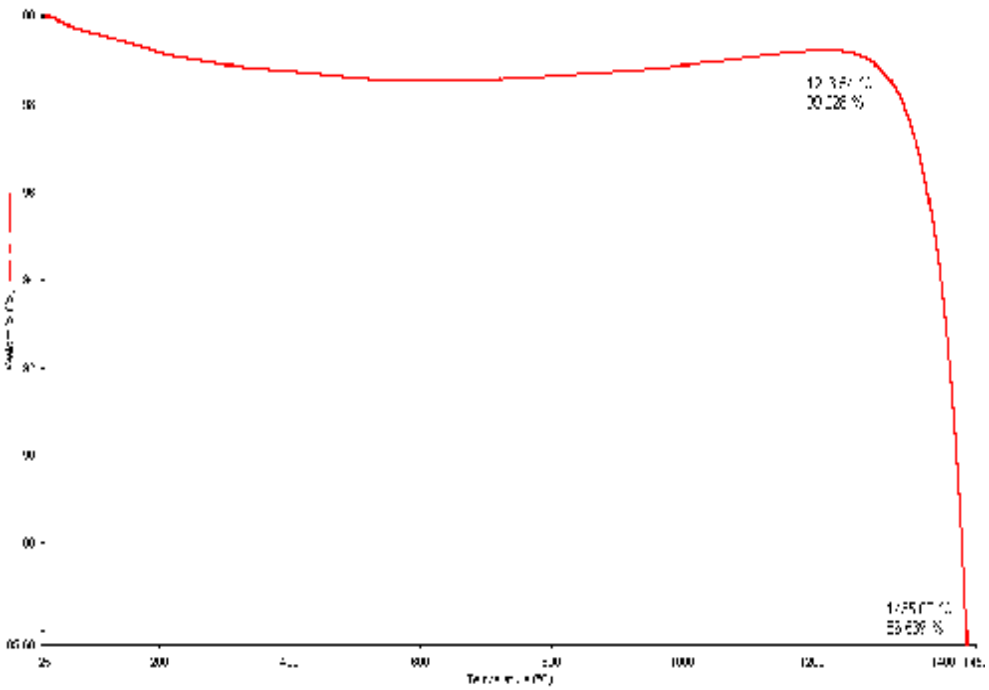
Şekil 4.1.a-f. $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerine ait 10 C/dk ısıtma hızında alınan TGA eğrileri.



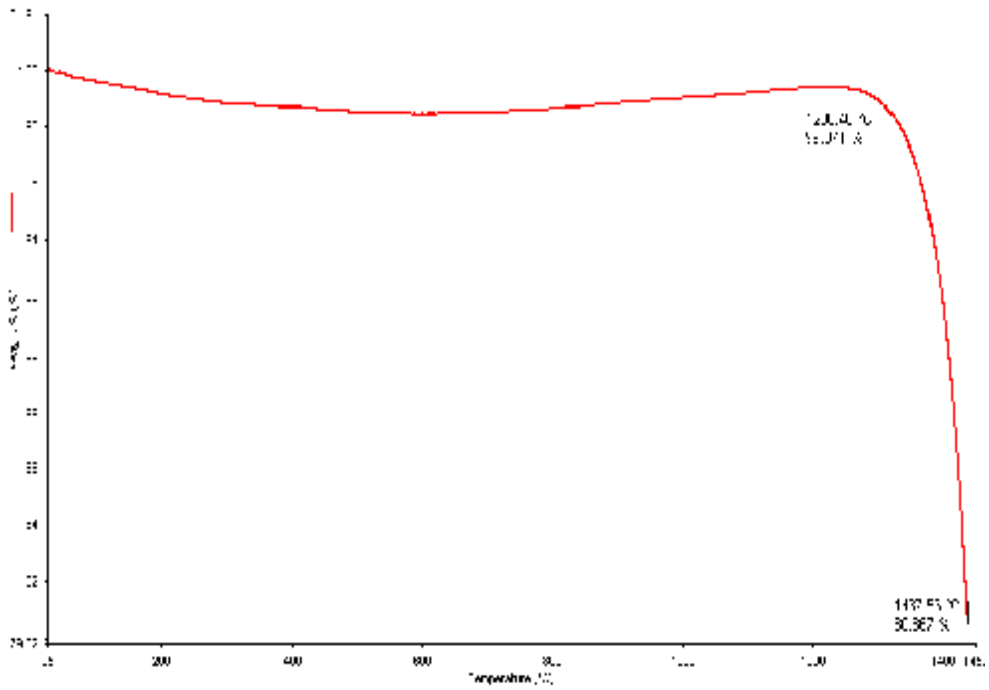
a



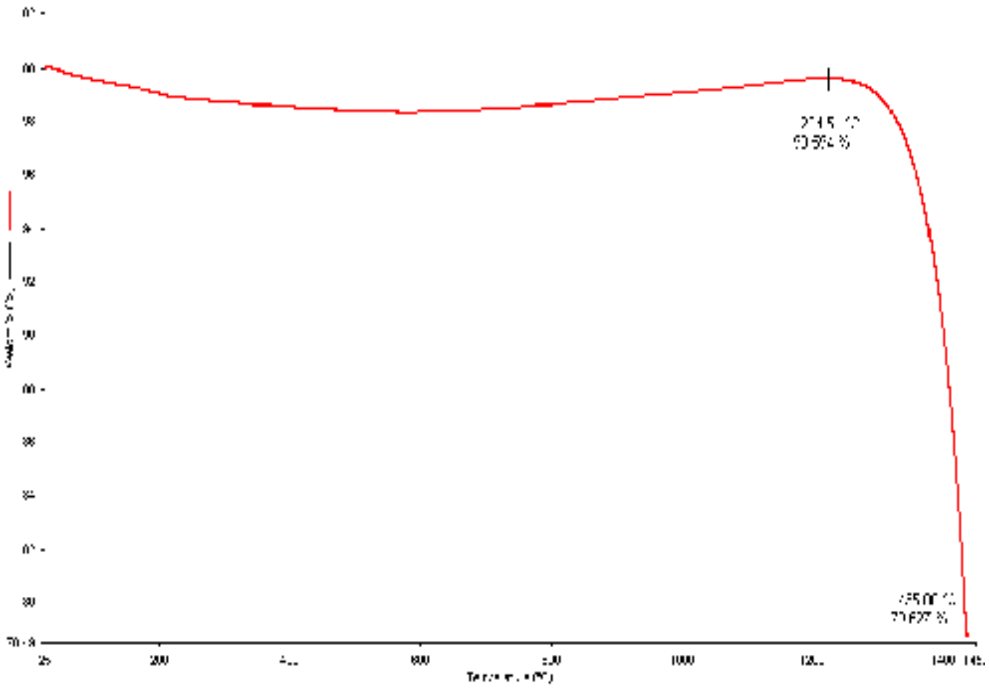
b



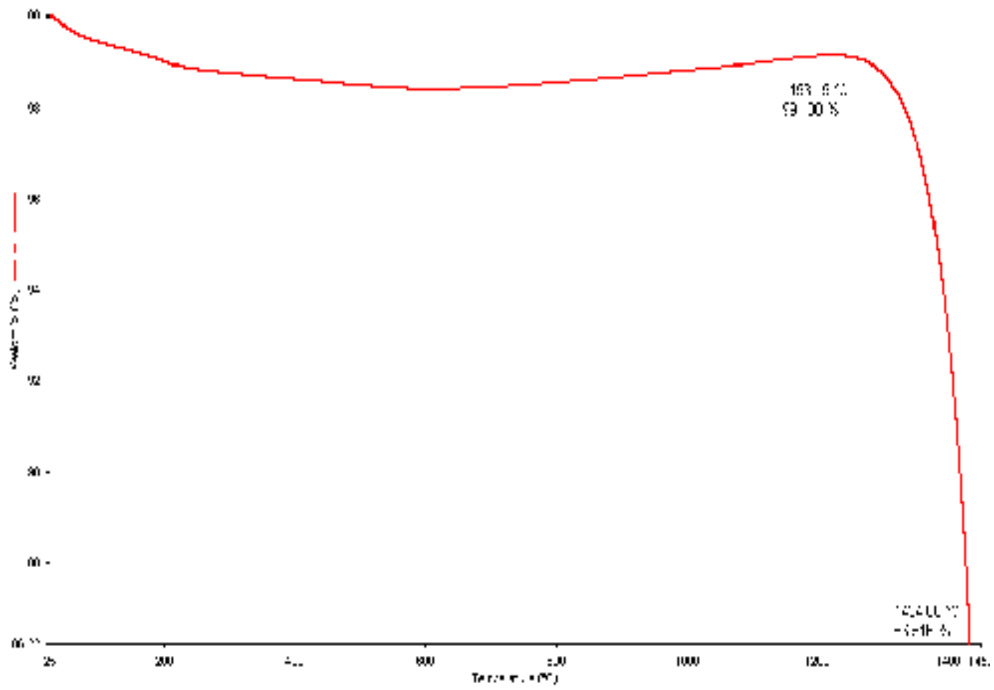
c



d



e



f

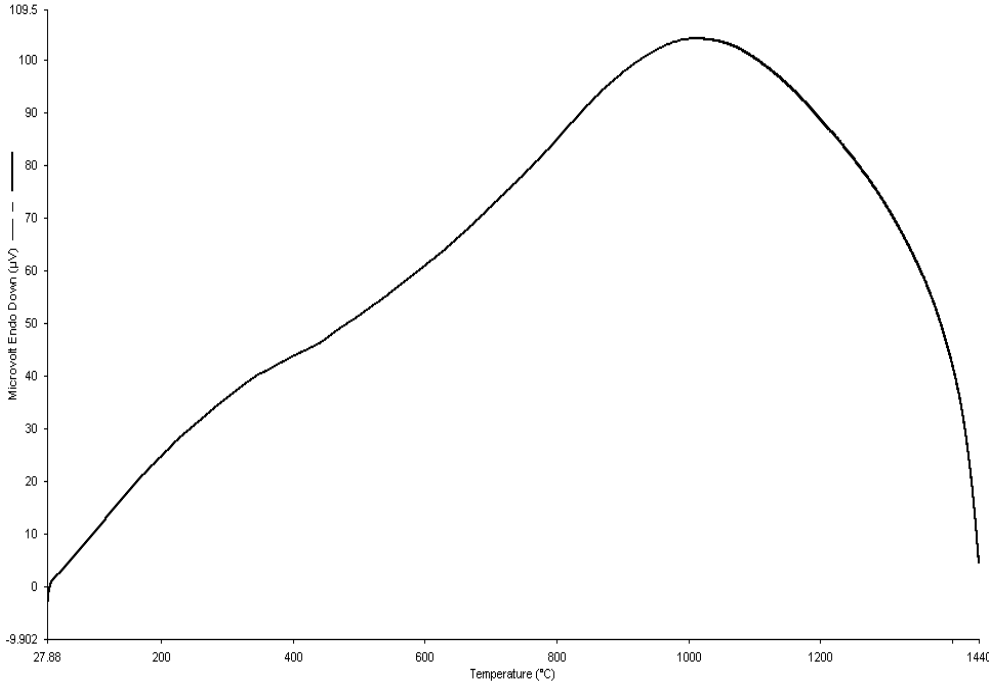
Şekil 4.2. a-f. $Zn_{1-x}Gd_xO$ bileşiklerine ait 10 C/dk ısıtma hızında alınan TGA eğrileri.

4.2. DTA Analizleri

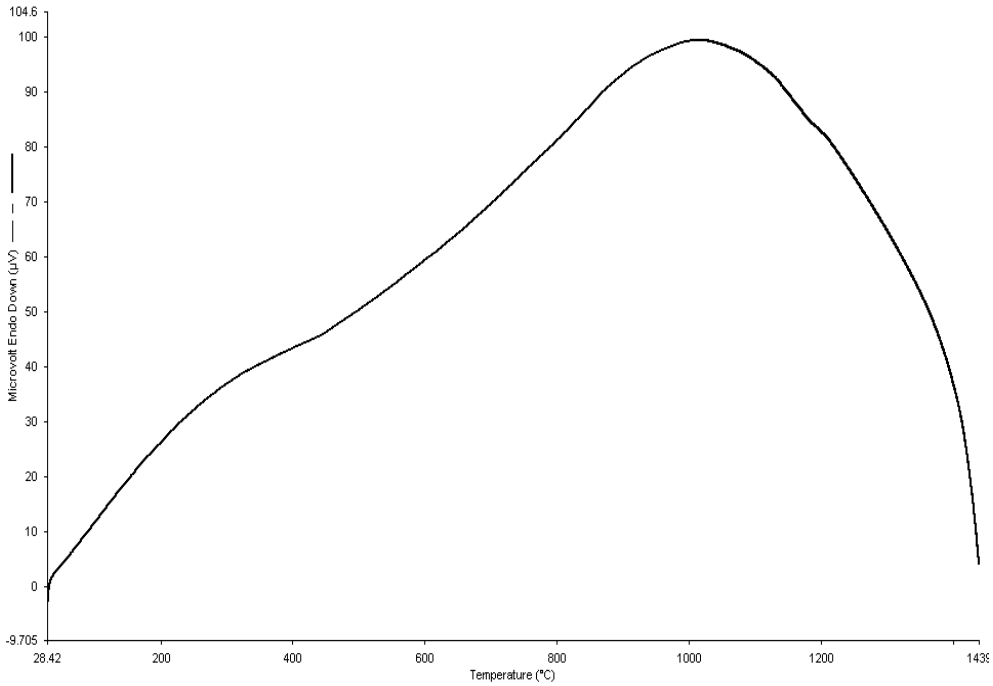
DTA analizi ile örnekte egzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri tespit edilir. Özellikle seramik hammaddelerinin sıcaklık artışı ile uğradığı ağırlık kayıplarının ve bünyelerinde meydana gelen reaksiyonların hangi sıcaklıklarda meydana geldiği, reaksiyon cinsi ve şiddeti, böylelikle de hammaddelerin termal davranışları belirlenmektedir. Yöntem sabit bir hızda ısıtılan örnekte meydana gelen sıcaklık değişimi ile ilgilidir. Örnekte meydana gelen faz değişimleri endotermik veya egzotermik olarak adlandırılır. Endotermik reaksiyonlar sonucu örnek dışarıdan ısı alır ve bu durumda oluşan pik negatiftir. Egzotermik reaksiyonlarda ise, örnek dışarıya ısı verir ve bu durumda oluşan pik pozitiftir. Genellikle örnek içerisinde, CO_2 çıkışı, suyun uzaklaşması (kuruma), kristal yapının değişmesi, bozunma ve erime gibi fiziksel özellikler endotermik reaksiyonlarının sonucudur. Örnekte meydana gelen kristalleşmeler egzotermik

pikler ile temsil edilir. Böylece DTA analizleri ile sinterleşme, erime ve diğer ısıl işlemlerde oluşan yapısal ve kimyasal değişiklikler tespit edilebilir.

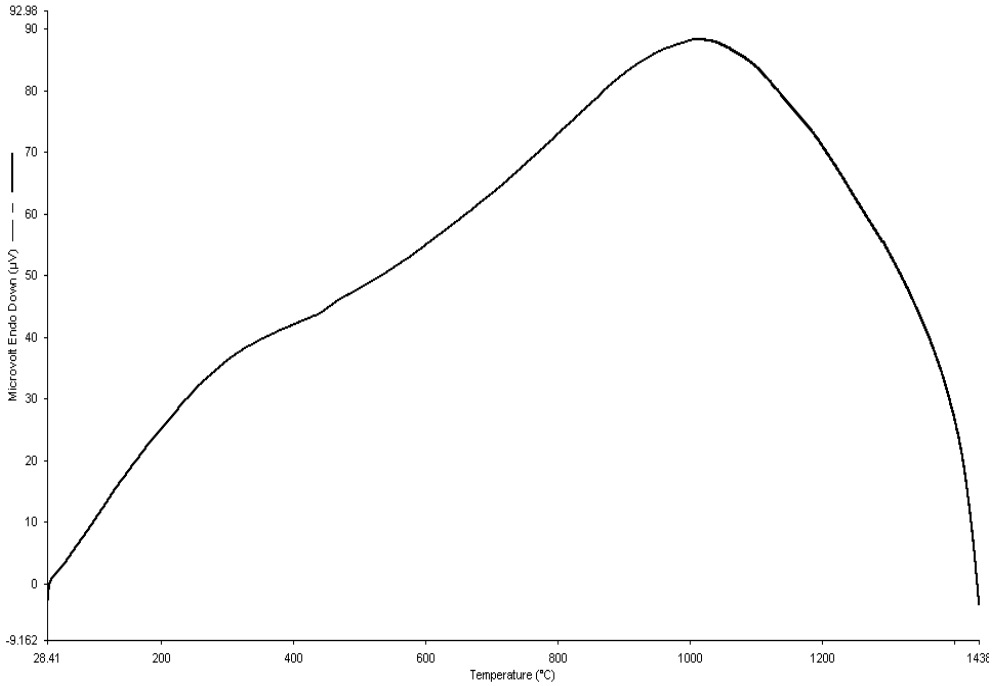
Şekil 4.3.a-f'de $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerine ait DTA eğrileri verilmiştir. Neredeyse tüm eğrilerde katkılamaya bağlı olarak 950-1000^oC civarında bir endotermik pik görülmektedir. Bu, malzemede meydana gelen erimeyi göstermektedir. Malzemeler endotermik ve egzotermik piklerin oluştuğu sıcaklık bölgelerinde başlangıç tozlarından daha farklı şekil ve boyutlara dönüşebilmektedir. Bu nedenledir ki DTA eğrilerinde görülen bu pik değerleri baz alınarak sinterleme sıcaklıkları tespit edilmiş ve malzemenin kristalleştrilmesi sağlanmıştır.



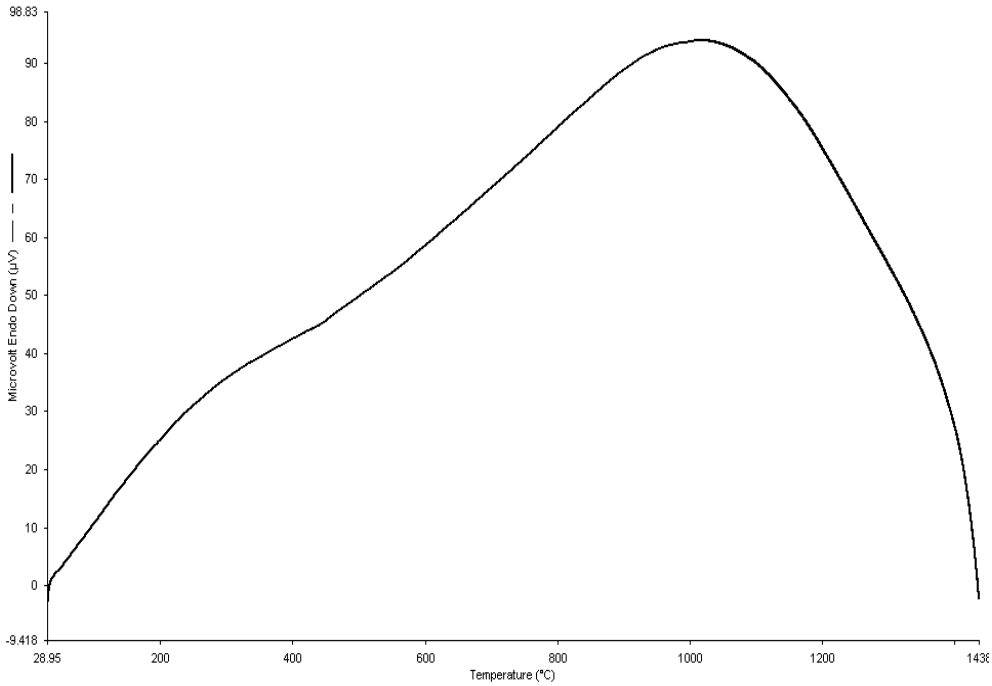
a


104.6
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-9.705
Microvolt Endo Down (µV)
28.42
200
400
600
800
1000
1200
Temperature (°C)

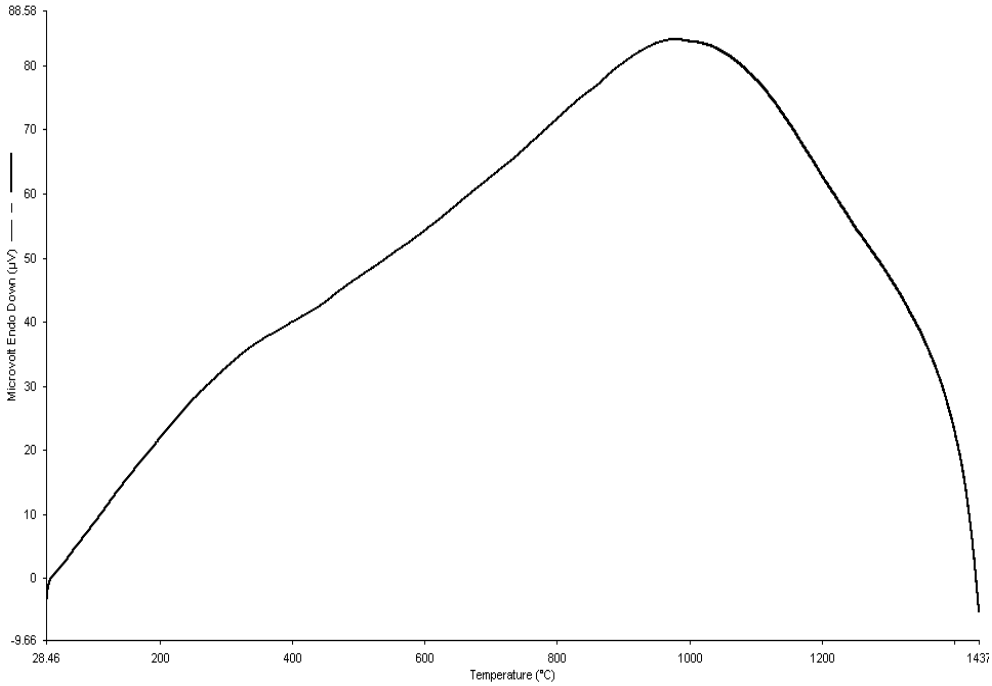
b


92.98
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-9.162
Microvolt Endo Down (µV)
28.41
200
400
600
800
1000
1200
Temperature (°C)

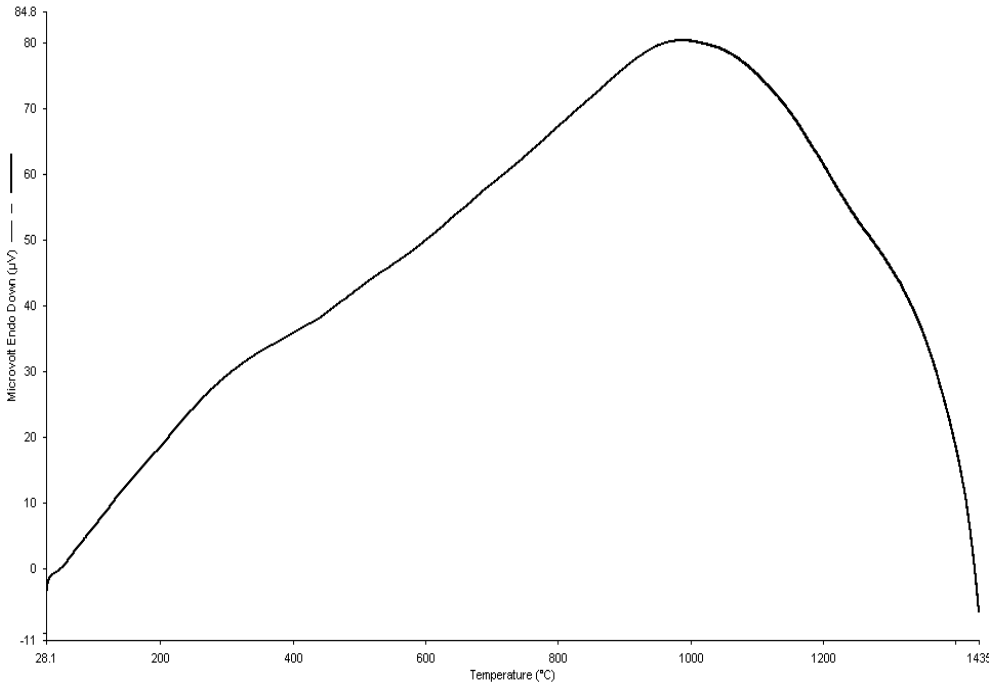
c


98.83
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-9.418
Microvolt Endo Down (µV)
28.95
200
400
600
800
1000
1200
Temperature (°C)

d


88.58
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-9.66
Microvolt Endo Down (µV)
28.46
200
400
600
800
1000
1200
Temperature (°C)

e



f

Şekil 4.3.a-f. $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerine ait 10 C/dk ısıtma hızında alınan DTA eğrileri.

4.3 SEM Analizi

Amorf yapıdaki malzemelerin kristal dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu durum dışarıdan numuneye verilecek termal enerji ile mümkün olmaktadır. Bu ısı malzemeye rastgele değil belirli sürelerde ve miktarlarda yani, kontrollü olarak verilir. Bu ısıyla ve gerekli ısıl işlem süresince malzemede faz dönüşümü gerçekleşirken, içyapıda boyutsal ve hacimsel dönüşümlerde gerçekleşmektedir.

