

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Geliş/Received</u> <u>Kabul/Accepted</u>	<u>Doi</u>	

Sol-gel metodu ile hazırlanmış nikel katkılı ZnO nanotozların manyetik özelliklerinin incelenmesi

Nurcan Doğan^{*1}, Ayhan Bingolbalı²

ÖZ

Bu çalışmada, Nikel katkılı $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ nano tozları sol-jel sentez metodu kullanılarak hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Nikel katkılı ZnO nanotozlarının kristal yapıları X-Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) teknikleriyle incelenmiş olup, katkılanmış ZnO nano parçacıkların ikincil NiO pikiyle birlikte altıgen wurtzite yapıda olduğu görülmüştür. Elde edilen örneklerin manyetik özellikleri, Fiziksel Özellikleri Ölçme Sistemi (PPMS) aracılığıyla belirlenmiştir. ZnNiO nanotozlarının sabit bir manyetik alan altında (FC) ve herhangi bir manyetik alan olmaksızın soğutma (ZFC) ölçümleri yapılarak mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Bu çalışmada, farklı ön ısıtma süresinin manyetizasyonda meydana getireceği değişim oda sıcaklığında incelenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda manyetik alana (H) bağlı olarak mıknatıslanmadaki (M) değişim ölçümleri yapılmıştır. Oda sıcaklığındaki PPMS sonuçlarından, örneklerin ferromanyetik davranış sergiledikleri görülmüştür. Ayrıca Elektron Spin Rezonans (ESR) ya da diğer bir deyişle Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) tekniği kullanılarak oda sıcaklığında $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ nano tozlarının manyetik davranışları hakkında ilave sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO nanotozlar, manyetizasyon, medikal görüntüleme

investigation of magnetic properties of nickel doped ZnO nanoparticles via sol-gel method

ABSTRACT

In this study, Ni-doped ZnO nano powders were synthesized by the sol-gel technique. Crystallite structure of the Ni-doped ZnO nanopowders was investigated by employing of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) technique. The measurements obtained from XRD and SEM show that the Ni-doped ZnO has wurtzite structures with NiO secondary phases. Physical properties measurement system (PPMS) was used to investigate magnetic properties of the $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ nanoparticles. The variation of magnetization due to the effect of temperature for all samples was investigated by the zero field cooling (ZFC) and the field cooling (FC). In this study, the change in the magnetization due to the different pre-heated time was investigated at room temperature. The magnetization (M) versus applied field (H) study was performed at different temperatures. The outcomes of the PPMS measurements indicated that the Ni-doped ZnO samples showed ferromagnetic behaviour at room temperature. Electron Spin Resonance (ESR)

* Corresponding Author: Nurcan Doğan

¹ Affiliation, e-mail: Gebze Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü

or known as Electron Paramagnetic Resonance (EPR) technique was also used to obtain the additional results about the magnetic behaviour of the $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ nano samples at room temperature.

Keywords: ZnO nanopowder, magnetization, medical imaging

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

ZnO periyodik tablonun II-VI grubunda bulunan Zn ve O elementlerinin birleşmesiyle oluşmuş bir yarıiletken malzemedir. ZnO, wurzite, kayatuzu (NaCl) kristal yapılarında bulunmaktadır. Doğada ise genellikle altıgen wurzite yapıda bulunmaktadır. Nano yapıları çinko oksit malzemeleri elektronik, fotonik, optik ve spintronik alanlarındaki üstün verimlerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedirler. Manyetik özellikli geçiş metal (TM) iyonları düşük oranlarda bile ZnO yapısına katıldığında, yapı seyreltik manyetik yarı iletken (DMS) hale gelmektedir. Bu nedenle ZnO birçok grup tarafından çalışılmaktadır. Z.F. Wu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Krom geçiş metalinin ZnO'nun yapısal ve manyetik özelliği üzerindeki etkisi [1] incelenirken, R. Krithiga ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Li, Na ve K alkali metalleri ZnO katkı olarak manyetik davranışındaki değişim incelenmiştir [2]. M. L. Dinesha ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada katkısız ZnO sisteminin oda sıcaklığında paramanyetik olduğu, demir katkılı $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.00, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) örneklerin ise oda sıcaklığında ferromanyetik olduğu görülmüştür [3]. Saleh ve arkadaşları, Fe katkılanmış nanokristal ZnO parçacıklarında oda sıcaklığındaki ferromanyetizmanın kaynağının ferromanyetik ikincil faz olan $\gamma-Fe_2O_3$ kaynaklı olduğunu iddia etmişlerdir [4]. Tüm bu çalışmaların çoğunda ferromanyetizmanın sebebi olarak ya oksijen boşlukları ya da safsızlıklar olduğu belirtilse de, oda sıcaklığında meydana gelen ferromanyetizmanın asıl sebebinin ne olduğu tam olarak açıklanamamıştır. K. Xu'nun yaptığı çalışmada ise %3 Nikel katkılı ZnO yapıda oda sıcaklığındaki ferromanyetizmanın sebebi oksijen boşluklarına ilaveten katkı iyonları arasındaki etkileşim olduğu iddia etmiştir [5].