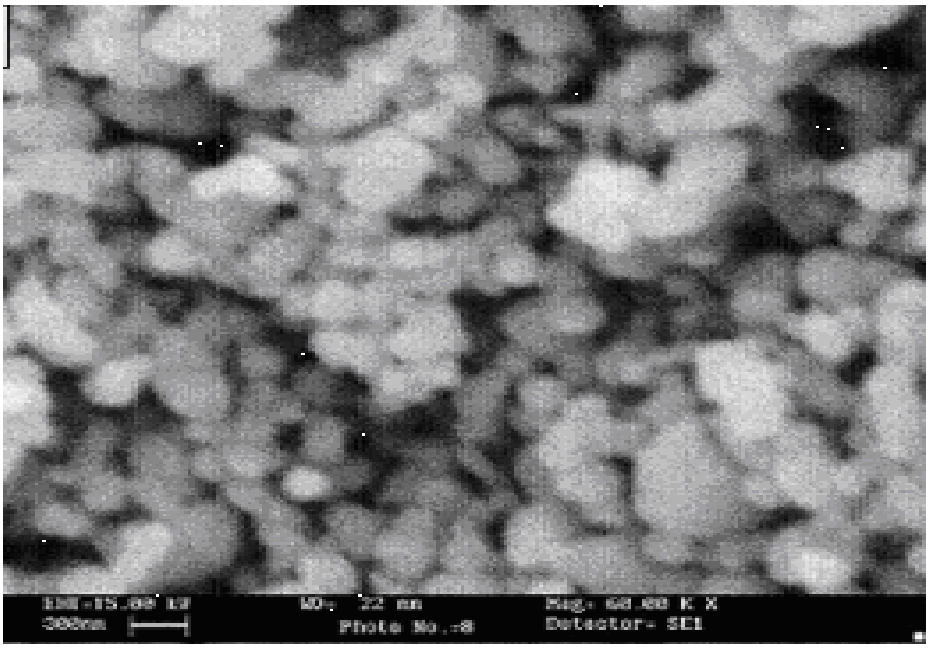
Belirli miktarlardaki ısıl uygulama esnasında meydana gelen bu faz dönüşümleri, malzemenin içerisinde atomik anlamda farklı merkezlerde gerçekleşir. Malzemenin kristalleşmesi ilk olarak çekirdekler halindeki küçük kristaller biçiminde oluşur. Bu nedenle kristalleşme işlemi; çekirdeklenme ve kristalleşme olarak iki şekilde gerçekleşir. Çekirdeklerin oluşumu esnasında kritik büyüklüğe erişildiğinde kararlı fazların gerçekleştiği bölgeler oluşur. Sonuçta ısıl işlem sırasında kristaller bu çekirdekler üzerinde büyürler. Bu esnada ana fazın bütün elemanları

kimyasal enerji ve yapısal anlamda özdeş yani homojen ya da yapıları boşluk veya safsızlıklar içeren bir heterojen şekilde olabilir.

Taramalı Elektron mikroskopu ile yapılan SEM analizleri bize malzemelerde ısıl işlem süresince meydana gelen değişiklikleri yani çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır. ZnO'ya değişik oranlarda NiO ve Gd_2O_3 katkılanmasından sonra uygulanan ısıl işlemin kristal yapıda oluşturduğu değişiklikler bu bölümde analiz edilmiştir.

4.3.1 $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinde SEM analizleri

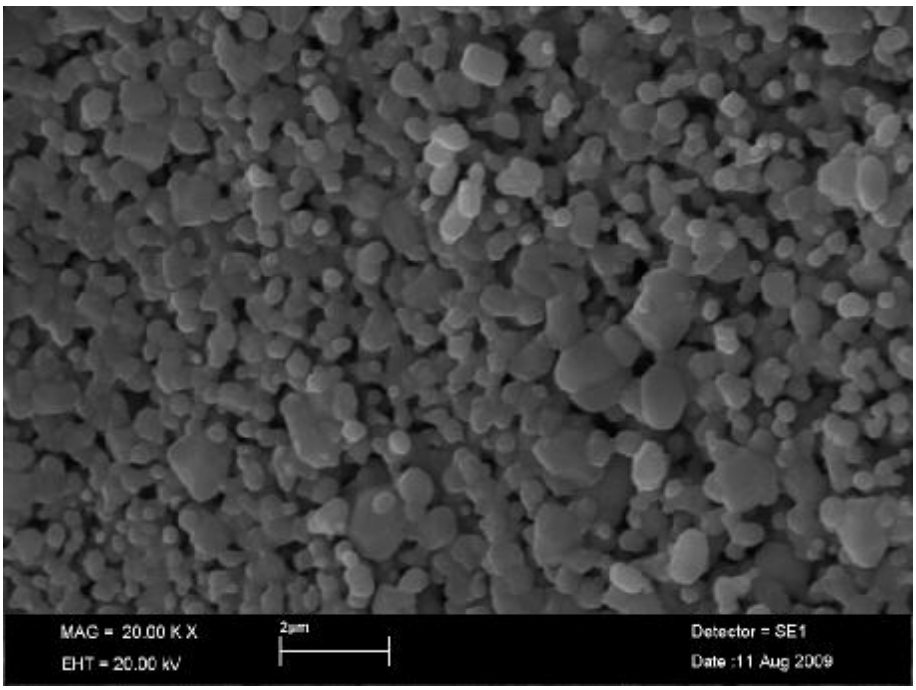
SEM fotoğrafları 1cm'lik ölçek 2 µm gösterecek şekilde ve 20 000 kez büyütme yapacak şekilde çekilmiştir. Katkısız ZnO örneğine ait SEM fotoğrafında ZnO'nun bilinen Würtzite yapısında olduğu görülmektedir (Şekil 4.4.). Bu yapıyı içeren bölgelerde parçacıklar, sıkı paketlenmiş, hemen hemen homojen olarak dağılmış, yaklaşık küresel ve oval şekillerde olup mikrometre boyutlardadır. Bu tanecikler arasındaki mesafeler oldukça dar görünümdedir. Boyutları yaklaşık olarak 0.35µm civarındadır.



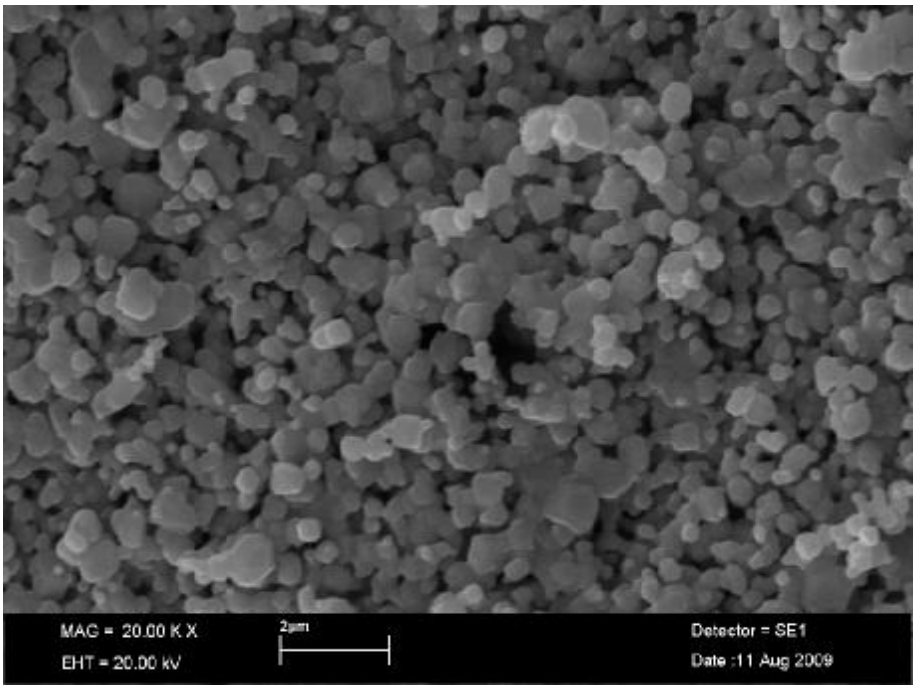
Şekil 4.4. Katkısız ZnO'ya ait SEM fotoğrafı.

ZnO'ya $0.25 \leq x \leq 0.50$ aralığındaki x değerlerinde yapılan katkılardan sonra elde edilen SEM fotoğraflarındaki en belirgin ortak görünüm parçacık boyutlarındaki homojen olmayan durumlardır (Şekil 4.5.-4.10.a-c). x değerleri arttırıldıkça değişik morfolojiler gözlenmektedir. Yine küresel ve dar aralıklarla yerleşmiş parçacıklar mevcut olup yer yer yaklaşık kare görünümlü parçacıklar da görülmektedir. Taneciklerin boyutları 0.3 - 0.8 µm aralığında değişmektedir.

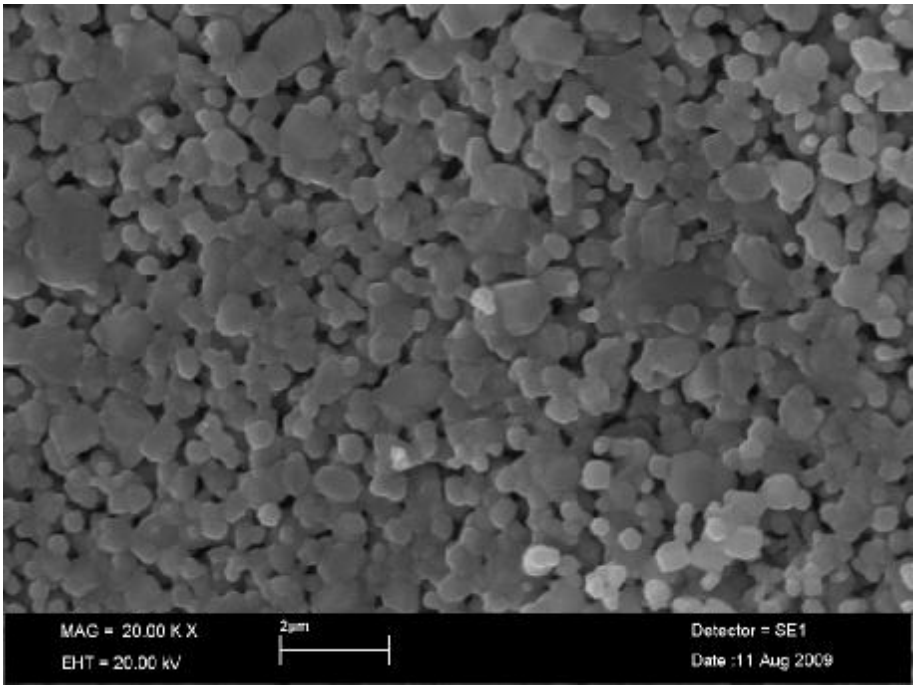
SEM fotoğraflarında rastlanan diğer bir hususta farklı boyut ve şekillerdeki bu taneciklerin yine farklı tonlarda olmasıdır. Kimi parçacıklar koyu siyah görünümlü iken bazı bölgelerde açık gri ve beyazımsı renklerdeki parçacıklarda göze çarpmaktadır. Bu durum katkı miktarının artmasıyla dahada çok belirgin hale gelmiştir. SEM fotoğraflarındaki bu görünüm, literatürde de yer alan, ZnO'ya yapılan katkılamalara ait elde edilen tipik bir şekil yapısıdır. Yer yer homojen olmayan durumlar gözlensede Ni^{2+} kristal yapıya çok iyi bir şekilde entegre olmuştur. Bunun en büyük göstergesi taneciklerin sıkı bir formda olması ve aşırı boşluk ve iri taneciklere hiç rastlanılmamış olmasıdır.



a

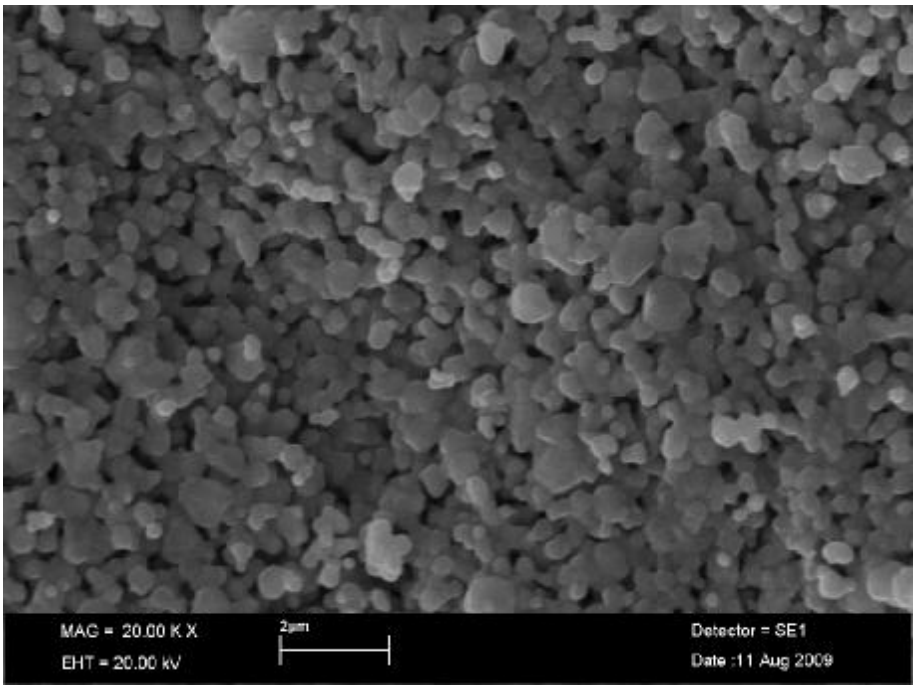


b

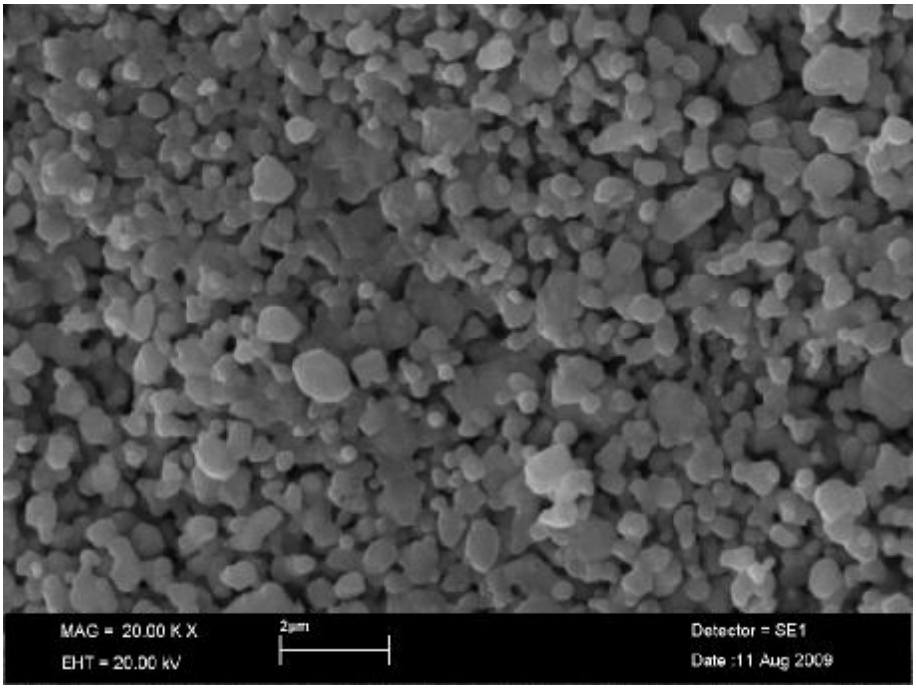


c

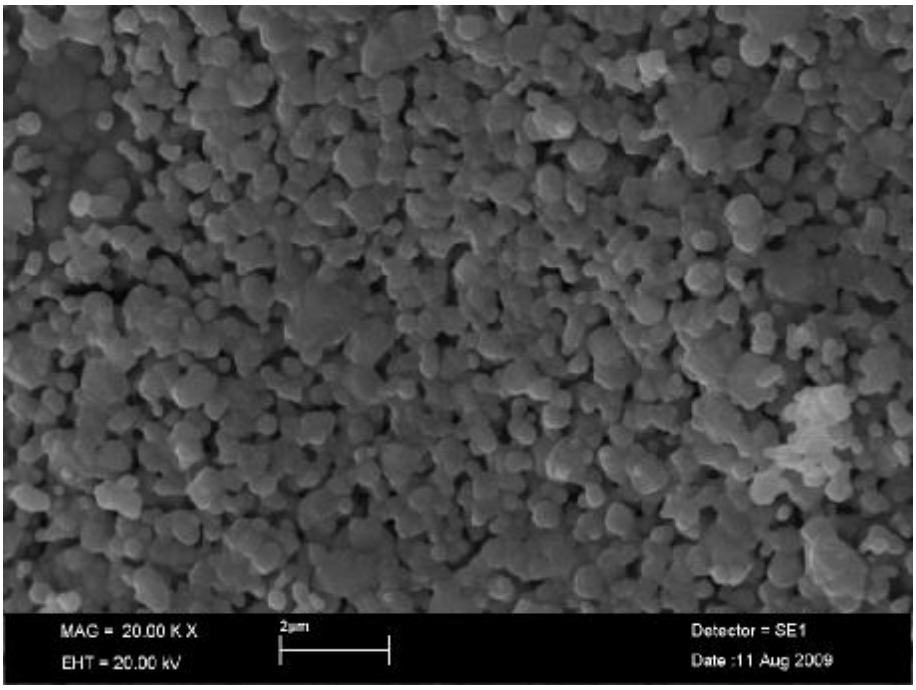
Şekil 4.5.a-c. $Zn0_{,75}Ni_{0,25}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

a

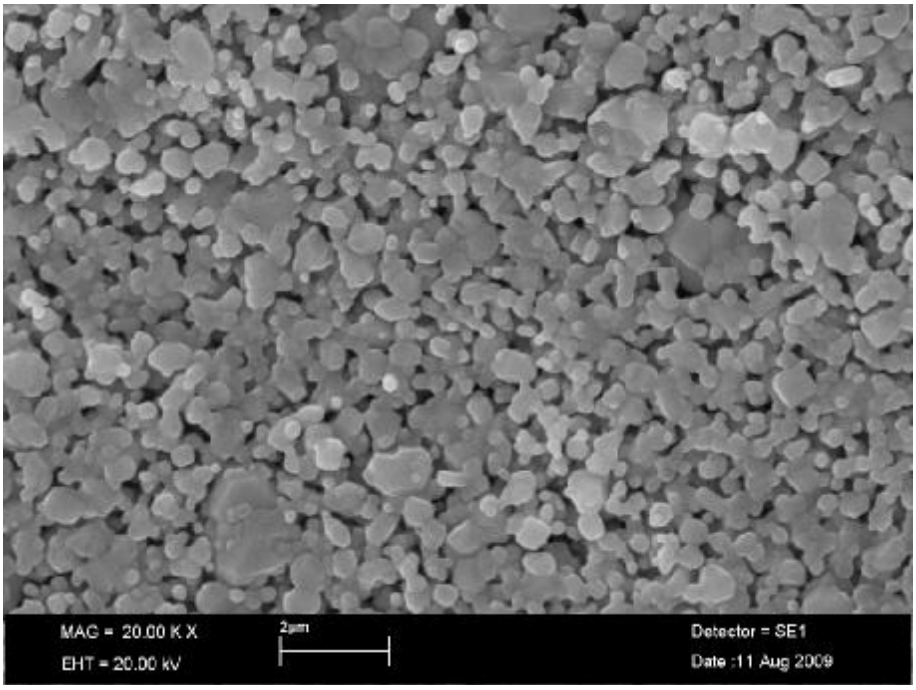

MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

b

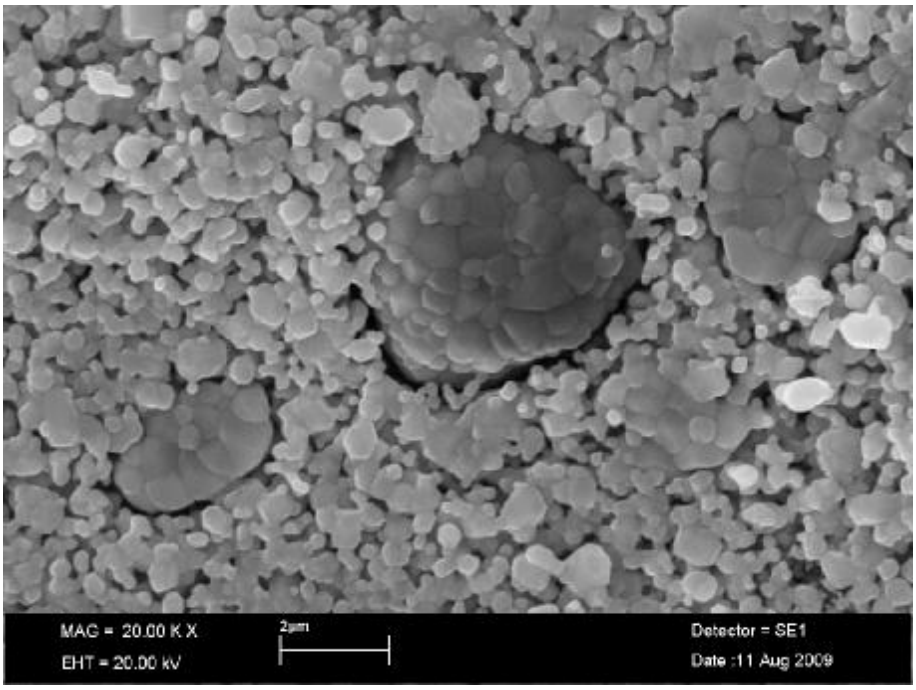


c

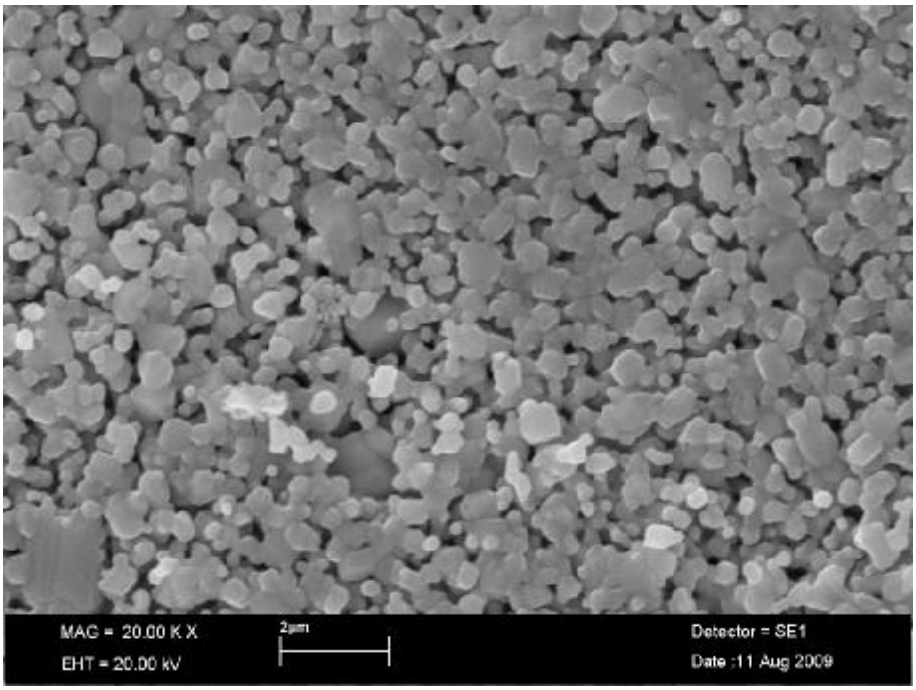
Şekil 4.6.a-c. $Zn_{0,70}Ni_{0,30}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.



a

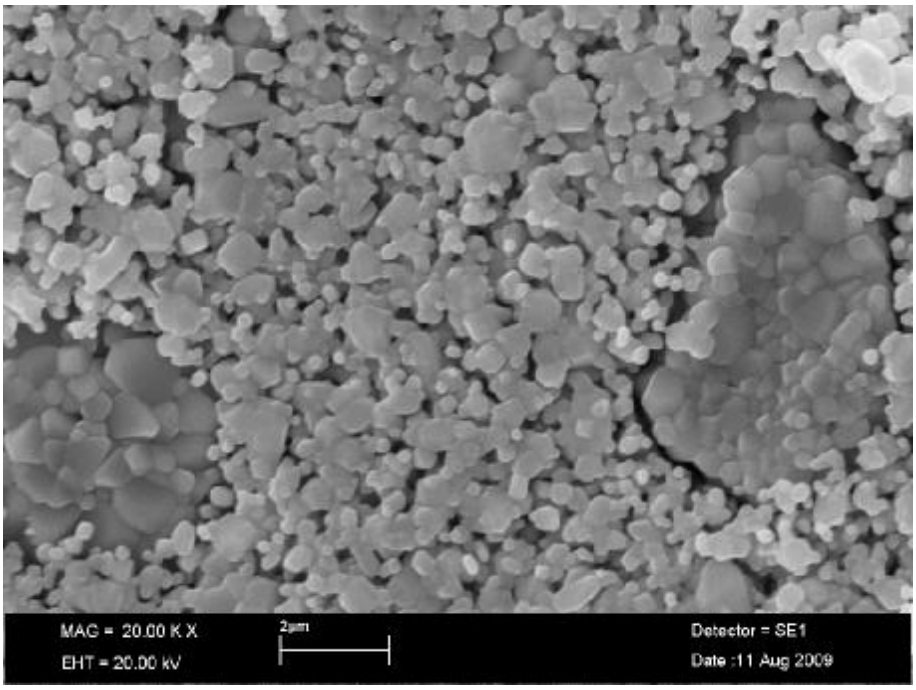


b

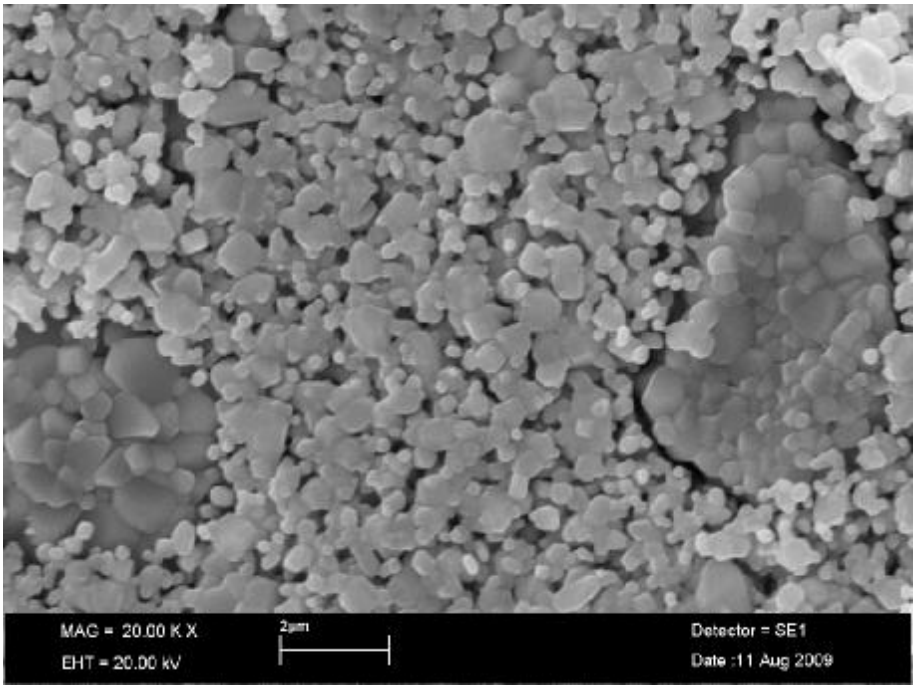


c

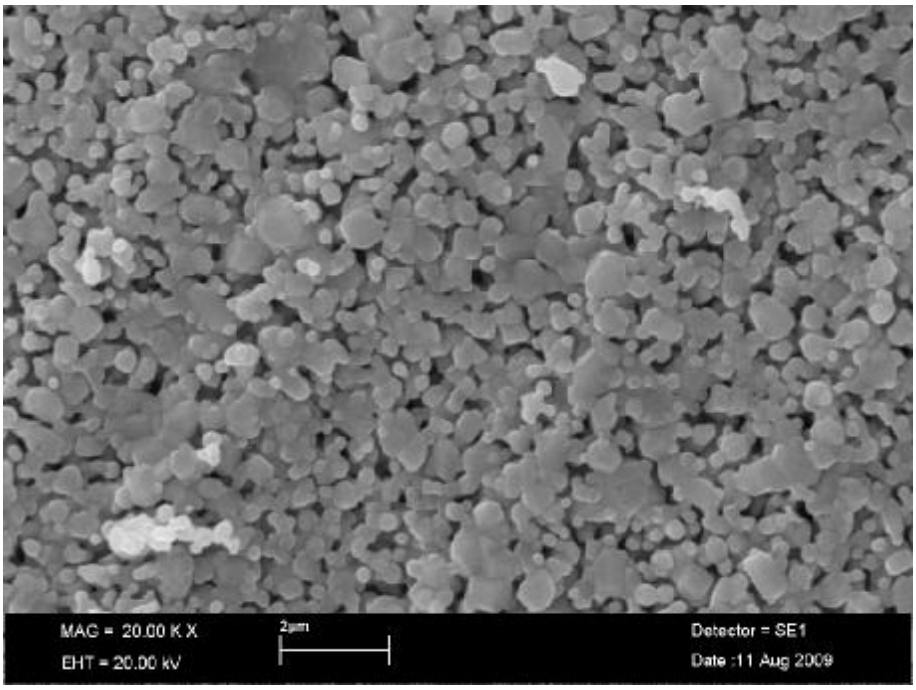
Şekil 4.7.a-c. $Zn_{0,65}Ni_{0,35}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

a

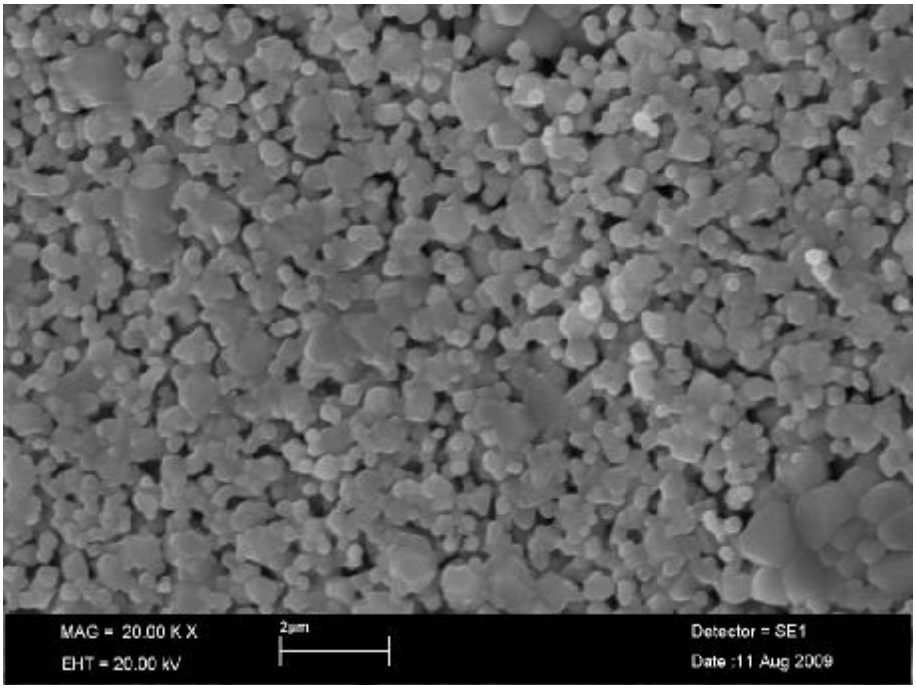

MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

b

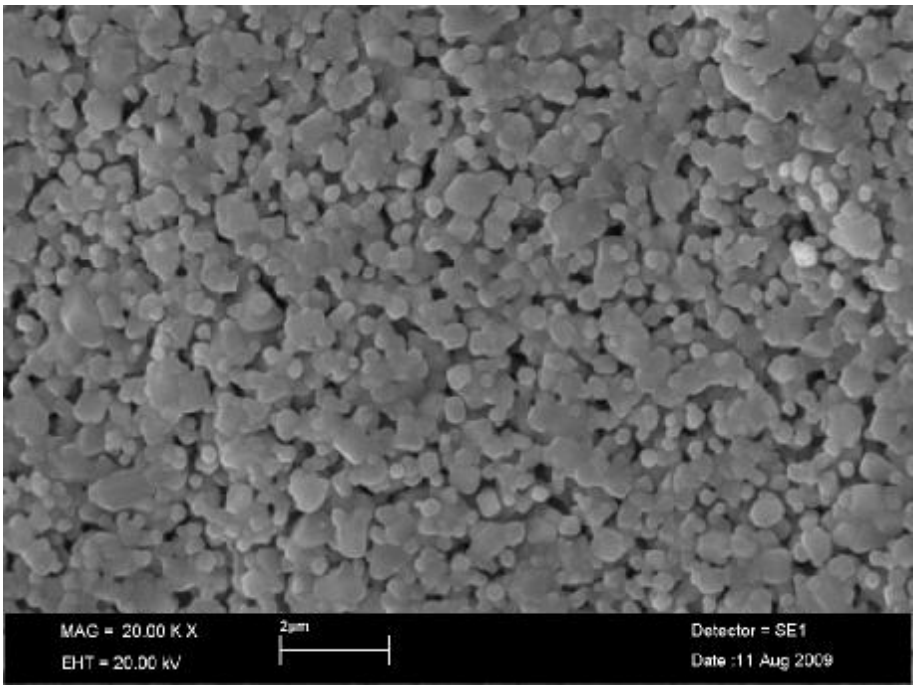


c

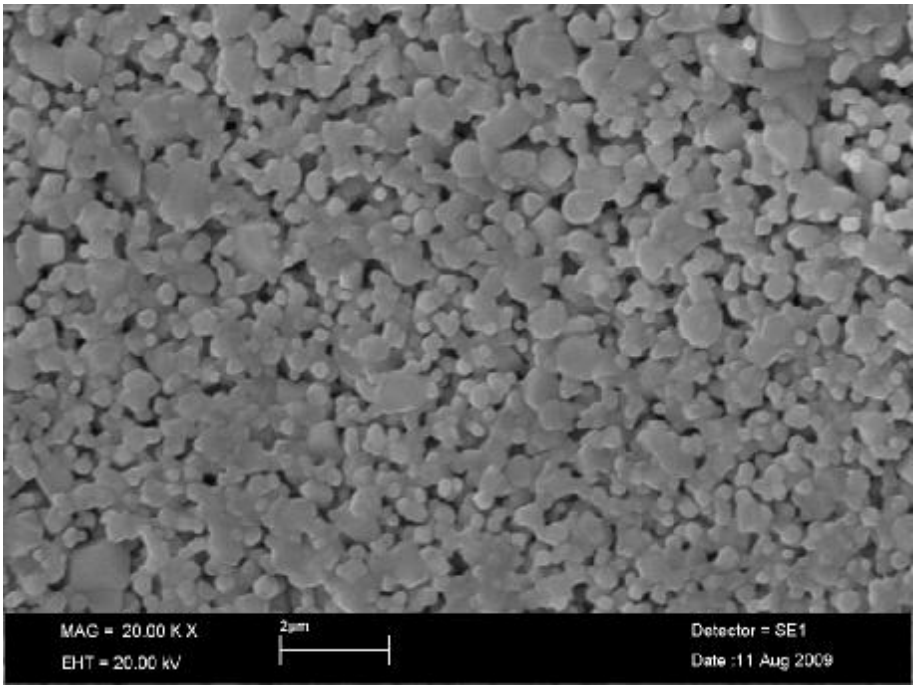
Şekil 4.8.a-c. $Zn_{0,60}Ni_{0,40}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.



a

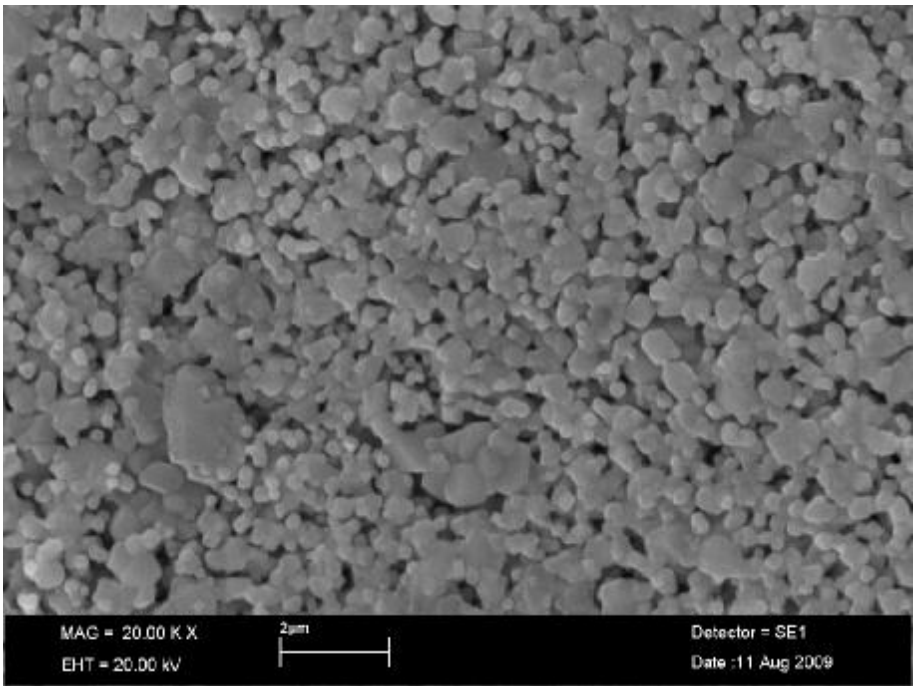


b

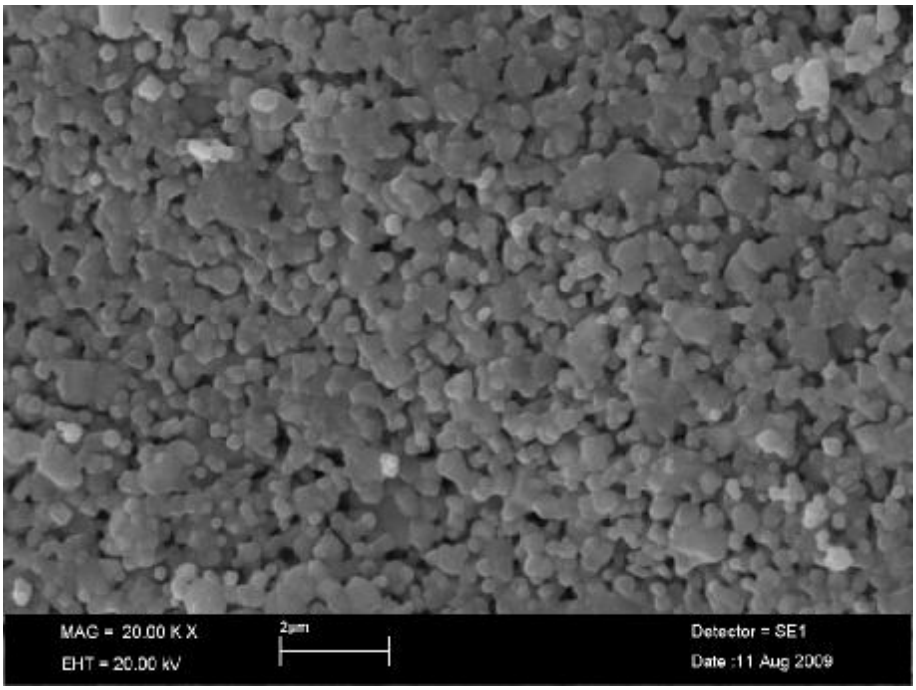


c

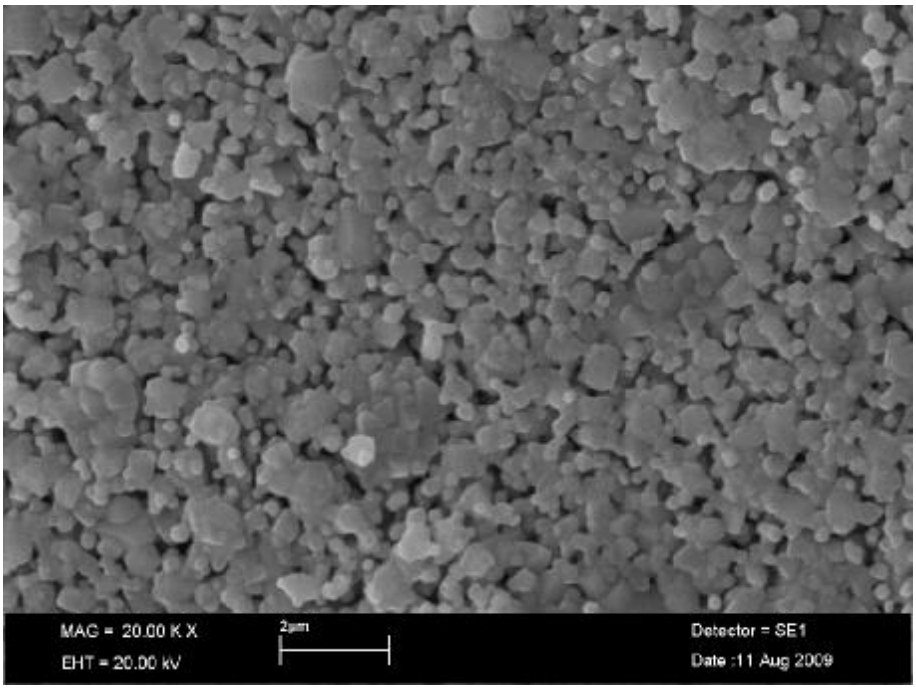
Şekil 4.9.a-c. $Zn_{0,55}Ni_{0,45}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

a


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

b

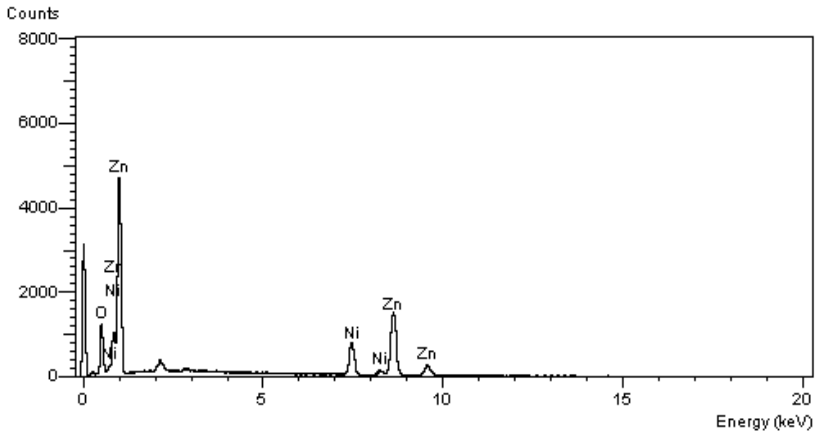


c

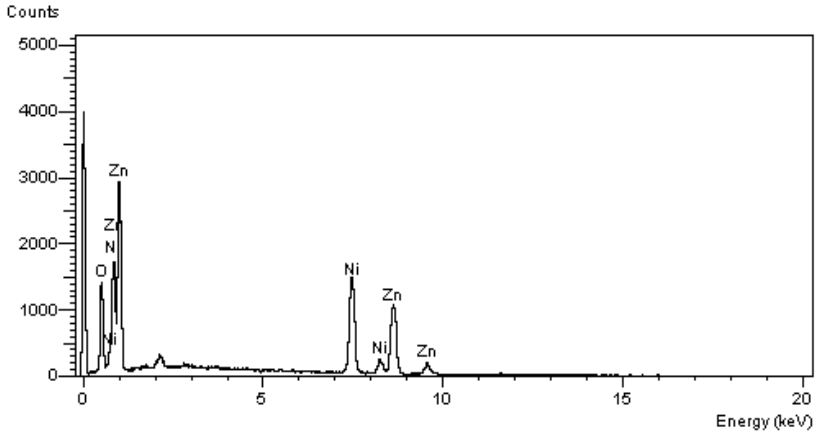
Şekil 4.10.a-c. $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.

4.3.2. $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinde EDX Analizleri

Şekil 4.11.a ve b, $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiğinin x=0.25 ve x=0.50 için EDX spektrumunu göstermektedir. EDX analizleri 2 µm'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık (50µm x 50µm)'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yaklaşık 2.5 µm'lik bir derinlikte yapılmıştır. Örneğin farklı noktalarında yapılan analizleri Ni^{2+} ve O elementlerinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca malzemede herhangi bir safsızlık oluşumu da mevcut değildir. Bu olgulardan yola çıkarak açıkça ifade edilebiliriz ki Ni^{2+} elementi ZnO matrisinde uniform bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca Ni^{2+}, ZnO matrisi ile bağ yaparak katı çözelti formunu oluşturmuştur. EDX spektrumuna bakarak ZnO matrisinde bileşik oluşturmayan Ni^{2+} yüzdesinin çok düşük olduğunu söyleyebiliriz. EDX analizinden elde edilen en az (x=0.25) ve en çok (x=0.50) Ni^{2+} katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerindeki Zn^{2+}, Ni^{2+} ve O için element ve atomik yüzdeler tablo 4.1'de görülmektedir.



a



b

Şekil 4.11. $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiğinde (a) en düşük (x=0.25) ve (b) en yüksek (x=0.50) katkı miktarı için EDX spektrumu.

Tablo 4.1. Ni, Zn ve O'ya ait element ve atomik yüzdeler.

Elementler	*Element Yüzdesi*		*Atomik Yüzde*	
	A (x=0.25)	**F (x=0.50)**	**A (x=0.25)**	**F (x=0.50)**
O	**17.54**	**19.54**	**45.96**	**48.66**
Zn	**66.70**	**47.40**	**42.78**	**28.90**
Ni	**15.77**	**33.06**	**11.26**	**22.44**

Tablodaki Ni, Zn ve O'ya ait element ve atomik yüzdelerden de anlaşılacağı gibi ZnO ve NiO oranlarının değişmesiyle birlikte her iki oksitten gelen oksijen yapıdaki O miktarının artmasına neden olmuştur.

Yine EDX analizleri göstermiştir ki NiO ve ZnO bileşik yaparken farklı çözünmeler oluşmamış bundan dolayı analiz esnasında safsızlıklara rastlanmamıştır. Bu durum SEM fotoğraflarında belirgin olarak görülmekte olup XRD sonuçlarıyla da uyum içerisindedir.

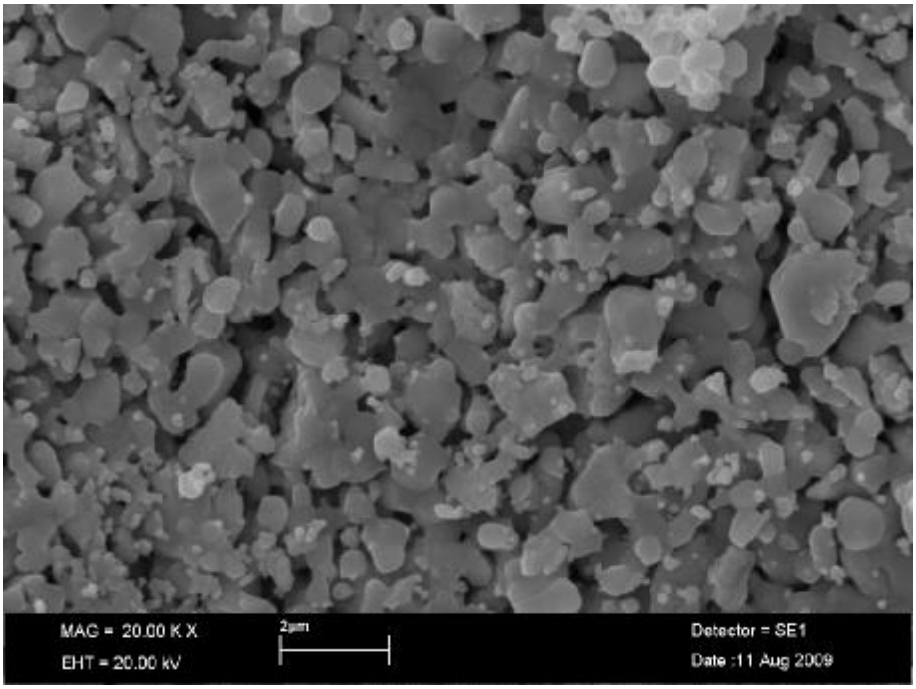
4.3.3. $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinde SEM analizleri

ZnO'ya Gd katkılanması sonucunda elde edilmiş olan bileşiklerde malzeme içerisinde parçacık büyüklükleri bakımından homojen olmayan bir şekilde parçacıkların dağılımı ve bu parçacıkların bazılarında aşırı büyüklüklere rastlanmıştır. Parçacıklar sıkı-paket formunda yerleşmiş olup yer yer çok küçük boyutlarda parçacıklar da görülmektedir. Katı hal tepkime yöntemi ile üretilmiş olan malzemenin diğer bir üretme tekniği olan solar-jel yöntemi ile üretilmesi durumunda bu oluşumun ortadan kalkabileceği ve parçacık boyutlarının çok daha küçük olabileceği düşünülmektedir.

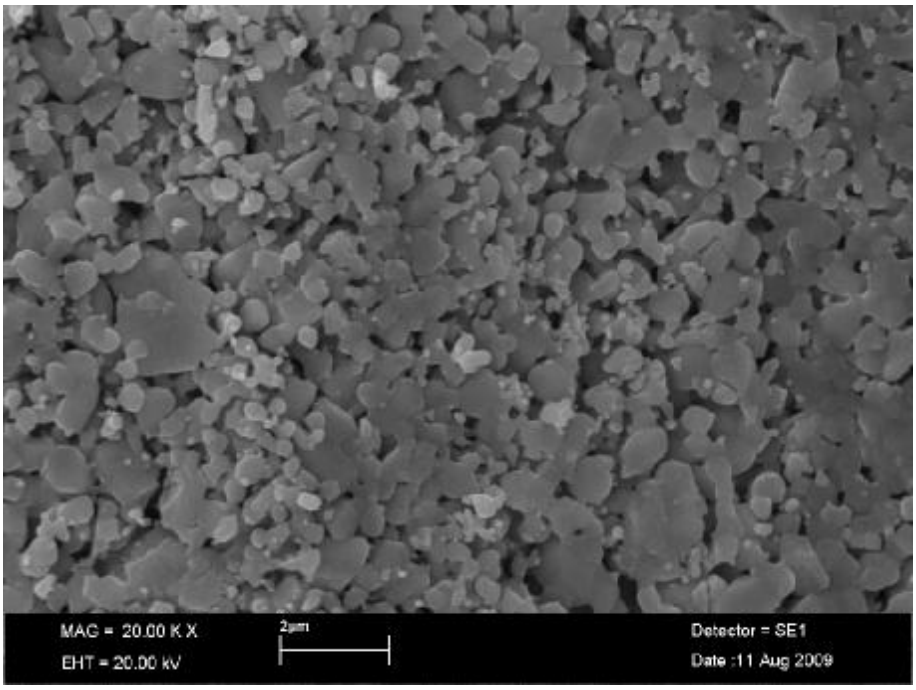
Malzemeye yapılan Gd katkı miktarındaki artışla birlikte parçacıklar çok daha farklı şekillerde oluşmuştur. Bu şekillerden en belirgin olanı küçük/büyük boyutlarda dairesel, oval ve düzgün olmayan karedir (Şekil 4.12-4.17.a-c).

Gd katkılı bileşiklere ait SEM fotoğraflarında parçacıklar siyah, gri ve beyaz tonlarda olup yer yer boşluklardan kaynaklanan siyah renkli bölgelere de rastlanmaktadır.

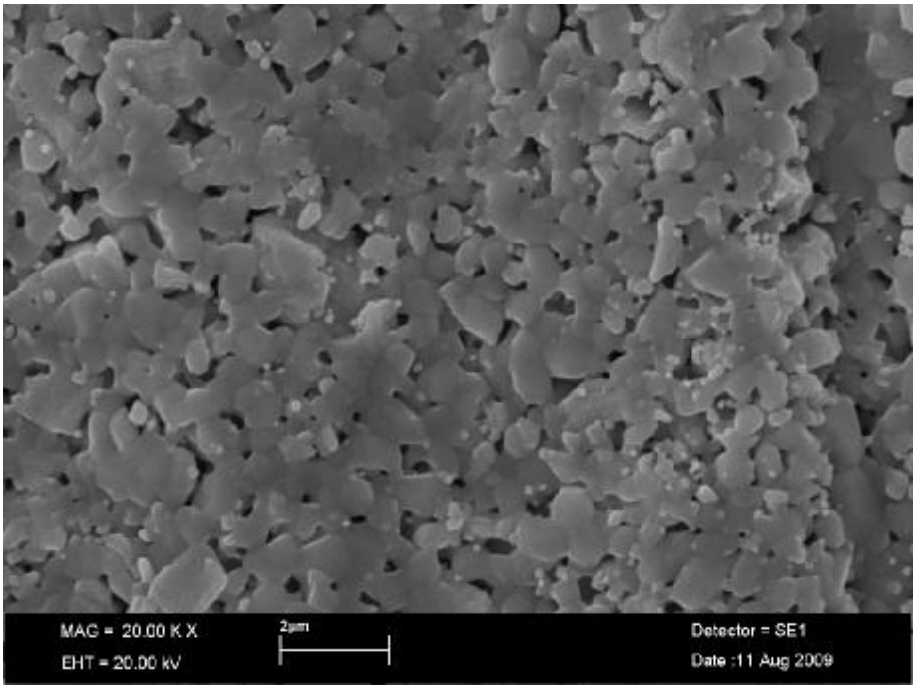
Gd katkılı tüm bileşiklerde SEM fotoğraflarında belirgin olan fark parçacık boyutlarındaki farklılıklardır. Malzemeye uygulanan 950 ^{o}C'lik sinterleme sıcaklığının düşük oluşunun bunda bir etkisinin olabileceği gibi sinterleme süresinin de kristalleşme için yetersiz kalabileceği düşünülmektedir. Malzemede ZnO'nun Gd ile kolay bileşik yapamamış olması ile kristalleşmede sorun olduğu bu nedenle de bazı bölgelerin amorf yapıda kaldığı sanılmaktadır. Buna en büyük neden olarak Zn (0.74Å) ve Gd (1.10Å)'nin iyonik yarıçaplarındaki ve koordinasyon sayılarındaki farklılıklar gösterebilir. Daha sonra analizlerde bahsedeceğimiz gibi XRD ve EDAX sonuçları da bu görüşü destekler niteliktedir.



a

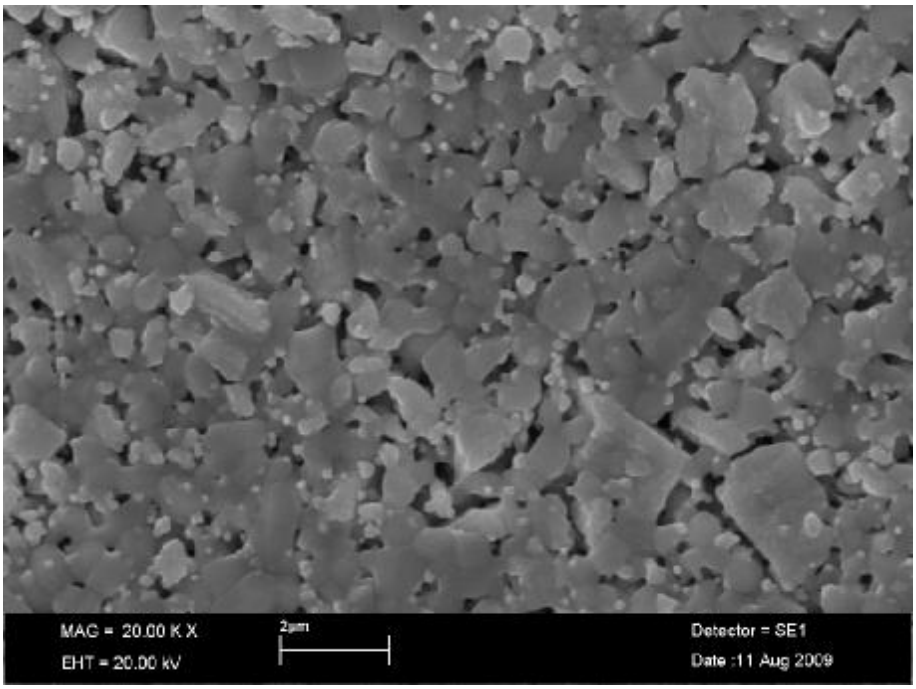


b

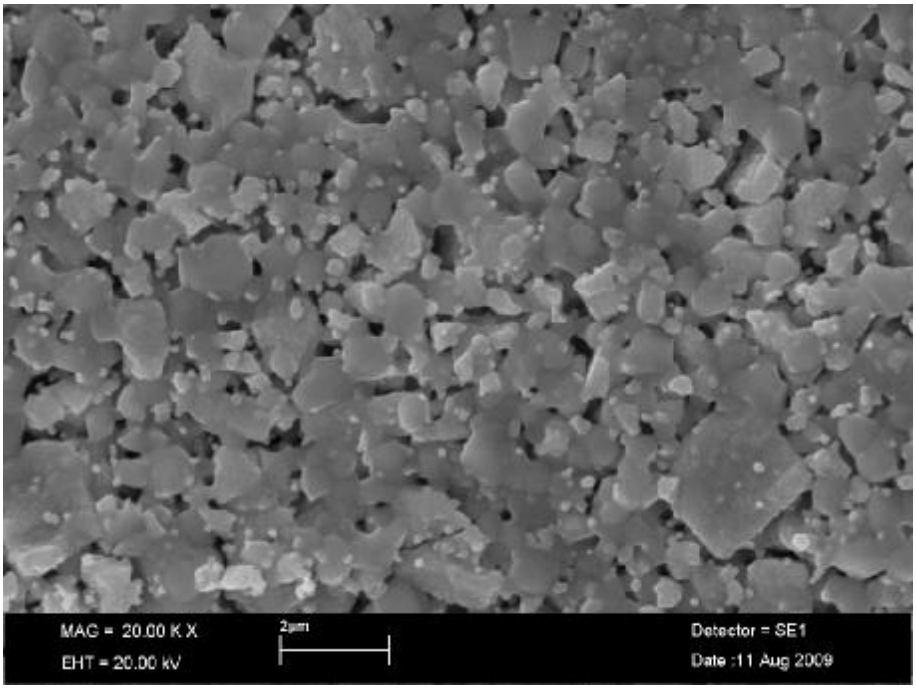


c

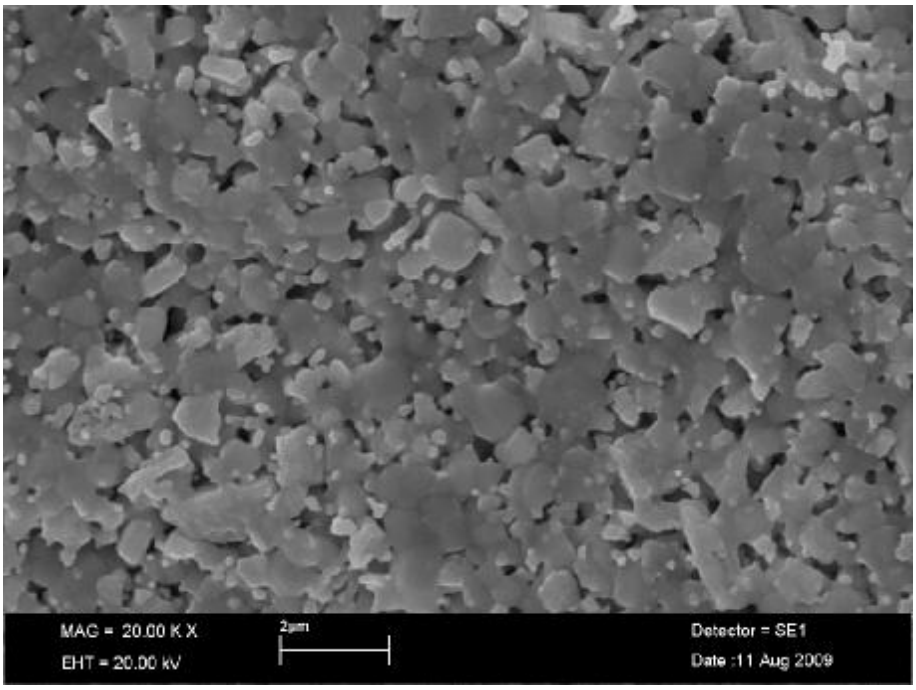
Şekil 4.12.a-c. $Zn_{0,75}Gd_{0,25}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

a

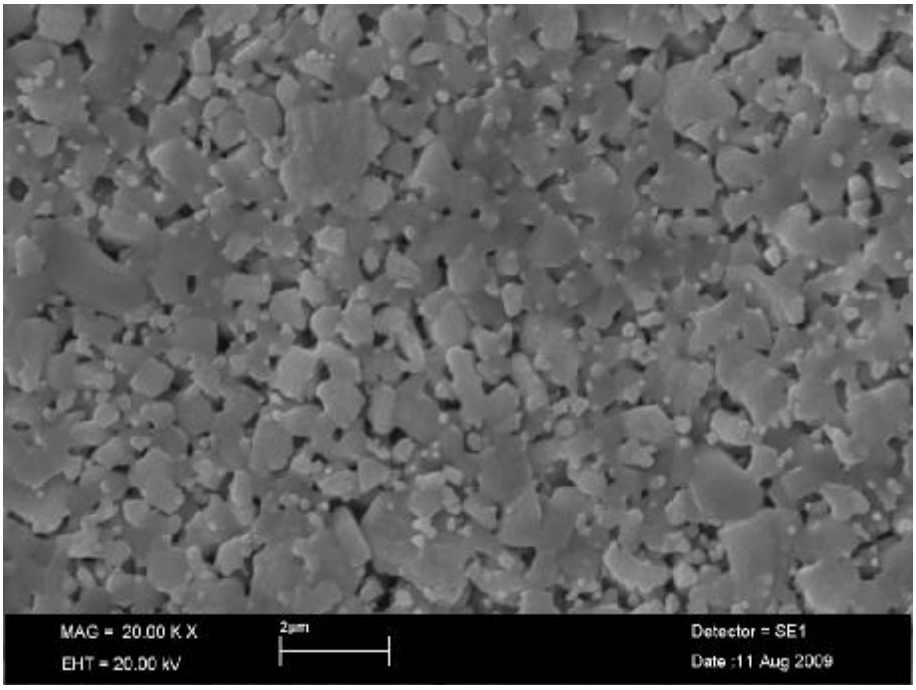

MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

b

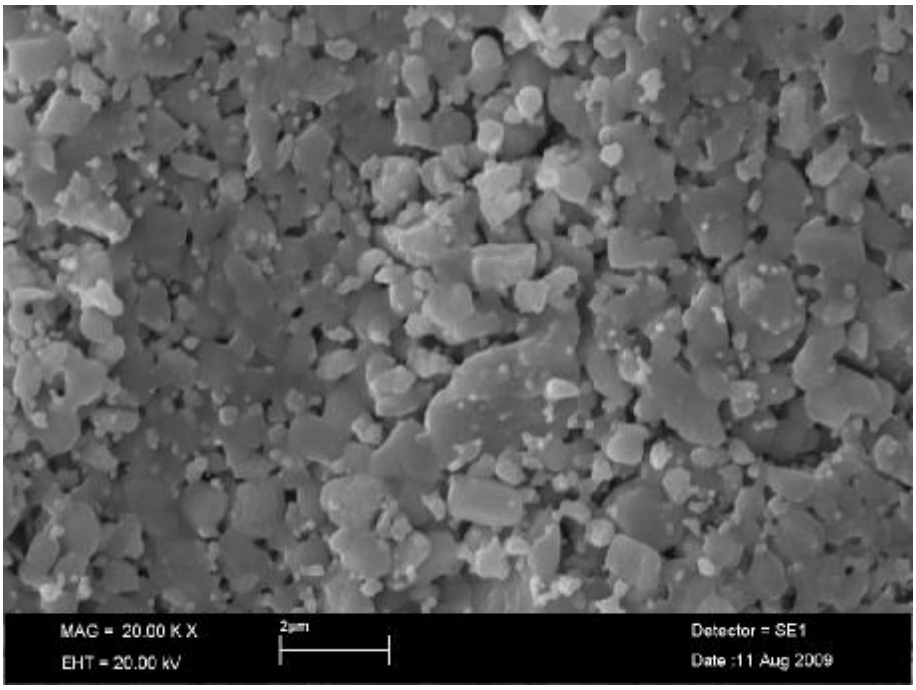


c

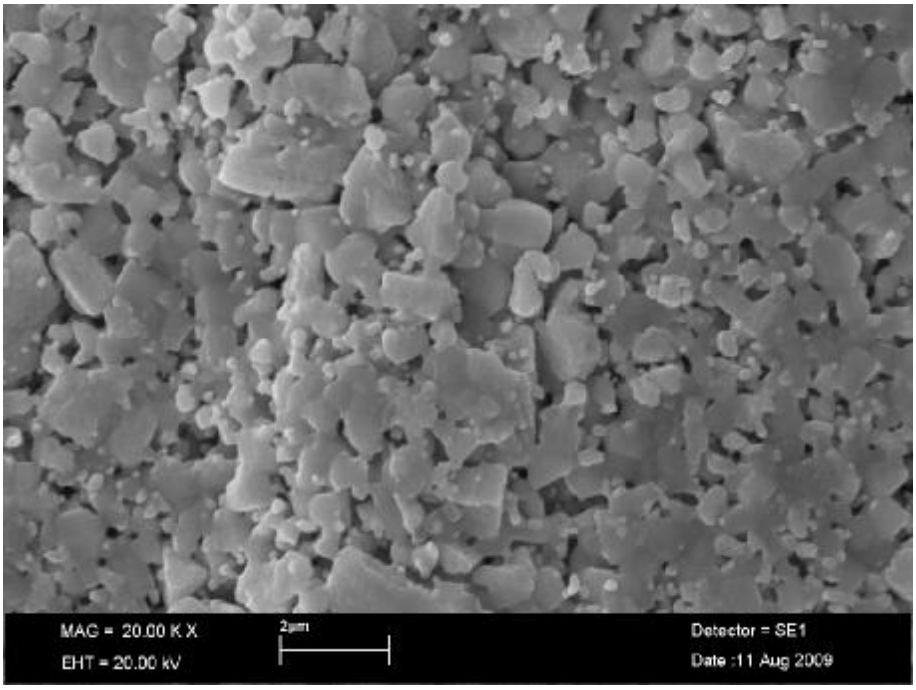
Şekil 4.13.a-c. $Zn_{0,70}Gd_{0,30}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.



a

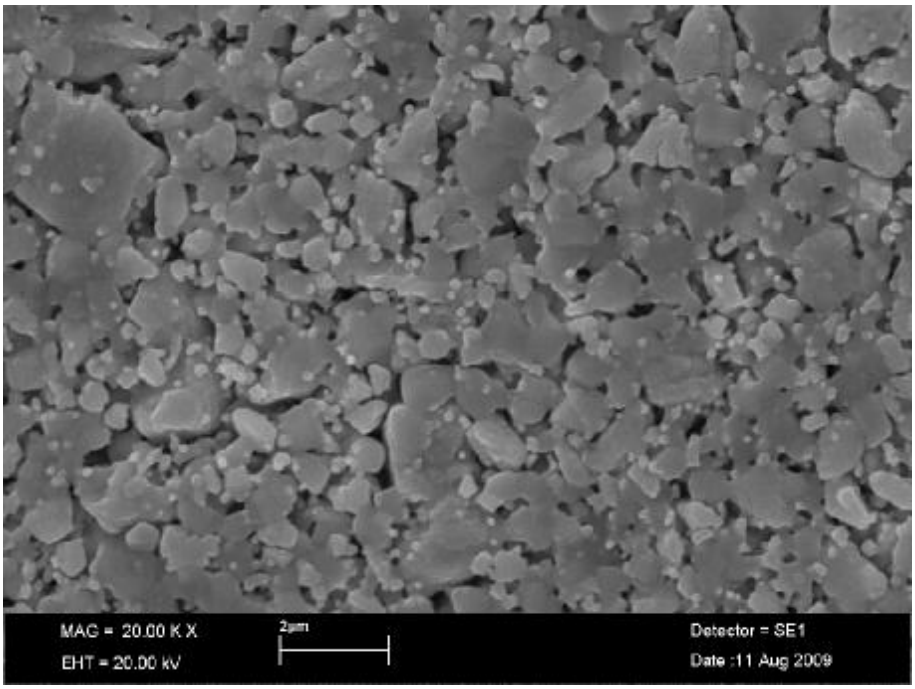


b

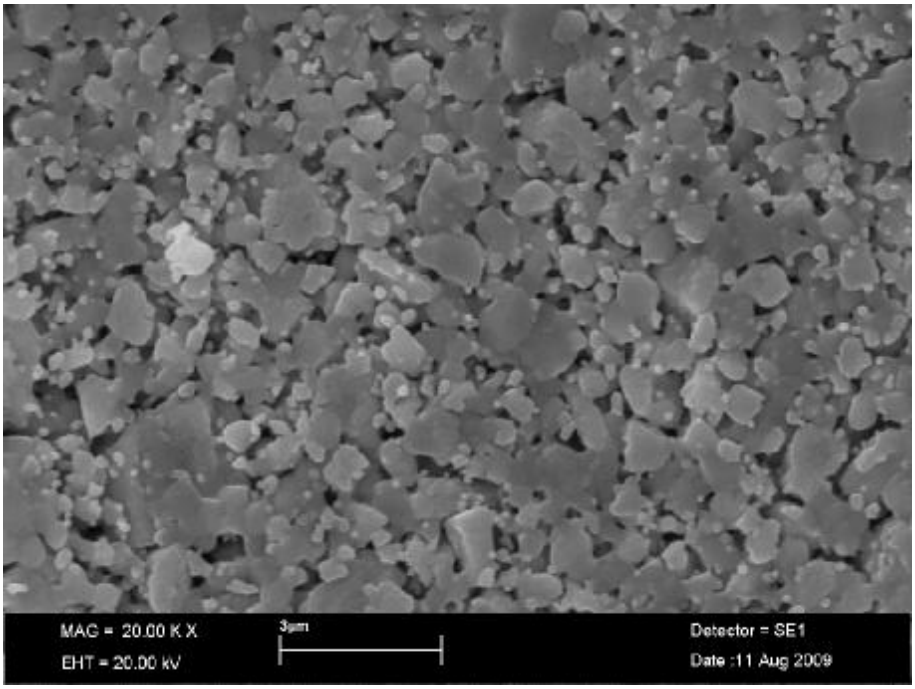


c

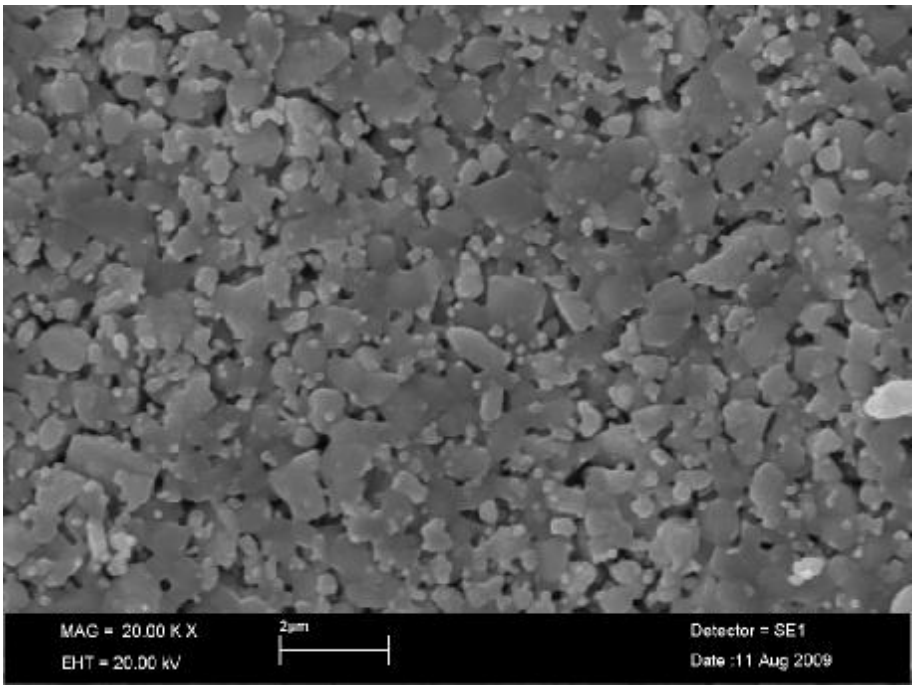
Şekil 4.14.a-c. $Zn_{0,65}Gd_{0,35}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

a

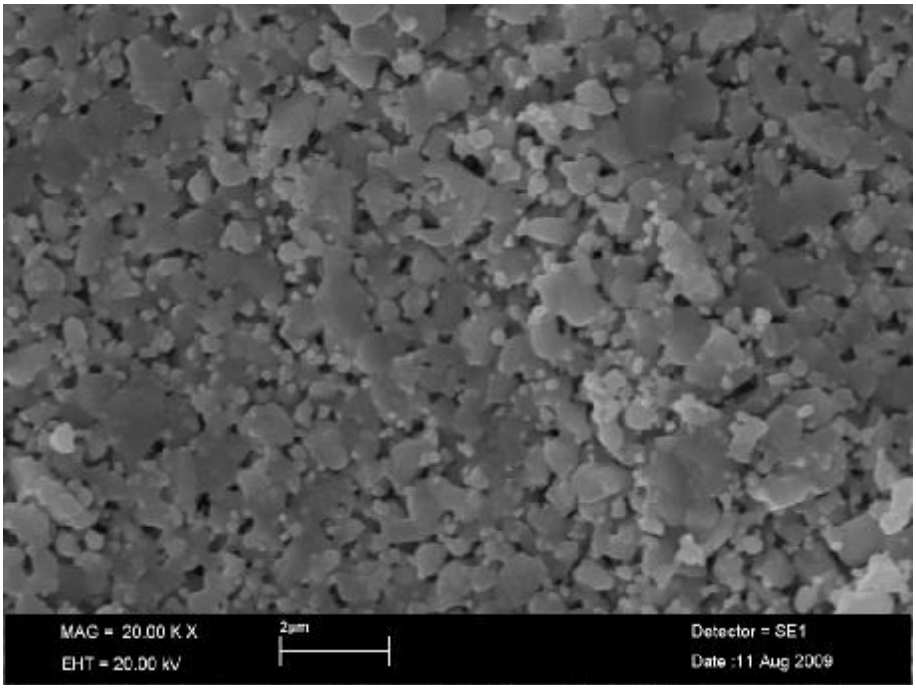

MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
3µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

b

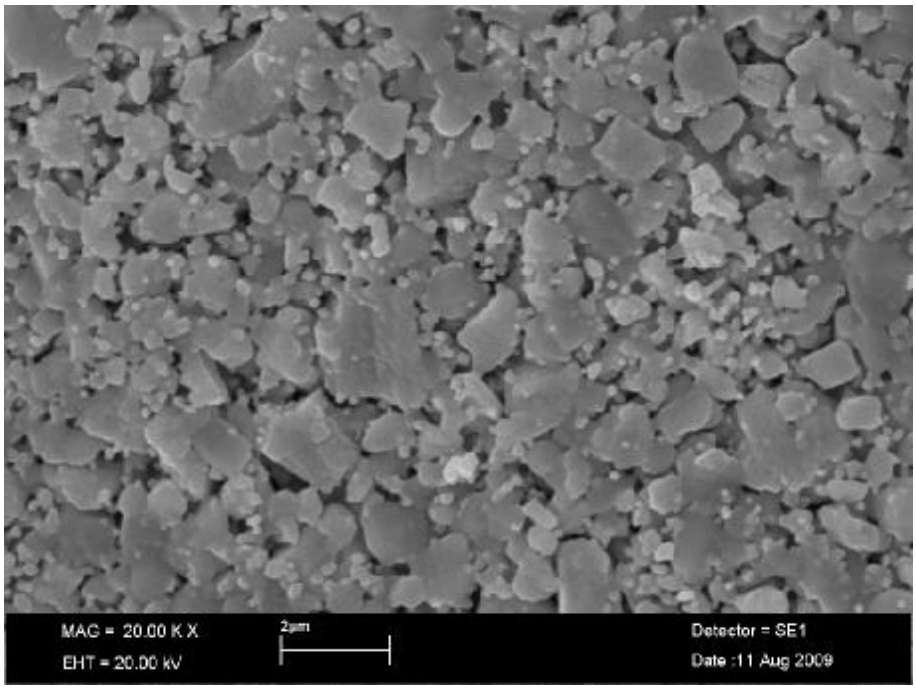


c

Şekil 4.15.a-c. $Zn_{0,60}Gd_{0,40}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.

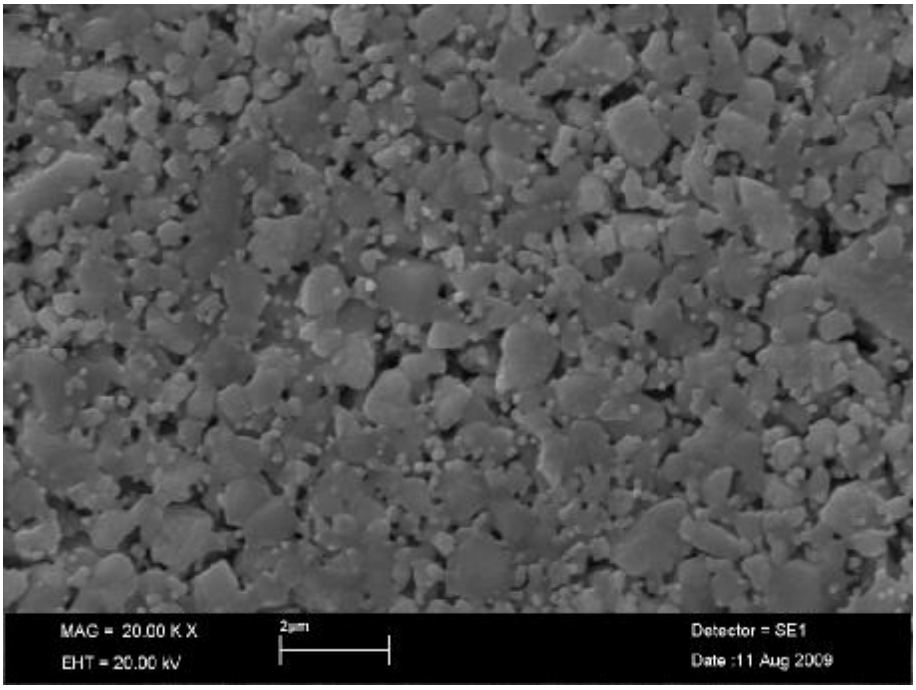


a



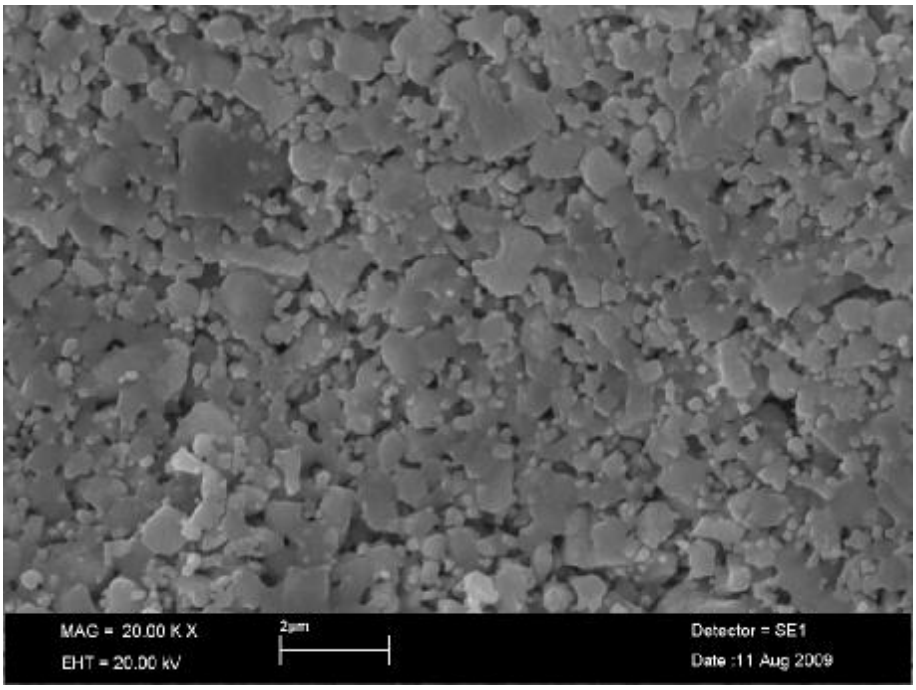
:

b

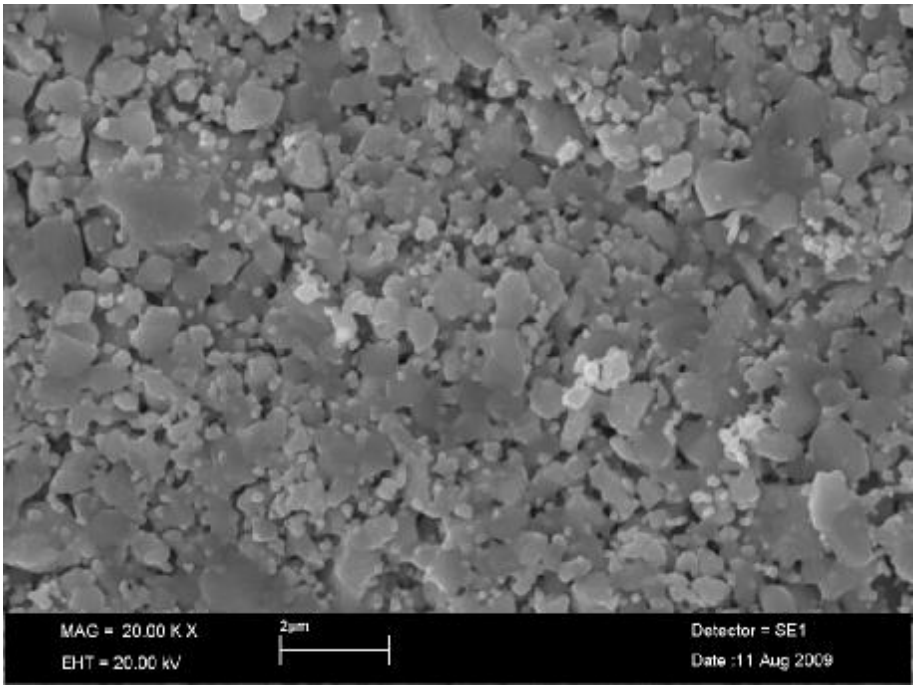


c

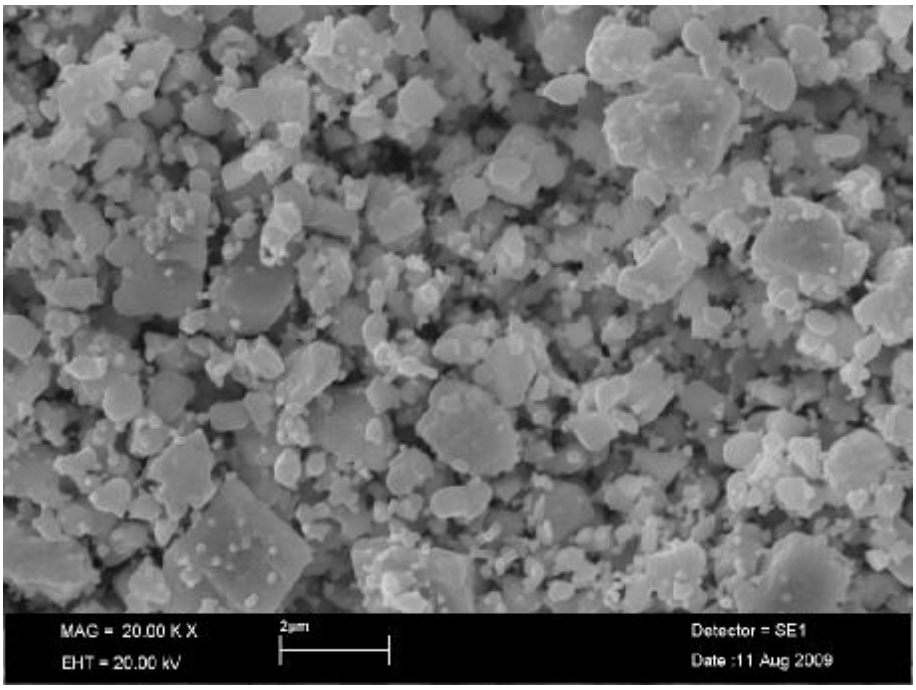
Şekil 4.16.a-c. $Zn_{0,55}Gd_{0,45}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

a


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :11 Aug 2009

b

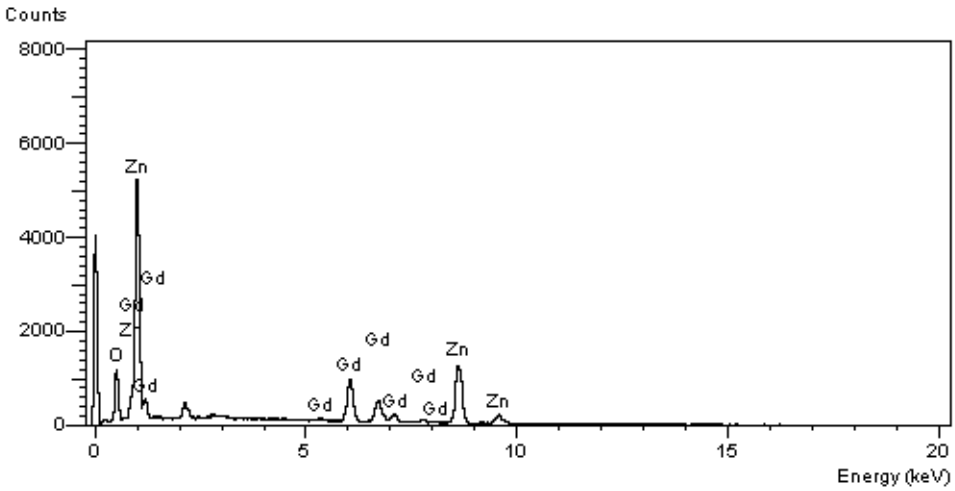


c

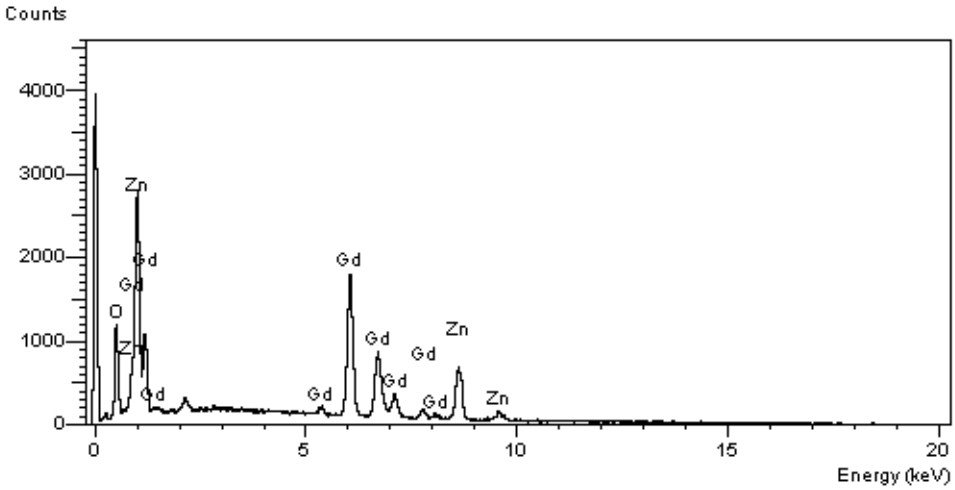
Şekil 4.17.a-c. $Zn_{0,50}Gd_{0,50}O$ örneğine ait SEM fotoğrafları.

4.3.4. $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinde EDX Analizleri

Yaklaşık 50µm x 50µm'lik bir alanın taranması ile malzemenin farklı noktalarında 2.5 µm'lik bir derinlikte yapılan analizler Zn^{2+}, Gd^{3+} ve O elementlerinin beklendiği gibi malzemenin her tarafında homojen olarak dağılmıştır (şekil 4.18.). Ayrıca malzemede çok fazla miktarda bir safsızlık oluşumu da mevcut değildir. EDX spektrumuna bakarak ZnO matrisinde bileşik oluşturmayan Gd^{3+} yüzdesinin çok yüksek miktarda olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum yukarıda verilen SEM analiz sonuçları ile uyum içerisindedir.



a



b

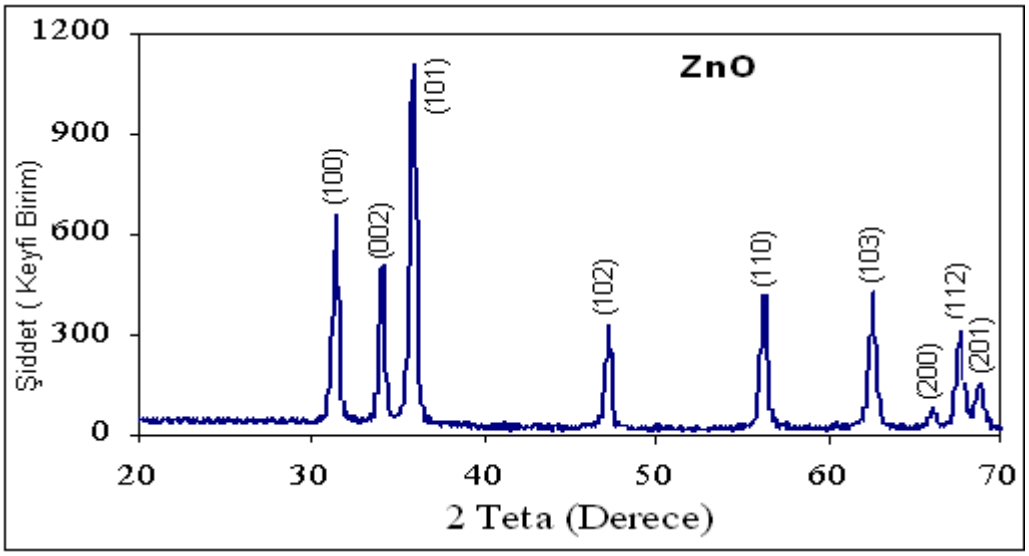
Şekil 4.18. $Zn_{1-x}Gd_xO$ bileşiğinde (a) en düşük (x=0.25) ve (b) en yüksek (x=0.50) katkı miktarı için EDX spektrumu.

4.4. XRD Analizi Sonuçları

Malzemelerin içyapısının morfolojik özelliklerinin tanımlanması aşamasında ve kristal yapının incelenmesinde X-ışınları analizleri oldukça önemli bulgular sağlar. Numunelerin uygulanan sıcaklıkla sinterlenme işleminde ilk çekirdeklenmeden başlayarak son kristalleşme safhasına kadar olan tüm kristallenme olayları yani bu süreçteki yapısal değişimler XRD ile takip edilebilmektedir. Bu analizler, işlem süresince numunelerde değişik kristal fazların ortaya çıkmasındaki ardışıklığın belirlenmesinde ve uygun sıcaklık şartlarını tanımlamakta da büyük faydalar sağlar.

4.4.1 $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinin XRD Analizi

Katkısız ZnO'nun XRD deseni şekil 4.19'da görülmektedir. Katıhal tepkime yöntemi ile hazırlanan ve 950 ^oC sıcaklıkta 24 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulan $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x= 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50) katkılı örneklerinin $0^o \leq 2\theta \leq 100^o$ aralığındaki x-ışını kırınım desenleri ise Şekil 4.20.a-f'de görülmektedir. X-ışını kırınım desenlerinin analizleri ve piklerin karakterizasyonu literatürden elde edilen referanslardan yararlanılarak yapılmıştır.

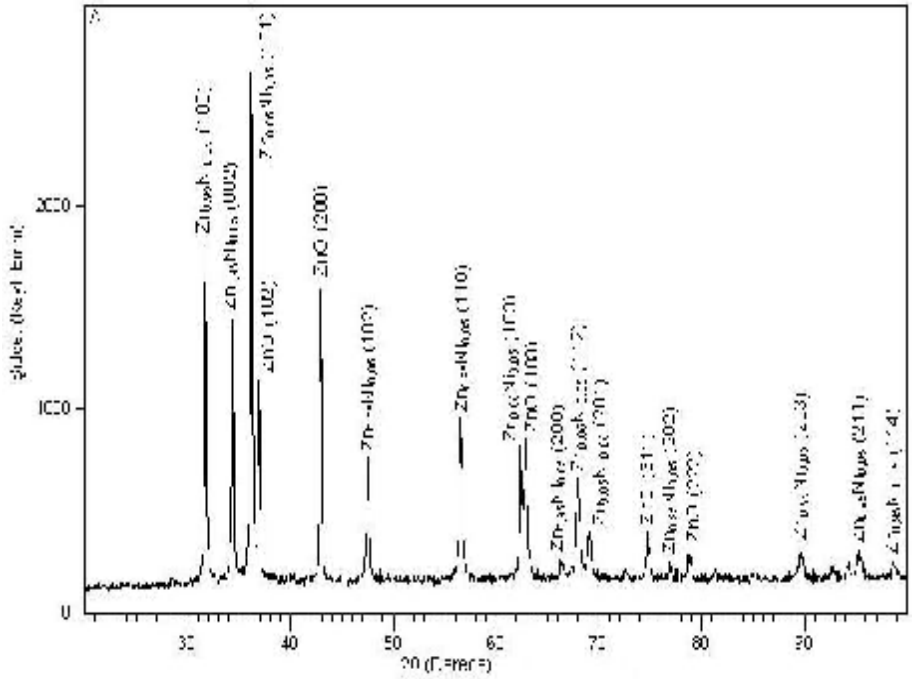


Şekil 4.19. Katkısız ZnO'ya ait XRD grafiği.

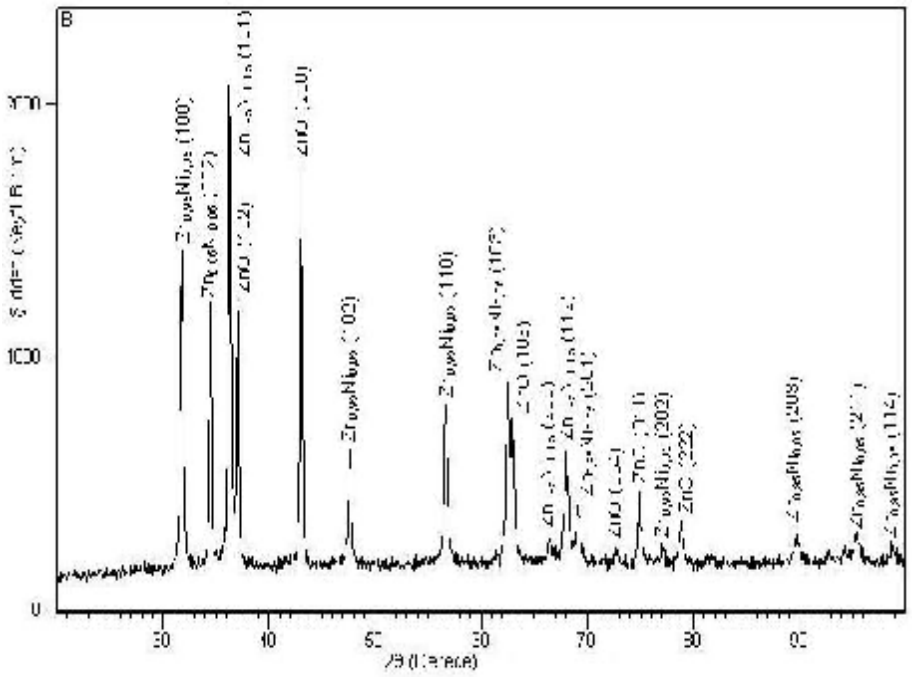
Analizler sonucunda Zn ve Ni'nin değişik kombinasyonlarında hazırlanmış olan $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerinin XRD desenlerinin tümünde tipik olarak Wurtzite-hekzagonal yapı fazının varlığı tespit edilmiştir.

Numuneye yapılan Ni katkılama miktarındaki artışa bağlı olarak piklerde çok az da olsa kaymalar ve şiddet değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Piklerin şiddetindeki artma ve azalmaların yapılan katkı miktarlarına bağlı olarak daha önce oluşan bazı fazların bozularak yeni fazlar ortaya çıkışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı nedenlerden dolayı piklerde meydana gelen kaymalarda yine çok az da olsa numunede oluşan safsızlık fazlarıyla bağlantılıdır. Bunun yanı sıra, bu durum yapılan Ni^{2+} katkılanmasıyla ve bu katkı miktarındaki artışla örgü parametrelerindeki küçük değişimlerinde oluşmasına neden olmaktadır.

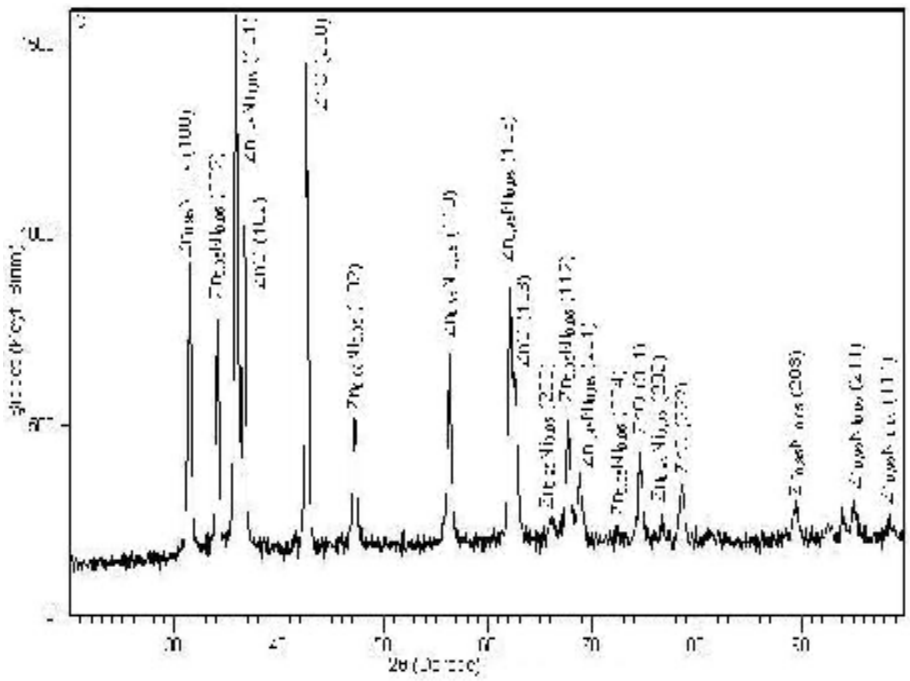
Ni^{2+} katkılı örneklerin hepsinde (ZnNi)O, (ZnO) ve (NiO) oluşumları gözlenmektedir. XRD desenlerinde en belirgin şiddetlerde görülen yaklaşık 20 adet pike ait ortalama yüzdelere bakıldığında en fazla göze çarpan pik (ZnNi)O'lere ait olup daha sonra ise Ni miktarının artırılmasıyla birlikte (NiO) ve Zn'deki azalmaya paralel olarakta azalan oranlarda (ZnO) pikleri mevcuttur. Tüm konsantrasyonlar için elde edilen XRD desenlerinden gözlenen (ZnNi) piklerine ait oran %72 olurken, (NiO) %16 ve (ZnO) ise %12 civarında tespit edilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlara bakılarak başlangıçta hedeflenen (ZnNi)O yapısının elde edildiği, numunenin kristal yapısının çok büyük oranda oluştuğu söylenebilir.



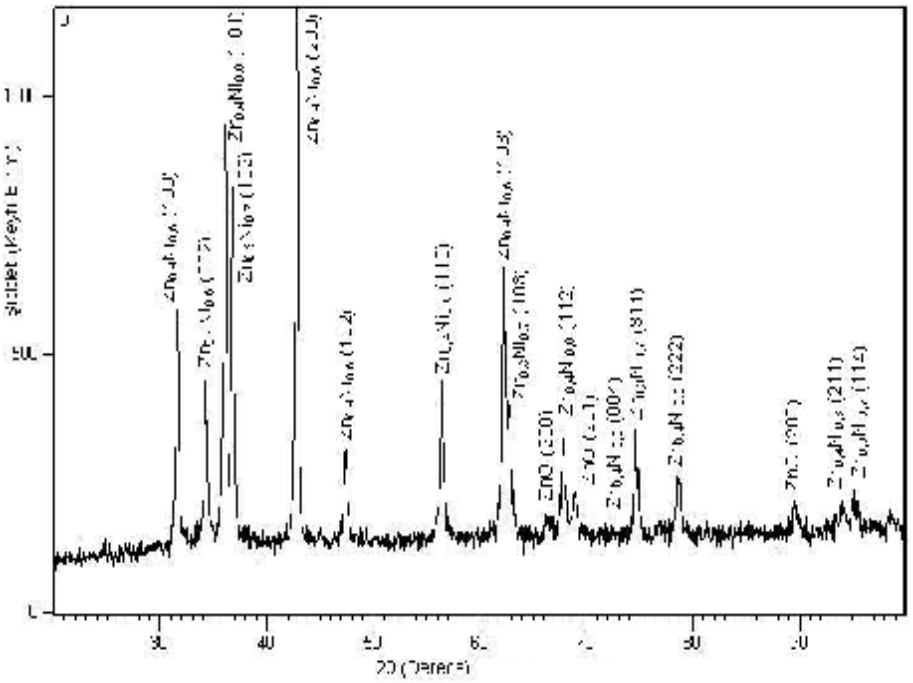
a



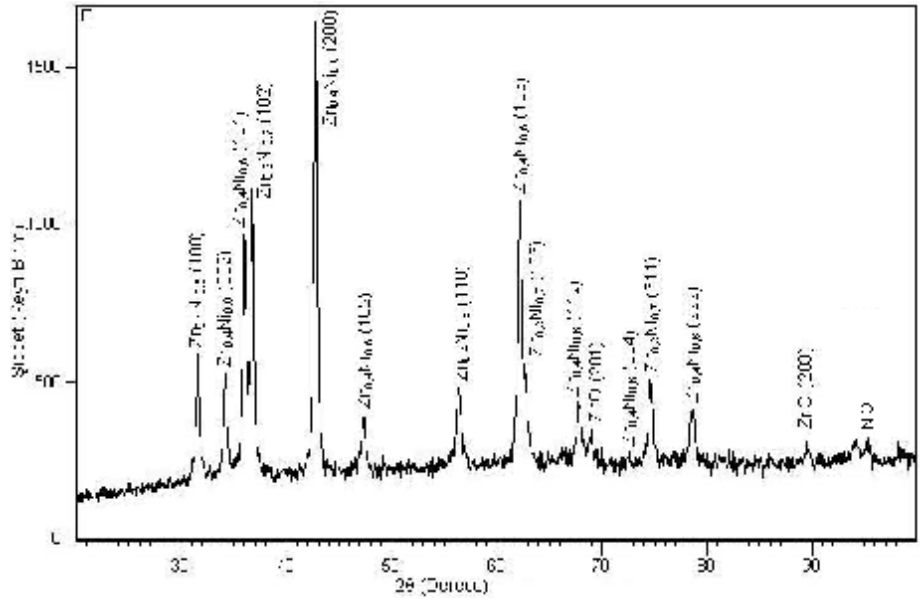
b



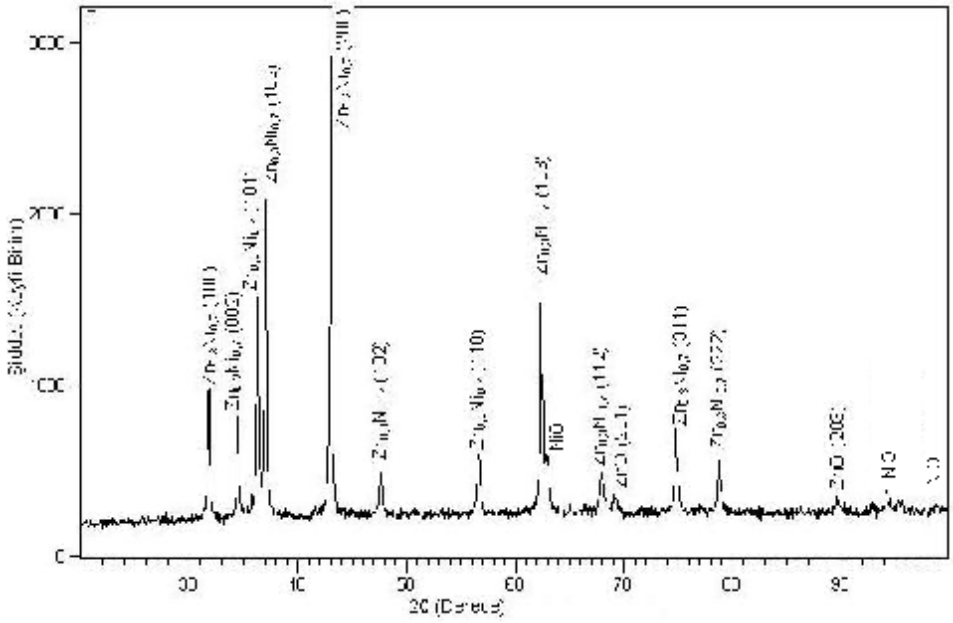
c



d



e



f

Şekil 4.20.a-f. $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinin XRD desenleri.

Bunun yanısıra; ZnO'ya Ni^{2+} elementinin katkılanma miktarı arttıkça piklerdeki (NiO) şiddetinde artış gözlenmekle beraber (NiO) piklerinde sayıca göze çarpan / dikkate değer bir artış mevcut değildir. Ancak (ZnO)'ya yapılan Ni^{2+}

katkılanmasına bağlı olarak, Zn'deki azalma beklendiği gibi XRD piklerindeki (ZnO) piklerinin şiddetindeki azalma olarak ortaya çıkmıştır.

$Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerinin karakteristik piklerinin c-ekseni yönünde yönlendiği ifade edilebilir. A örneğindesaf ZnO'da gözlenen ≈37°'deki ZnO piki daha sonraki örneklerde gitgide ZnNi yapısına dönüşmüştür. Bazı ZnO piklerinin hemen yanında gözlenen küçük pikler c-ekseni yönünde oluşan piklerdeki bozulmalardan kaynaklıdır. Yani bu durumda ZnO yapısına Ni eklendikçe ZnO şiddetindeki azalma ZnO'lardan ZnNi yapılarına dönüşmenin işareti olarakda açıklanabilir. Ni miktarının artmasıyla oluşan ZnNi yapıları ile birlikte Ni'ye ait ikinci fazlarda çok az miktarda görülmektedir. Bu durum Zn yerine yapılan katkılamada Ni atomlarının ZnO içerisine yerleşebildiğini göstermektedir. Yani Ni katyonları tetrahedral wurtzite yapısının her köşesindeki katyonlarla yer değiştirebilmektedir. Bilindiği gibi hekzagonal wurtzite yapısının her anyonu bir tetrahedral yapıdaki köşegenlerde bulunan katyonlarla çevrilmiştir. Tetrahedral koordinatlardaki Zinc (II)'nin atomik yarıçapı 0.74Å olup buna karşın Nikel(II)'nin atomik yarıçapı ise 0.69Å'dur. Yani atomik yarıçaplar birbirine oldukça yakın değerlerdedir. Bu nedenledir ki Zn-Ni yerdeğiştirmesi çok kolay olup örgü parametrelerindeki değişim küçük azalmalar şeklindedir. Ayrıca katkısız örneğe ait XRD'de görülen ZnO piklerinde Ni katkısı arttırıldıkça (açı değerlerinde) kaymalar olmuştur.

XRD deseninde 31.65˚, 34.47˚, 36.33˚, 42.5˚, 47.63˚, 56.45˚, 63.05˚, 66.30˚, 68.03˚ ve 68.90˚, 89,90˚ açı değerlerinde geniş pikler oluşmuştur. Bu değerler literatürle son derece uyum içerisindedir. Bu uzay grubu $P6_3mc$ olan hekzagonal wurtzite yapısıdır. Ni^{2+} katkısı arttırıldıkça NiO yapısıda yeni bir faz olarak ortaya çıkmıştır. Bu reaksiyona girmeyen Ni^{2+} iyonlarıdır. $2\theta \approx 37^o(102)$, $43^o(200)$, $63^o(103)$, $75^o(311)$, $78^o(222)$'lerdeki ZnO ve NiO pikleri literatürdeki ZnO katkısız yapısına ait XRD kırınım desenlerinde gözlenmeyen piklerdir. Yapıda mevcut olan bu pikler kristal yapıya katılmayan düzendeki oluşumların sonucu olarak değerlendirilmektedir.

E ve F örnekleri hariç diğer Ni katkılamasının yapıldığı ZnO örneklerinin hiç birinde NiO fazı gözlenmemiştir. Ancak E ve F örneklerinde diğer örneklerin XRD grafiklerindeki piklere ek olarak NiO piklerine rastlanmıştır. Bu durum $Zn_{1-x}Ni_xO$

bileşiğinde Ni miktarının artmasıyla birlikte çözünürlüğün yetersiz kaldığı anlamındadır.

XRD desenleri sadece artan Ni^{2+} miktarıyla kristal boyutlarındaki azalmayı göstermez, ayrıca pik genişliğinde artışlada sergilemektedir. Yani artan Ni^{2+} miktarıyla wurtzite ZnO yapısı yavaşça bozulmaya başlar. Ayrıca beklendiği gibi Ni^{2+} miktarı arttıkça Ni içeren bileşiklerin pik şiddetleri de artmıştır.

Debye-Scherrer'in eşitliğinden $ZnO:Ni^{+2}$ parçacık boyutlarını tespit edebiliriz.

$$D = \frac{0.9\,l}{B\cos q} \qquad \lambda=1.5406\ \text{Å} \tag{4.1}$$

Burada; d, parçacık boyutu; λ, kullanılan x-ışınının dalga boyu; θ, Bragg açısı ve B ise 2θ derecede 'Full-Width at Half Maxima' (FWHM).

Debye-Scherrer'in eşitliği kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanmış olan parçacık boyutları tablo 4.2.'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi parçacık boyutları katkılama miktarıyla orantılı olmasa da 4.4 – 9.7 Å aralığında değişen değerler almaktadır. Bu durum şekil 4.21.'daki grafikte gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmış parçacık boyutları.

Örnek	**FWHM**	**θ (Derece)**	**D(Å)**
ZnO	0.2598	35.9831	6.5952
A	0.1948	36.1976	8.8200
B	0.2273	36.3219	7.5710
C	0.3897	35.9323	4.3841
D	0.2598	42.7512	7.2679
E	0.2598	42.8220	7.2763
F	0.1948	42.9589	9.7258

$$D_{ZnO} = \frac{1.38654}{0.2102} = 6.5952 \tag{4.2}$$

$$D_A = \frac{1.38654}{0.1572} = 8.8200 \quad (4.3)$$

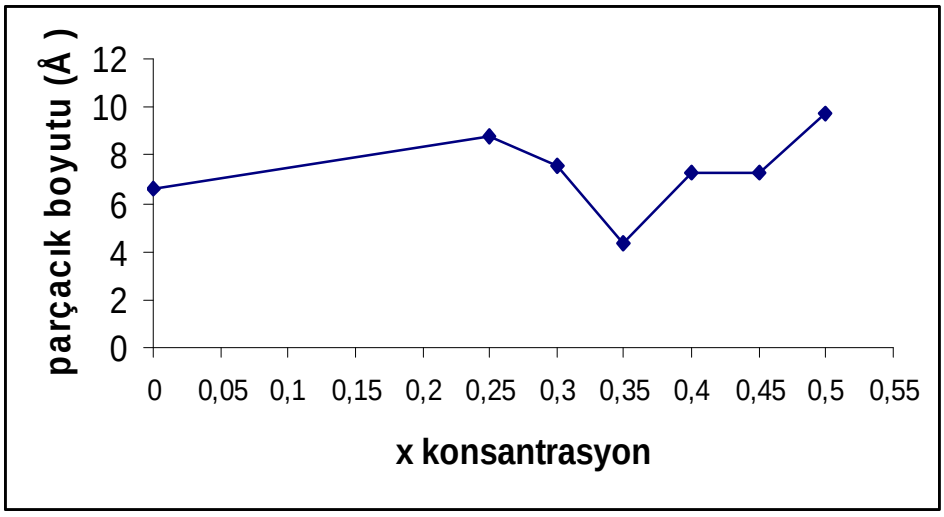
$$D_B = \frac{1.38654}{0.18313} = 7.5710 \quad (4.4)$$

$$D_C = \frac{1.38654}{0.3155} = 4.3841 \quad (4.5)$$

$$D_D = \frac{1.38654}{0.1907} = 7.2679 \quad (4.6)$$

$$D_E = \frac{1.38654}{0.1905} = 7.2763 \quad (4.7)$$

$$D_F = \frac{1.38654}{0.1425} = 9.7258 \quad (4.8)$$



Şekil 4.21. Katkı miktarı ile parçacık boyutlarının değişimi.

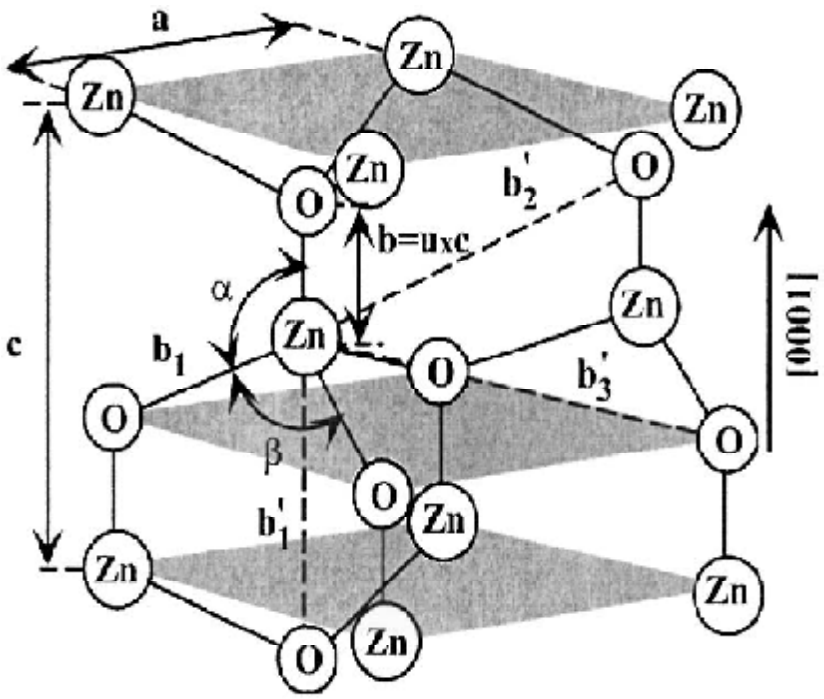
Tablo 4.3'de $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerine ait a ve c örgü parametrelerinin değerleri görülmektedir. Buradan da görüldüğü üzere ZnO' ya ait a ve c örgü parametrelerinin

biraz küçük olsalarda $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerine ait a ve c örgü parametrelerine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. ZnO ya yapılan katkılamanın sonucunda a ve c örgü parametrelerinde küçükde olsa bir artışın olmasının nedeni Ni^{2+}'nin iyonik yarıçapının (0.69Å), Zn^{2+}'nın iyonik yarıçapından (0.74Å) azda olsa farklı olması olabilir. Örgü parametrelerinde az da olsa oluşan büyüme dolayısıyla birim hacimdeki bu genişleme gösterir ki Ni^{2+} kısmen de olsa ZnO yapısına girmiştir.

Tablo 4.3. $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerine ait örgü parametrelerinin değerleri.

Örnek	**a (Å)**	**c (Å)**	**c/a**	**u**	**V(Å^3)**
ZnO	3.2448	5.2194	1.6084	0.3788	54.9536
A	3.2200	5.2179	1.6204	0.3769	54.1013
B	3.2121	5.1970	1.6179	0.3773	53.6205
C	3.2408	5.2571	1.6221	0.3767	55.2142
D	3.2340	5.2361	1.6190	0,3772	54.7631
E	3.2304	5.2509	1.6254	0.3762	54.7957
F	3.2678	5.2749	1.6142	0,3780	56.3281

Wurtzite yapı c/a=√8/3=1.633 olmak üzere a ve c gibi iki örgü parametresi olan bir hekzagonal birim hücre yapısıdır. Uzay grubu C^4_{6P} veya $P6_3mc$'dir. Bu yapı şekil 4.20.'de görülmektedir. Şekilde iç içe geçmiş iki adet hekzagonal yapı (hcp) alt örgüleri mevcuttur ve her biri u=3/8=0.375 miktarında üç katlı (threefold) c-ekseni boyunca yerleşmiş bir atom tipini (O ya da Zn) içerir. Burada u parametresi c-eksenine paralel olan bağ uzunluğu ya da c ile bölünen en yakın komşu b mesafesi olarak tasvir edilir (ideal bir kristalde 0,375 değerine sahiptir). α ve β (ideal kristalde 109,47^o) bağ açıları olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 4.22. İç içe geçmiş iki adet hekzagonal yapı.

Bir wurtzite yapıda c/a oranının değişmesiyle yapısal bir değişim oluşur. Bu u değerinde değişme demektir. Çünkü aşağıda verilen eşitliğe göre c/a oranı ile u arasında önemli bir korelasyon vardır. c/a oranındaki değişim u değerinde bir artış olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum birim hücrede az da olsa bir genişleme, büyüme demektir.

$$u=\left(\frac{1}{3}\right)\ \left(\frac{a^2}{c^2}\right)+\frac{1}{4} \qquad (4.9)$$

u parametresindeki değişim dört tetrahedral mesafede (wurtzite yapıda her anyon bir tetrahedron'un köşelerindeki 4 katyon ile kuşatılmıştır.) az bir değişime neden olur ki bu durum uzun erim kutup etkileşimleri (long-range polar interactions) nedeniyle tetrahedral açıların bozulmasının bir sonucudur.

$Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerinde her x konsantrasyon değerinde oluşan c/a oranı u ve $V=a^2c$ formülü kullanılarak hesaplanan hacim değerlerleri tablo 4.3'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre örgü parametrelerindeki değişim şu faktörlere bağlanmıştır.

1) Serbest elektron konsantrasyonunun, bu elektronların minimum düzeyle işgal ettiği iletkenlik bandının deformasyonu yoluyla etkilenerek değişiyor olması,

2) Komşu atomların konsantrasyonu, kirlilikler ve yerleşik matris iyonlarına göre katkı iyonlarının yarıçaplardaki farklılıklar,

3) Katkılamaların meydana getirdiği yapısal gerilmeler ve

4) Sinterleme sıcaklığı

ZnO'ya yapılan katkılama ile yapıda meydana gelen değişiklikler en çok örgüdeki kararlı bir iyonik yapılanmadan kaynaklanmaktadır. Burada serbest yükler iletkenlik bandındaki deformasyon oldukça önemli bir etkendir. Bu taşıyıcı yoğunluğu ve örgünün bulk modülü değerleriyle ters orantılı bir durumdur. Yani örgü parametrelerindeki artış taşıyıcı yük yoğunluğunda bir azalma olarak ortaya çıkar.

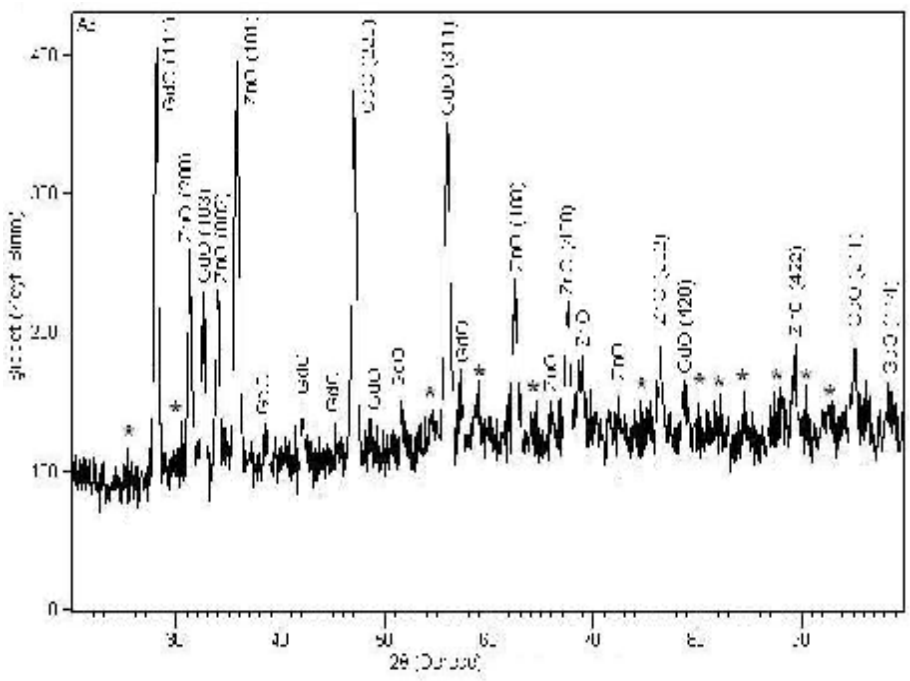
4.4.2 $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinin XRD Analizi

950 ^oC sıcaklıkta 24 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulan ve katıhal tepkime yöntemi ile hazırlanan $Zn_{1-x}Gd_xO$ (x= 0.0, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50) katkılı örneklerin $0^o \leq 2\theta \leq 100^o$ aralığındaki x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.23.a-f'de görülmektedir. X-ışını kırınım desenlerinin analizleri ve piklerin karakterizasyonu literatürden elde edilen referanslardan yararlanılarak yapılmıştır. Analizler sonucunda Zn ve Gd'nin değişik kombinasyonlarında hazırlanmış olan $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerinin XRD desenlerinin tümünde ZnO ve GdO'ya ait kristal yapıların oluştuğu gözlenmiştir.

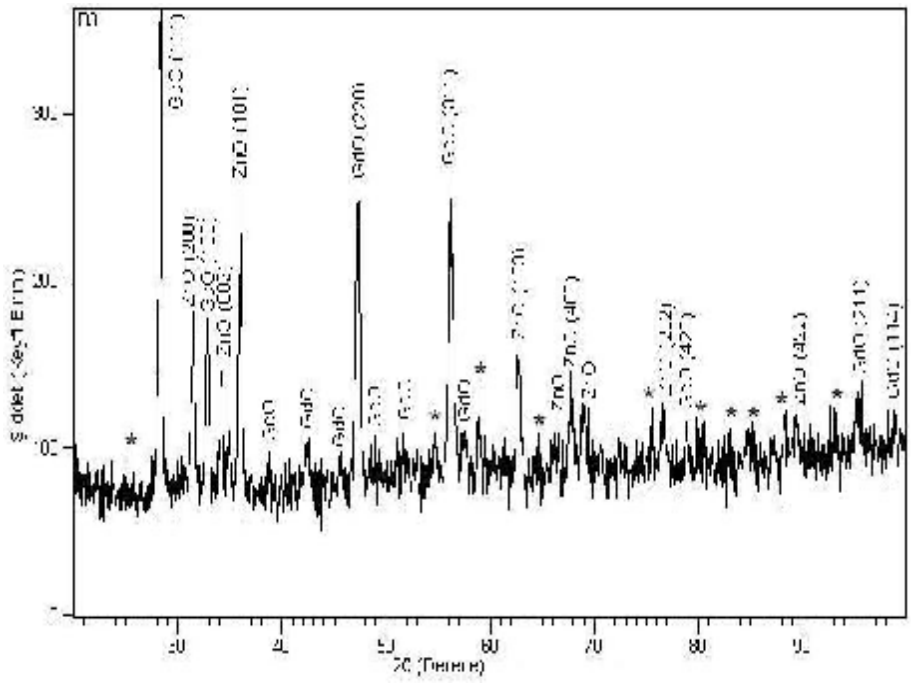
Yapılan farklı miktarlardaki katkılamalar sonucunda genel olarak ZnO ve GdO'nun herhangi bir bağ yapmadığı, bileşik oluşturmadığı ve yapılan katkılama ile yapıda safsızlıkların fazla miktarda bulunduğu tespit edilmiştir. Numuneye yapılan Gd katkılama miktarındaki artışa bağlı olarak piklerde çok az kaymalar ve şiddet değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Piklerin şiddetindeki artma ve azalmaların yapılan katkı miktarlarına bağlı olarak daha önce oluşan bazı fazların bozularak yeni

fazlar oluşturmuş olacağına bağlı olduğu ve piklerde meydana gelen kaymaların da yine numunede oluşan safsızlık fazlarıyla ilişkilendirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, yapılan Gd^{2+} katkılanmasıyla ve bu katkı miktarındaki artışla örgü parametrelerinde büyük değişimler oluşmuştur.

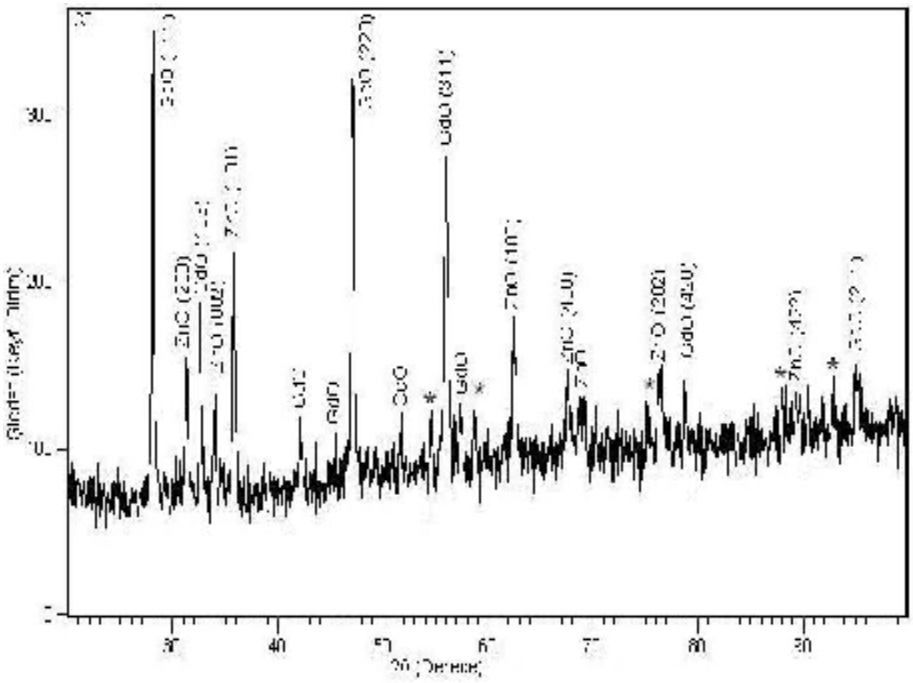
ZnO ve GdO'nun bağ yapamamasına neden olarak gösterilebilecek önemli unsurlar mevcuttur. Öncelikle ZnO ve GdO'nun yapılarındaki Zn^{2+} ve Gd^{3+}'nin birbirine yakın olmayan iyonik yarıçapları, her iki elemente ait elektronegatiflik durumları ile oksidasyon basamağı sayılarındaki farklılıklar bu iki oksitin bağ yapmasına önemli derecede engel teşkil etmişlerdir. Ayrıca malzemenin üretim aşamasında uygulanan sinterleme sıcaklığının yeterli düzeyde olmayışı da bir diğer önemli etken olarak gösterilebilir.



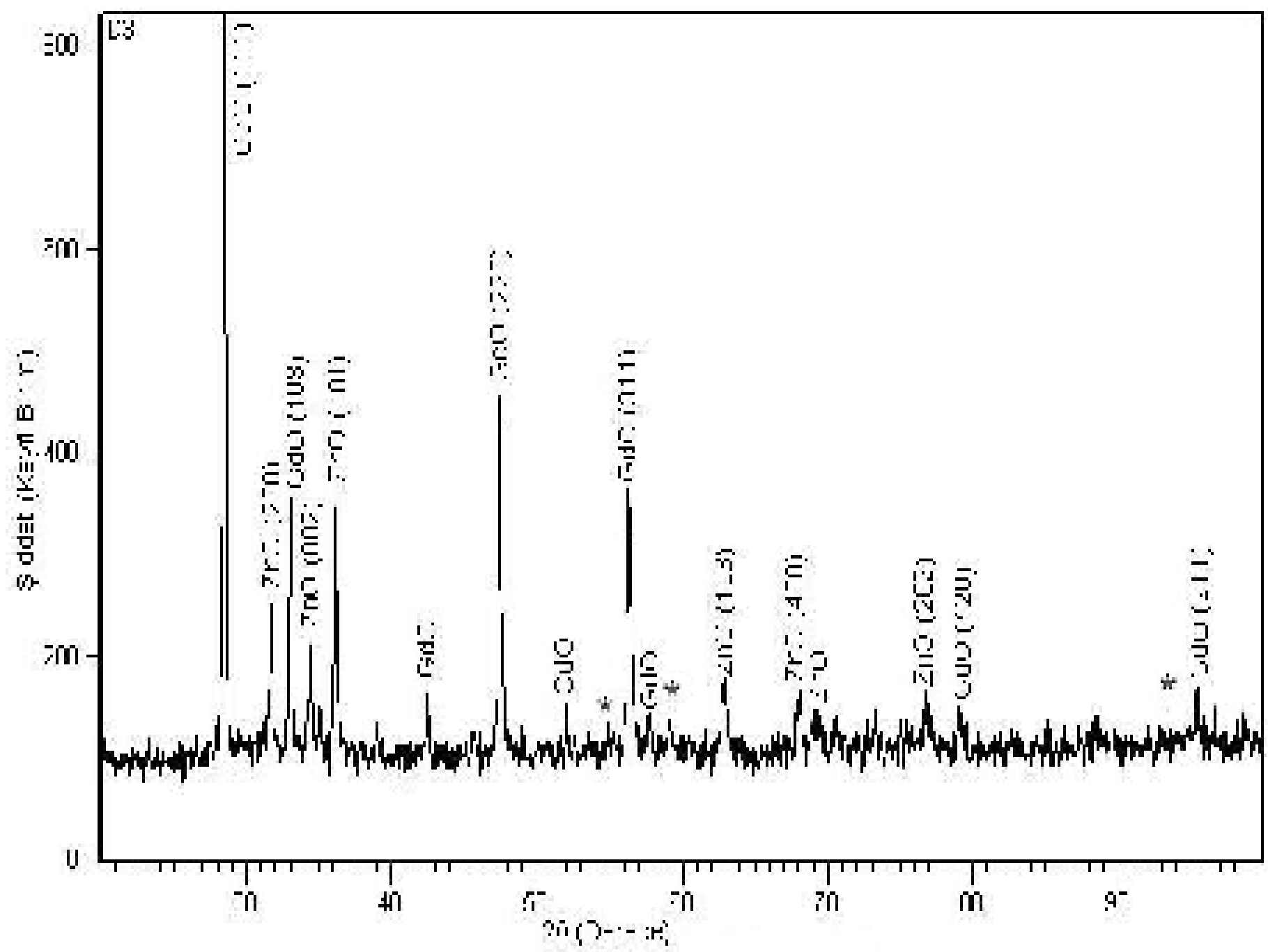
a



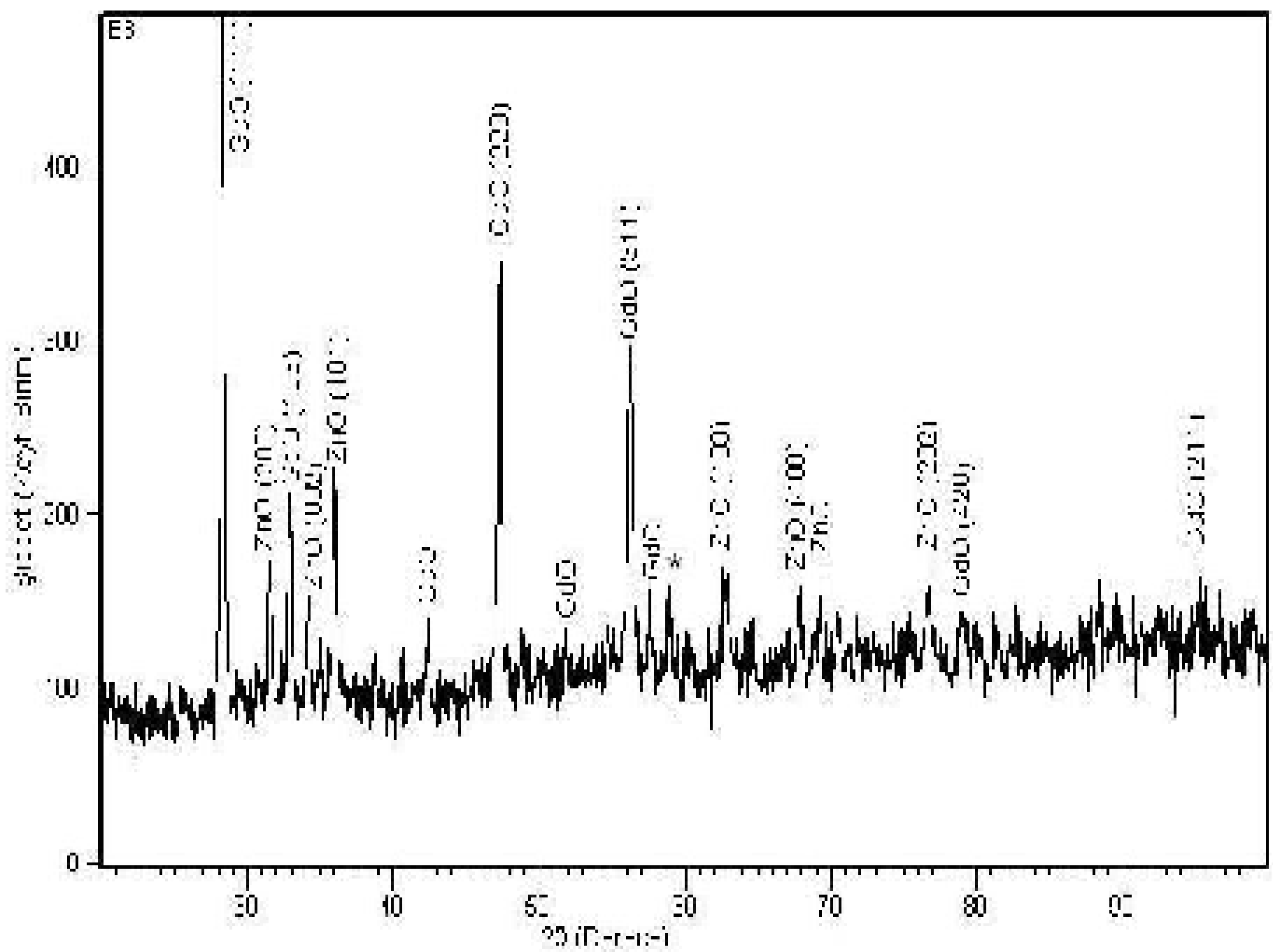
b



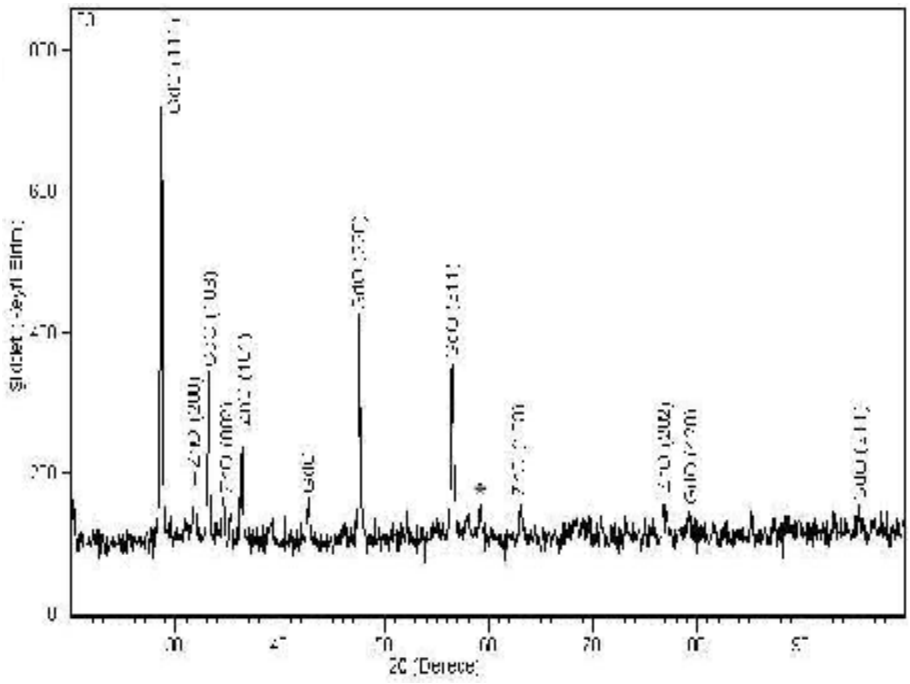
c



d



e



f

Şekil 4.23.a-f. $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiğinin XRD desenleri.

4.5. $Zn_{1-x}Ni_xO$ Bileşiğinin Manyetik Analiz Sonuçları

Nikel ve Gadolinyum elementleri ve bunların alaşımları şiddetli manyetik alan üreten daimi mıknatıslar olup ferromanyetik özellik gösterirler. Bu malzemelerdeki mıknatıslanmanın yönü, şiddeti ve büyüklüğü dış manyetik alan ile belirlenir. Ferromanyetik maddelerde, çok sayıda atomda elektronların manyetik dipol momentleri aynı yönde bulunurlar ve geniş manyetik etkiler meydana getirirler. Büyük sayılardaki atomik elektronların manyetik dipol momentlerinin aynı yönü gösterecek şekilde hizalanmasını açıklayabilen klasik mekanik bir kuram yoktur. Tümüyle kuantum mekanik bir kuram olan Heisenberg dışarlanması ilkesine göre, atomik yörünge elektronları, manyetik dipol momentleri paralel hale getirerek, aralarındaki uzaklıkları maksimum değerde tutarlar. Bu ise elektronlar arasında Coulomb itmesinden kaynaklanan potansiyelin azalmasına ve sonuç olarak elektronların manyetik dipol momentlerinin paralel olduğu daha düşük enerji seviyesine düşmesine neden olur. Farklı atomların, çiftlenmiş elektronlarının

manyetik momentleri, örneğin her bir atomunda böyle iki atom bulunur, ferromanyetik maddenin her tarafında aynı yönde hizalanmış durumda değildir. Aksine bu hizalanma komşu atomların oluşturduğu manyetik bölgeler içinde yer alırlar. Yaklaşık 10^{20} atom bulunan ~10^{-10} m^3 hacimdeki bu bölgelerdeki manyetik alan oldukça büyüktür ve bölgeler manyetik duvarlarla birbirinden ayrılırlar.

Dış bir manyetik alan etkisiyle manyetik momentleri farklı yönlerde bulunan bölgeler, mıknatıslanma yönlerini değiştirip, yönlerini uygulanan dış manyetik alan ile aynı olan bölgelere katılırlar veya manyetik momentleri gelişigüzel yönlenmiş bölgelerin bazıları dış manyetik alan ile aynı yönü gösterecek şekilde dönerler.

Ferromanyetik maddeler ısıtıldığında yani sıcaklığı yükseltildiğinde, atomların artan kinetik enerjileri manyetik momentlerin aynı yönde hizalanmasını bozarak, gelişigüzel yön dağılımını arttırırlar. Curie sıcaklığına, T_c, ulaşıldığında, dağılım tümü ile gelişigüzel olur ve madde ferromanyetik özelliğini kaybeder.

Ferromanyetik maddelerde gözlenen Histeresiz eğrisi histeresiz-mıknatıslanma eğrisini açıklar. Bazı maddelerde histeresiz eğrisi dardır; bu, manyetik bölgelerdeki dipol yönlenmelerinin, dış manyetik alana karşı çok hassas olduğunu gösterir. Geniş histeresiz eğrilerine sahip maddelerin manyetik bölge moment yönelimleri büyük alan şiddetlerine yanıt verirler. Bu tür maddelerin mıknatıslanması zordur. Fakat bir kez mıknatıslandıkları zaman iyi mıknatıslanırlar ve bu maddeleri tekrar demanyetize etmek çok güçtür.

Geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri ile Lântanitler ve aktinitlerin elektronik yapıları basit metallerden çok farklıdır. Bunların dış yörüngeleri ve alt kabuklarındaki elektron düzenlenmesi farklıdır. Nikelin 3d kabuğunda 8 elektron bulunur. Yani dolu olmayan durumları söz konusudur ve sonlu bir manyetik momente sahiptirler. Zn manyetik olmayan bir yapıya sahiptir. ZnO'ya yapılan Ni katkısı Zn matrisinin içinde manyetik bir durum yaratmaktadır. ZnO'ya yapılan Ni katkısı arttıkça sistemin manyetik yapısı değişime uğramaktadır.

Şekil 4.24'de $Zn_{1-x}Ni_xO$ yapısına ait x=0.25, 0.35 ve 0.50 değerleri için M-T grafikleri görülmektedir. Bu üç farklı katkıdaki malzeme için ölçümler, 95–320 K sıcaklığında ve 100 Oe manyetik alan değerinde yapılmış olup sistem ölçümler öncesi sıfır alanda soğutulmuştur.

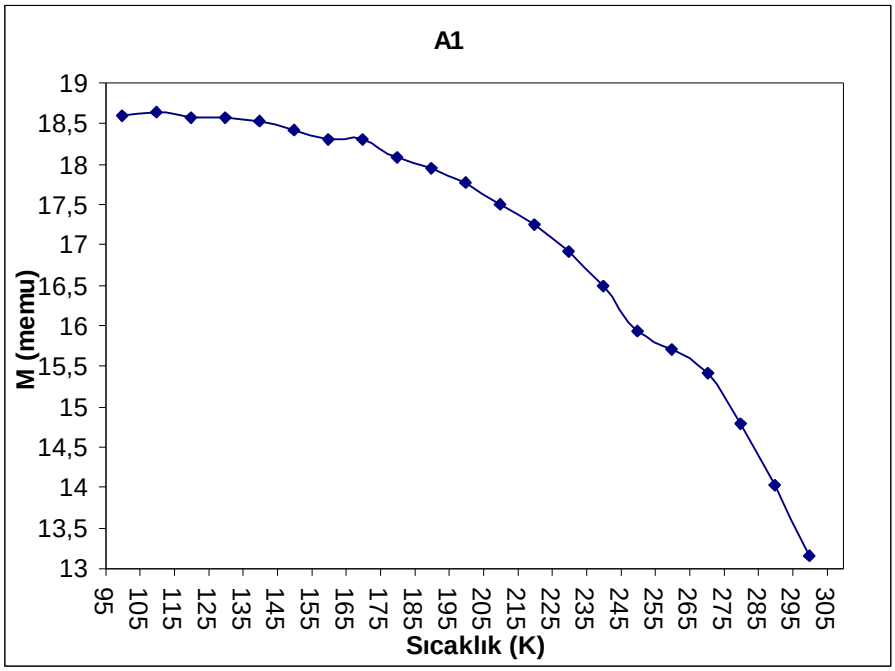
x=0.25 örneği için 95 K'deki magnetizasyon değeri 18.7 memu değerinde olurken x=0.35 ve x=0.50 katkı miktarları için magnetizasyon değerleri sırasıyla 16.4 ve 15.8 emu olarak tespit edilmiştir.

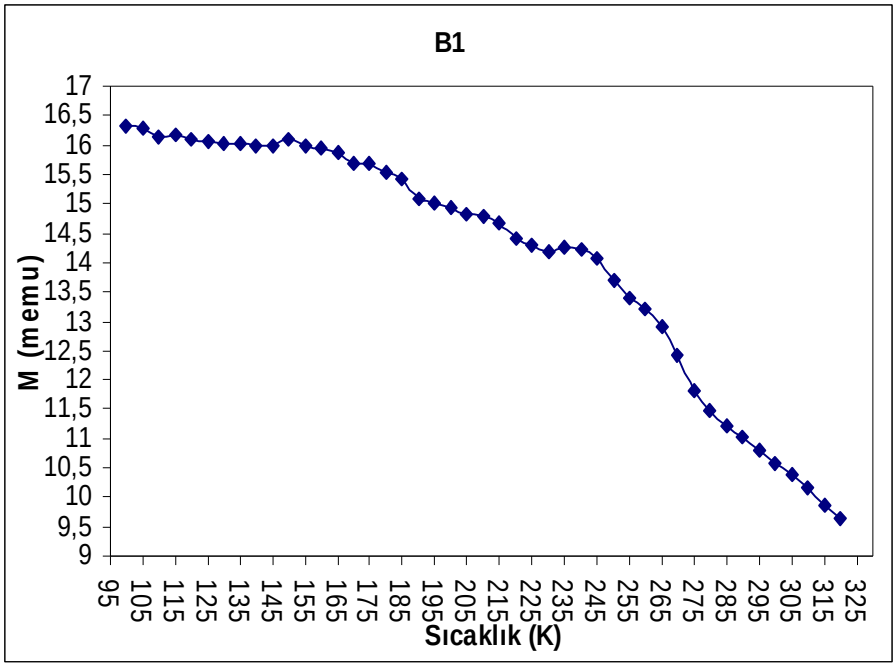
x=0.25 değeri için yapılan M-T ölçümlerinde örnekte magnetizasyonda azalmaya başlama sıcaklığı 165K civarı olup magnetizasyonun sıfır olduğu ve Curie sıcaklığı olarak tanımlanan sıcaklık değeri ise 297 K olarak tespit edilmiştir.

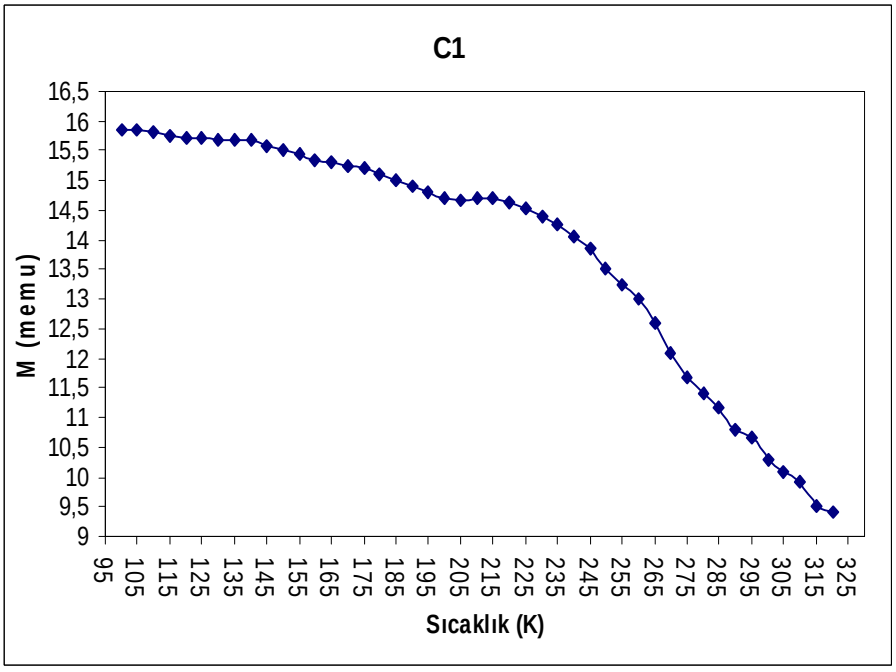
x=0.35 malzemesi için magnetizasyon azalmaya başladığı sıcaklık değeri 170 K ve Curie sıcaklığı $T_c \approx 317$ K olarak bulunmuştur.

x=0.50 malzemesi için ise magnetizasyonda azalmaya başlama 185 K'de gözlenmiş olup Curie sıcaklığı $T_c \approx 320$ K olarak bulunmuştur.

ZnO'ya yapılan Ni katkısı sonucunda M-T ölçümlerinde beklenenin aksine M değerinde bir azalma olmuştur. Manyetik özellik gösteren Ni atomları ferromanyetik özellik göstermemiş, muhtemelen birbiriyle anti-ferromanyetik etkileşime geçmişlerdir. Katkılanan Ni atomlarının bir kısmı anti-paralel bir düzende yapılanmış katkılanan Ni miktarı arttıkça çift oluşumu da artmış ve bu nedenle de mıknatıslanma değerinde azalma olmuştur.



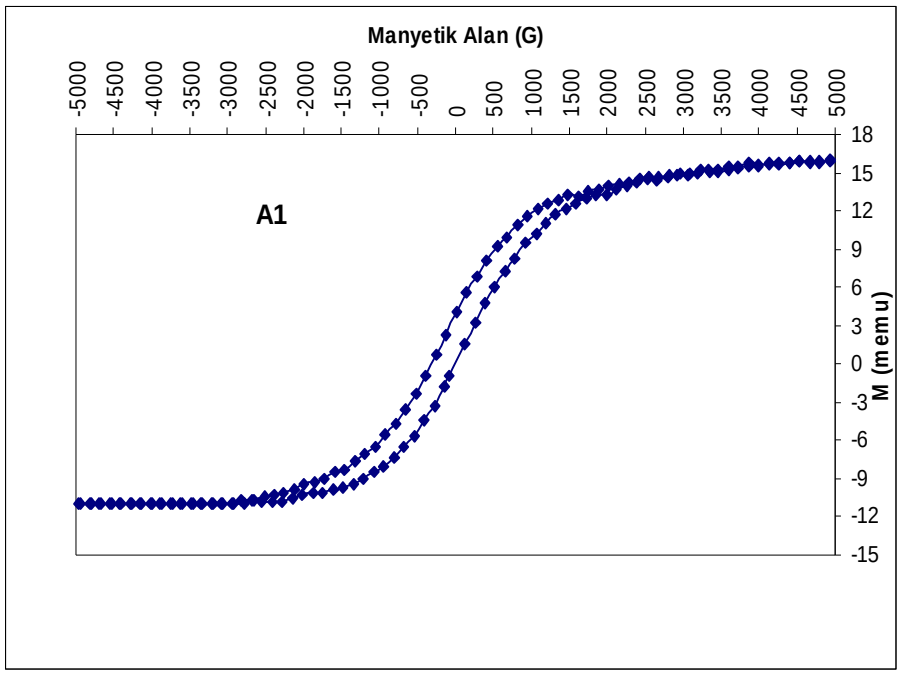


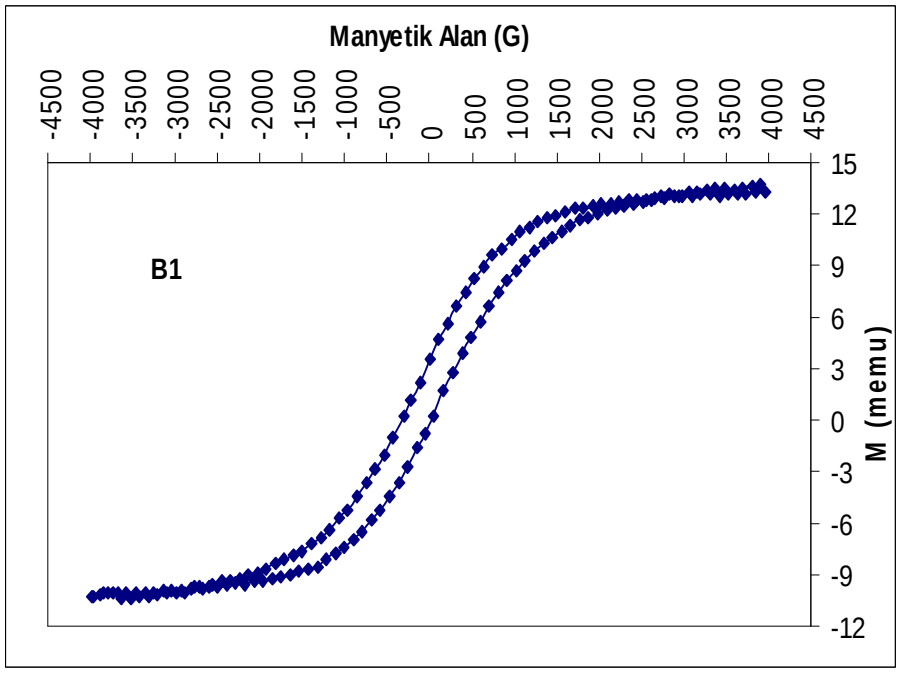


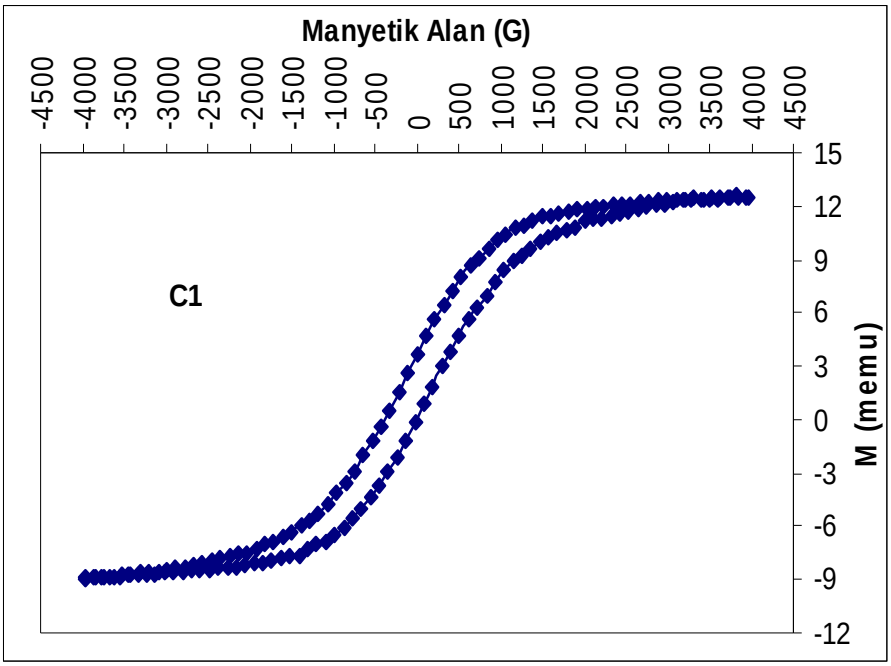
Şekil 4.24. $Zn_{1-x}Ni_xO$ yapısına ait A1, B1, C1 örnekleri için (x=0.25, 0.35 ve 0.50) M-T grafikleri.

Yine x=0.25, 0.35 ve 0.50 değerleri için oda sıcaklığında ve ±5000 Gauss manyetik alan aralığında yapılan M-H ölçümlerinde elde edilen histeresiz eğrilerinde beklenen tersinirlik gözlenirken malzeme x=0.25 için 16 memu değerinde

mıknatıklanmada doyuma ulaşmış olup, x=0.35 ve x=0.50 katkı miktarları için sırasıyla 13 memu ve 12 memu değerlerinde doyuma ulaşmıştır (şekil 4.25).

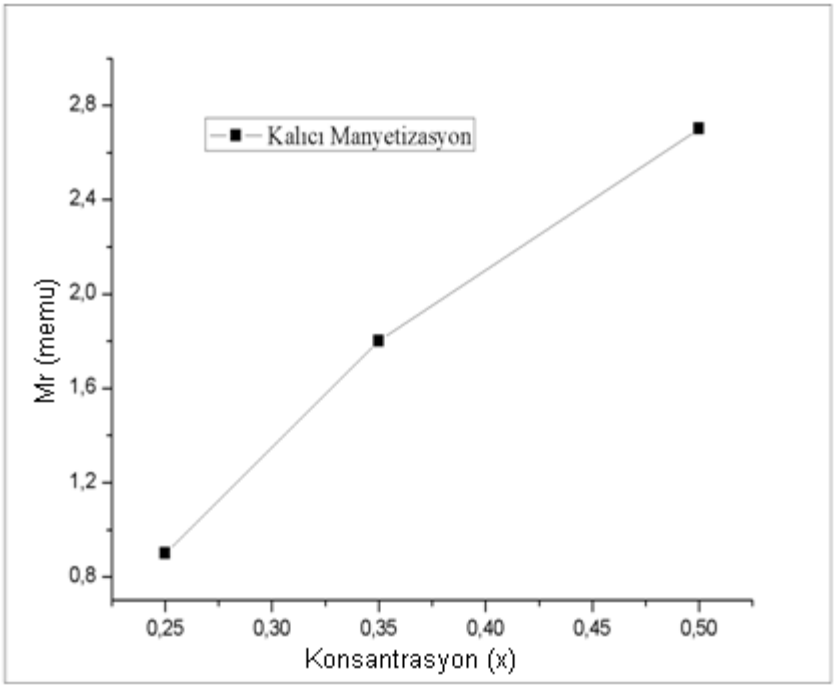




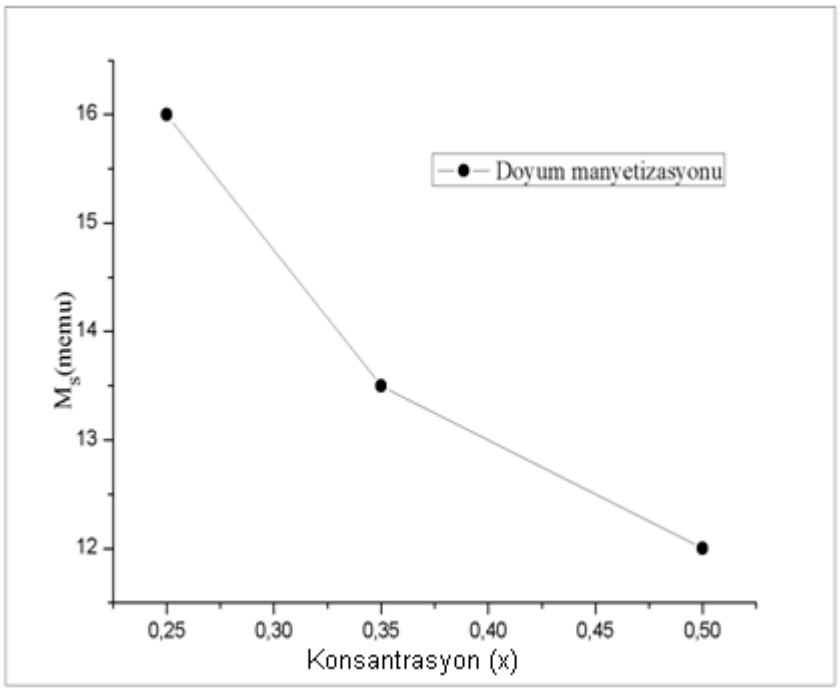


Şekil 4.25. A1, B1, C1 örneklerine ait histeresiz eğrileri.

x=0.25, 0.35 ve 0.50 katkı miktarları için gözlenen kalıcı miknatıslanma değerleri sırasıyla 0.9 memu, 1.8 memu ve 2.7 memu olarak gözlenmiştir (şekil 4.26). Bulunan bu değerle yukarıda öngörülen M-T ve M-H mekanizması uyum içerisinde olup, katkı miktarının artmasıyla histeresin eğrilerindeki alan açılması malzemenin yumuşaktan sert yapıya geçişinin ifadesidir. Ayrıca x=0.25, 0.35 ve 0.50 katkı miktarları için manyetizasyonun doyum değerleri ise sırasıyla 16 memu, 13.5 memu ve 12 memu olarak bulunmuştur (şekil 4.27).



Şekil 4.26. x=0.25,0.35 ve 0.50 katkı miktarları için gözlenen kalıcı miknatıslanma



Şekil 4.27. x=0.25,0.35 ve 0.50 için manyetizasyonun doyum değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

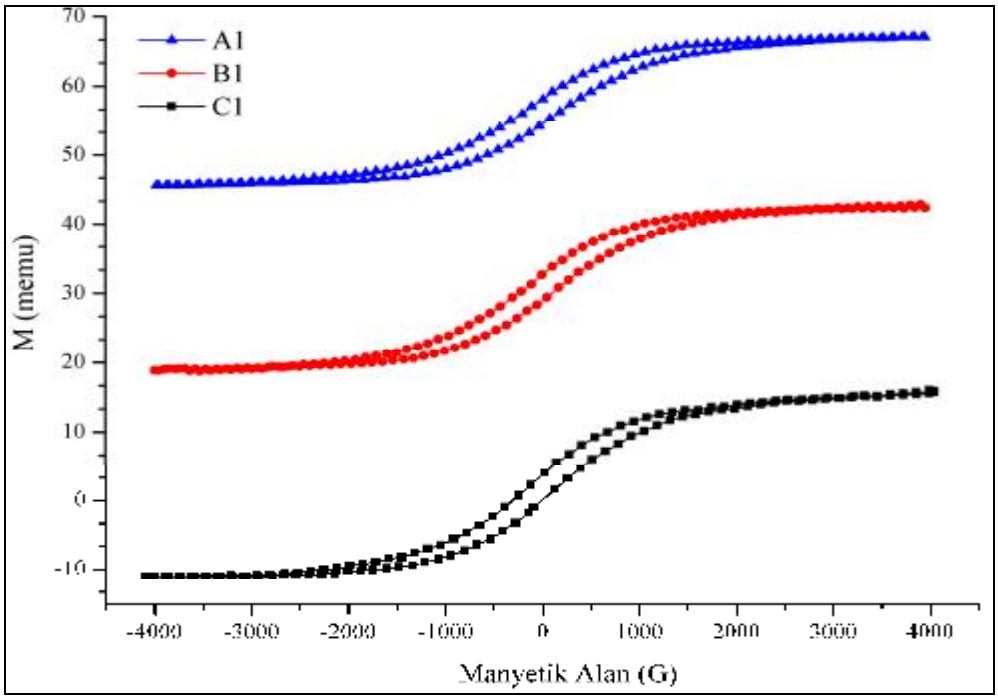
5.1. Sonuçlar

ZnO'ya $0.25 \leq x \leq 0.50$ aralığındaki x değerlerinde yapılan katkılardan sonra elde edilen SEM fotoğraflarındaki en belirgin ortak görünüm parçacık boyutlarındaki homojen olmayan durumların mevcudiyetidir. x değerleri arttırıldıkça değişik morfolojiler gözlenmiş, küresel ve dar aralıklarla yerleşmiş parçacıklar ile yer yer yaklaşık kare görünümlü parçacıklar görülmüştür. Taneciklerin boyutlarının 0.3 - 0.8 µm aralığında değiştiği tespit edilmiştir. SEM fotoğraflarında rastlanan diğer bir hususta farklı boyut ve şekillerdeki bu taneciklerin yine farklı tonlarda olmasıdır. Kimi parçacıklar koyu siyah görünümlü iken bazı bölgelerde açık gri ve beyazımsı renklerdeki parçacıklarda göze çarpmaktadır. Bu durum katkı miktarının artmasıyla dahada çok belirgin hale gelmiştir. SEM fotoğraflarındaki bu görünüm, literatürde de yer alan, ZnO'ya yapılan katkılamalara ait elde edilen tipik bir şekil yapısıdır. Yer yer homojen olmayan durumlar gözlensede Ni^{2+} kristal yapıya çok iyi bir şekilde entegre olmuştur. Bunun en büyük göstergesi taneciklerin sıkı bir formda olması ve aşırı boşluk ve iri taneciklere hiç rastlanılmamış olmasıdır. Ayrıca, EDX spektrumuna bakarak ZnO matrisinde bileşik oluşturmayan Ni^{2+} yüzdesinin çok düşük olduğunu görülmüştür. ZnO'ya Gd katkılanması sonucunda elde edilmiş olan bileşiklerde malzeme içerisinde parçacık büyüklükleri bakımından homojen olmayan bir şekilde parçacıkların dağılımı ve bu parçacıkların bazılarında aşırı büyüklüklere rastlanmıştır. Parçacıklar sıkı-paket formunda yerleşmiş olup yer yer çok küçük boyutlarda parçacıkların olduğu görülmüştür. Katı hal tepkime yöntemi ile üretilmiş olan malzemenin diğer bir üretme tekniği olan solar-jel yöntemi ile üretilmesi durumunda bu oluşumun ortadan kalkabileceği ve parçacık boyutlarının çok daha küçük olabileceği düşünülmüştür.

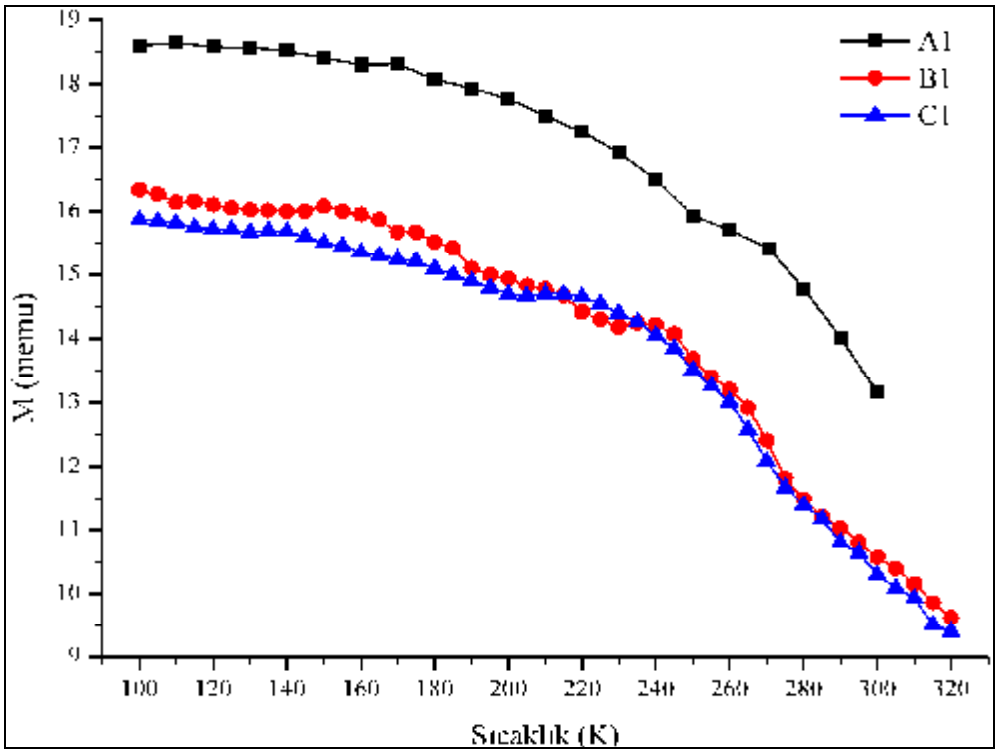
Zn ve Ni'nin değişik kombinasyonlarında hazırlanmış olan $Zn_{1-x}Ni_xO$ bileşiklerinin XRD desenlerinin tümünde tipik olarak Wurtzite-hekzagonal yapı fazının varlığı tespit edilmiştir. Numuneye yapılan Ni katkılama miktarındaki artışa bağlı olarak piklerde çok az da olsa kaymalar ve şiddet değerlerinde değişimler

gözlenmiştir. Piklerin şiddetindeki artma ve azalmaların yapılan katkı miktarlarına bağlı olarak daha önce oluşan bazı fazların bozularak yeni fazlar ortaya çıkışından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bunun yanı sıra, bu durum yapılan Ni^{2+} katkılanmasıyla ve bu katkı miktarındaki artışla örgü parametrelerindeki küçük değişimlerinde oluşmasına neden olduğu düşünülmüştür. Ni^{2+} katkılı örneklerin hepsinde (ZnNi), (ZnO) ve (NiO) oluşumları gözlenmiştir. XRD desenlerinde en belirgin şiddetlerde görülen yaklaşık 20 adet pike ait ortalama yüzdelere bakıldığında en fazla göze çarpan pik (ZnNi)'lere ait olup daha sonra ise Ni miktarının artırılmasıyla birlikte (NiO) ve Zn'deki azalmaya paralel olarakta azalan oranlarda (ZnO) pikleri mevcuttur. Tüm konsantrasyonlar için elde edilen XRD desenlerinden gözlenen (ZnNi) piklerine ait oran %72 olurken, (NiO) %16 ve (ZnO) ise %12 civarında tespit edilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlara bakılarak başlangıçta hedeflenen (ZnNi)O yapısının elde edildiği, numunenin kristal yapısının çok büyük oranda oluştuğu düşünülmüştür.

ZnO'ya yapılan Ni katkısı sonucunda M-T ölçümlerinde beklenenin aksine M değerinde bir azalma olmuştur. Manyetik özellik gösteren Ni atomları ferromanyetik özellik göstermemiş, muhtemelen birbiriyle anti-ferromanyetik etkileşime geçmişlerdir. Katkılanan Ni atomlarının bir kısmı anti-paralel bir düzende yapılanmış katkılanan Ni miktarı arttıkça çift oluşumu da artmış ve bu nedenle de mıknatıslanma değerinde azalma olmuştur. Yine x=0.25, 0.35 ve 0.50 değerleri için oda sıcaklığında ve ±5000 Gauss manyetik alan aralığında yapılan M-H ölçümlerinden elde edilen histeresiz eğrilerinde beklenen tersinirlik gözlenirken malzeme x=0.25 için 16 memu değerinde mıknatıklanmada doyuma ulaşmış olup, x=0.35 ve x=0.50 katkı miktarları için sırasıyla 13 memu ve 12 memu değerlerinde doyuma ulaşmıştır. x=0.25,0.35 ve 0.50 katkı miktarları için gözlenen kalıcı miknatıslanma değerleri sırasıyla 0.9 memu, 1.8 memu ve 2,7 memu olarak gözlenmiştir. Bulunan bu değerler yukarıda öngörülen M-T ve M-H mekanizması ile uyum içerisinde olup, katkı miktarının artmasıyla histeresin eğrilerindeki alan açılmasının malzemenin yumuşaktan sert yapıya geçişinin ifadesidir. Ayrıca x=0.25, 0.35 ve 0.50 katkı miktarları için manyetizasyonun doyum değerleri ise sırasıyla 16 memu, 13.5 memu ve 12 memu olarak bulunmuştur



Şekil 5.1. A1, B1 ve C1 örneklerine ait histeresiz eğrileri.



Şekil 5.2. A1, B1 ve C1 örneklerine ait M-T eğrileri.

5.2. Öneriler

ZnO'ya yapılan Ni ve Gd katkılamaları sonucunda yapılan analizlerden ortaya çıkan en belirgin sonuç Gd katkısının yapıya girememiş olmasının nedenlerinden birisi olarak sinterleme sıcaklığının yeterli/uygun olmayışıdır denilebilir. Gd katkılaması sonucunda sistemde her ne kadar ZnO ile bileşik yapamamış durum mevcut olsa da sinterleme sıcaklığında daha uygun bir sıcaklık değerlerine ulaşılarak yapılacak bir sinterleme işlemi ile malzemede kristal yapı elde edilmesi mümkündür.

Bunun yanı sıra yapılan M-T ölçümleri için değişik sabit manyetik alanlar ile yeni sonuçların elde edilmesi de mümkündür. Ve ayrıca histeresiz eğrileri ölçümlerinin oda sıcaklığı yerine daha düşük sıcaklıklarda ve farklı sıcaklık değerlerinde yapılması durumunda daha yeni ve farklı sonuçların elde edilmesi ile daha iyi yorumlara ulaşılabilmesi mümkün olacaktır.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda ZnO bileşiklerine Ni katkılanan numuneler ince film formunda numunelerin hazırlanarak bulk numunelerin sonuçları ile karşılaştırılmaları mümkün olacaktır. Çalışma teknolojik açıdan büyük önem taşımakta olan bir bileşiğin analizini içerdiği için malzeme üretiminde yapılacak her türlü değişiklik ve analizlerdeki çeşitlilik teknoloji açısından ışık tutucu olacaktır.

KAYNAKLAR

ANDO,K., 2003. Magneto-optical Study of ZnO Based Diluted Magnetic Emiconductors. National Institue of Advanced Industrial Science and Technolgy

ANDO,K., 2001. Appl.Phys.lett., 78, 2700

ATALAY,S., 2006. Magnetic Entropy- Change in $La_{0.67-x}Bi_xCa_{0.33}MnO_3$. J. Magnetism and magnetic materials, 305, 452-456.

BESLER, B., 2007. Elektrokimyasal Büyütme İle Üretilen ZnO'nun Katodik Potansiyel Değişimine Bağlı Olarak Kristalografik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Y.Lisans Tezi.

DIETL,T., 2000. Science., 287, 1019

DIETRICH,M.,1998. Electric Field Gradient in Wurtzite-Type Semiconductors.Phy. Stat. Sol.(b) 207, 13

DORNOLES,L.S., 2007. Magnetic and Structural Properties of Co-doped ZnO Thin Films. Journal of Magnetism and magnetic materials, 310, 2087-2088

EREN,O., 2006. Aliminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri. Anadolu Ünv. Fen Bil. Enst. Y.Lisans Tezi

FUKUMURA,T.,2001. Appl.Phys.lett., 78, 958

GOPAL,P.,2005 Polarization, Piezoelectric Constants And Elastic Constants Of ZnO,MgO and CdO. Cond-Mat.Matrl-Science

GÜNDÜZ,E.,1999.Modern Fiziğe Giriş. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:1,İzmir

HAN,S.J.,2004. Magnetic Properties Of $Zn_{1-x}Co_xO$.J Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276, 2008-2009

_____,2003. Magnetism in Mn-doped ZnO Bulk Samples Prepared By Solid State Reaction. Applied Physics Letters,83, (5) , 920-922

HUANG,G.J.,2007. Synthesis, Structure And Room- Temperature Ferromagnetism Of Ni-Doped Zno Nanoparticles. Journal Of Mater Science, 42, 6464-6468.

ISCHENKO,V., 2005. Zinc Oxide Nanoparticles With Defects. Adv. Funct. Matter, 15, 1945-1954.

JUNG,S.W.,2002. Appl.Phys.Lett., 80, 4561

KAZMERSKI,L.L.,1980 Polycrystaline and Amorphous Thin Filmand Devices, Academic Press

KILIÇ,B.,2006. Çinko Oksit Yarı İletkenin Kusur Karakterizasyonunda DLTS Tekniği. Atatürk Ünv. Fen Bil. Enst. Y.Lisans Tezi

KIM, J.H.,2003. Magnetoresistance And Magnetic Behaviors Of The Oxide-Diluted Magnetic Semiconductors $Zn_{1-X}Co_xO$ Thin Films. Journal of the Korean Physical Society, 42, 258-262.

KIM,Y.I., 2007. Evolutionof Local Structures İn Polycrystaline $Zn_{1-x}Mg_xO$ Studied By Raman Spectroscopy And Synchotron X-Ray Pair-Distribution-Function Analysis. Physical Rewiew B,76, 115204

KITTEL, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Güven yayınevi, İstanbul, 434s.

KORCAK, S., 2007. $Al_xGa_{1-x}As$ ve In_xGa_{1-x} N Tabakalı Yarıiletken Yapıların Optik Ve Yapısal Özelliklerinin Tayini. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi

KULATOV,E.,2004. Stability Of Magnetic Phases İn $Zn_{1-x}M_xTe$ and $Zn_{1-x}M_xO$ (M=V, Cr, Mn, Fe, Co) Studied By First-Principles And Optical Properties of $Zn_{0.75}Cr_{0.25}Te$. Journal Of Magnetism And Magnetic Materials,310,2008-2009

Lİ,J.H.,2006. J. Magn.Magn.Mater., 302, 118

LIAO, S.Z.,2009. The Atomic Parameter Model For Fifth And Sixth Transition Metal Quasicrystal Alloy (M_c=0,5). Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astrnomy., 52, (10), 1593-1600.

LIU, X. J., 2009. Intrinsic And Extrinsic Origins Of Room Temperature Ferromagnetism in Ni-Doped ZnO Films. J.Phys.D: Appl.Phys. 42, 3, 5004

LOOK,D.C.,1999. Productingand Annealingof Electron İrradiation Damage in ZnO. Appl.Phy.Lett., 75, 811-813

_____,2001. Recentadvanced in ZnO Materials And Devices. Materials Science and Enginering, 80, 383-387

MAO, X.,2008. Ferromanetism of Ni Cluster in Ni-Doped ZnO by Solid State Reaction. Journal Of Magnetism And Magnetic Materials, 320, 1102-1105.

NAEEM, M., 2006. Effect Of Reducting Atmosphere On The Magnetism Of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0< x< 0.10$) Nanoparticles. Nanotecnology, 17, 2675-2680.

NEY, A.,2007. Origin of Long Range Magnetic Order Of Gd:ZnO Proped by XMCD at Gd L-edges and Zn K-edge.

NORTON, D.P.,2003. Ferromagnetism in Cobalt-implanted ZnO. Applied Physics Letter, 83, (26), 5488-5492.

ONODERA,A., Novel Ferroelectricity in Polar Semiconducter ZnO by Li-Substitution.

ÖZGÜR,Ü.,2005. Comprehensive Review Of Znomaterials And Devices. Journal Of Applied Physics, 98, 2-103

ÖZTÜRK, K., 2006. Gadolinyum Ve İterbiyum Difüzyonunun YBa2Cu3O7-x Bileşiğinin Yapısal Ve Süperiletkenlik Özelliklerine Etkisi. Karadeniz Teknik Ünv. Fen Bilimleri Enst. Doktora Tezi.

PATTERSON, C. H., 2006. Magnetic Defect Promote Ferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$.,Condensed Matter, 1, 1-9

PEARTON S.J., 2006. Ferromagnetism in Transition- Metal Doped ZnO. Journal of Electronic Materials, 36, (4), 462-471.

PENG, L., 2007. Room Temperature Ferromagnetism in Co- doped ZnO Bulks. Journal of Electronic Science and Technology of China, 5, (4), 293-296.

POUL, L., 2001. Metastable Solid Solutions İn The System ZnO-CoO. Synthesis by Hydrolysis in polyol Medium And Study of The Morfological Characteristics. Solid State Science, 3, 31-42.

QIU, D.J., 2004. Anneling Effects On The Microstructure And Photoluminescence Properties of Ni-doped ZnO Films. Applied Surfaced Science , 222, 263-268.

SARIKAYA,Y., 1997. Fizikokimya. Gazi Kitapevi, Ankara, 1151s.

SATO,K.,2001.Jpn.J.Appl.Phys., 39, 555

SHARMA , P.K., 2009. Effect Of Nickel Doping Concentration On Structural And Magnetic Properties Of Ultrafine Diluted Magnetic Semicunductor ZnO Nanoparticles. Journal of magnetism and magnetic materials, 321, 3457-3461.

SHARMA,V.K.,2006. Structuraland Magnetic Studies of Mn-doped ZnO. Cryst.Res. Technol.,42,(1),34-38

SINGH, S., 2009. Electrical Transport And Optical Studies Of Transition Metal İon Doped ZnO And Synthesis Of ZnO Based Nanostructures By Chemical Route Thermal Evaporations And Pulsed Laser Deposition. Departmen of Physics Indian Institue of Technology Madras, Doctor of Philosophy.

SÜTLÜ, A. 2008. BeO'nun Çinko Sülfür ve Wurtzite Fazlarının Yapısal, Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Y. Lisans Tezi.

TEZCAN, R., 2007. Metaller Kimyası. Nobel Yayınları, Ankara,288s.

TOPLAN, H.Ö.,1998. Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltajlı Varistörlerin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin incelenmesi. SAÜ Fen Bilimleri Doktora Tezi.

TUNCEL,B.K.,2007. Çinko Oksitin Mikro Yapısal Özelliklerine Nikel Oksitin Etkisi. Sakarya Ünv. Fen Bil. Enst. Y.Lisans Tezi

UEDA,K.,2001. Appl.Phys.lett., 79, 988

XING, G. Z.,2008. Comparetive Study of Room-Temperature Ferromagnetism in Cu-doped ZnO Nanowire Enhanced by Structural Inhomoeneity. Adv. Mater., 20, 3521-3527.

YANG, J.,2008. Microstructures and Mechanical Properties of The $Mg_{-4.5}Zn_{-}xGd$ (x=0,2,3 and5) Alloys. Journal of Alloys and Compounds, 459, 274-280.

YIN,Z., 2005. Structural, Magnetic Properties and Photoemission Study of Ni-doped ZnO. Solid State Communications, 135, 430-433.

ZHANG,S.B.,2001. Intrinsic N-type Versus p-type Doping Asymmetry and The Deffect Physical of ZnO. Physical Review B, 63, 075205

ZHANG, X. L.,2007. Synthesis and Magnetic Properties of One-dimensional Zinc Oxide Solid Solution.J. Phys. Chem. A, 111, 4195-4198.

ZHOU,S., 2008. Stracturaland Magnetic Properties of Tb Implanted ZnO Single Crystals. Nuclear Instrumentand Methods in Physics Research B,266,589-593

ÖZGEÇMİŞ

21/10/1973 yılında Adana ilinin Kozan ilçesine bağlı Gazi Köy'ünde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimimi Ceyhan'ın çeşitli okullarında tamamladı. 1991 yılında başladığı 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nden 1995 yılında mezun oldu ve aynı yıl yine 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı ve 1998 yılında tamamladı. Aynı yıl Aksaray ilinde sınıf öğretmeni olarak göreve başladı. 2000 yılında Adana iline atandı. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Doktora eğitimine başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır. Halen Milli Eğitim bakanlığı Adana Bilim ve Sanat Merkezinde Fizik/Fen Bilgisi öğretmeni olarak çalışmaktadır.