Katkılı veya katkısız ZnO yapıları magnetron püskürtme metodu, kimyasal buharlaştırma, sol-jel, hidrotermal reaksiyon metodu, termal buharlaştırma metodu gibi metotlar kullanılarak

üretilmektedir. Sol-jel metodu ucuz, düşük maliyetli, basit daha iyi homojenlik sağlama ve oda sıcaklığında sürekli bir sürece sahip olması gibi avantajlara sahip olduğundan tercih edilmiştir.

Zorlayıcı manyetik alan H_c ferromanyetik bir maddenin manyetizasyonun bozularak, manyetik olmayan hale gelmesi için gösterdiği direncin ölçüsüdür. Ayrıca zorlayıcı alanın büyüklüğü malzemenin manyetik olarak sert ya da yumuşak materyalliği hakkında bilgi verir. Yüksek zorlayıcı alana sahip ferromanyetik malzemeler sert materyaller olarak adlandırılır ve bu maddeler kalıcı mıknatısların yapımında kullanılır. Düşük zorlayıcı alana sahip malzemeler ferromanyetik ise yumuşak materyaller olarak adlandırılır ve trafo, bobin, mikrodalga cihazlar, manyetik koruyucuların yapımında kullanılır. Yüksek zorlayıcı alan ve manyetizmanın kaynağının kristal yapıdaki oksijen boşlukları ve çinko kusurlarından kaynaklandığı düşünülmektedir [6]. Kristal yapıdaki oksijen ve/veya çinko kusur ve boşluklarının artması ferromanyetizmanın azalmasına sebep olduğu görülmüştür.

Sunulan çalışmanın amaçlarını şöyle sıralayabiliriz: i) Ni katkılı $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ ($ZnNiO$) sisteminin yapısını belirlemek, ii) ön ısıtma işlem süresinin örnek sisteminin manyetizasyonunda meydana getireceği değişimi görmek, iii) farklı ön ısıtma işlem süresine maruz kalmış örneklerden yüksek manyetizasyon gösteren örneğin farklı sıcaklıklardaki manyetik davranışını belirlemek, iv) ön ısıtma işlem süresinin zorlayıcı manyetik alan üzerindeki etkisini incelemektir. Önceki çalışmamızda en düşük Nikel katkılı örneklerimizin kritik zorlayıcı manyetik alan H_c değerinin en yüksek olduğunu tespit edilmiştir [7]. O çalışmada farklı oranlarda Ni katılmış $ZnNiO$ analiz edilmiştir [7]. Bu çalışmada ise ilk kez $x = 0.05$ Ni katkılı oran ($Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$) ile birlikte farklı ön ısıtma işlem süresinin kristal yapıda meydana getireceği değişimi, dolayısıyla manyetizasyondaki değişimin belirlenmesi amaçlanmıştır. Başka bir ifadeyle, bu çalışmada ön ısıtma işlem süresinin en yüksek zorlayıcı manyetik alana sahip $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneğinin manyetik, yapısal özellikleri üzerinde nasıl bir etkisi olacağı

incelendi. Bildiğimiz kadarıyla literatürde $x = 0.05$ Ni katkılı oranın zorlayıcı manyetik alan şiddeti üzerinde ön ısıl işlem süresinin etkisi ilk kez bu çalışmada incelenmiştir. Ayrıca yapı ve manyetik analizlerden elde edilen bilgiler ışığında üretilen manyetik nanotozların medikal görüntüleme kullanılımasının uygun olup olmadığı tartışılmıştır.

2. DENEYSEL METOD (EXPERIMENTAL METHOD)

ZnNiO sistemi, sol-jel metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Öncü malzeme olarak çinko asetat dihidrat (Fluka) ve nikel asetat tetrahidrat (Aldrich), çözücü olarak ise metanol ve asetil aseton kullanılmıştır. Öncü malzemeler, çözücüler ve trietanolamin uygun miktarlarda tartıldıktan sonra, oda sıcaklığında 8 saat boyunca şeffaf bir çözelti elde edilinceye kadar bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözeltinin pH değeri ORION pH metre ile ölçülmüştür. Hazırlanan ZnNiO toz çözeltisi manyetik karıştırıcı yardımıyla çözücülerden ayrıldı. Bir kısmı hava ortamında 200 °C sıcaklıkta 5 dakika boyunca ön ısıtma işlemine tabii tutulan tozlar havanda öğütüldükten sonra hava ortamında 600 °C sıcaklıkta 15 dakika tavlama işlemine tabii tutuldu. Diğer ön ısıtma işleminin yapısal ve manyetik davranış üzerindeki etkisini incelemek üzere çözücülerden ayrılan nanotozlar çalışmanın bu aşamasında 30 dakika boyunca 200 °C sıcaklıkta ön ısıl işlemine tabii tutulduktan sonra bu örneklerde havanda öğütüldükten sonra hava ortamında 600 °C sıcaklıkta 15 dakika tavlama işlemine tabii tutuldu.

Nano tozların kristal yapılarını belirlemek üzere Rigaku marka X-Işını kırınım ölçerini 40 kV ve 40mA çalışan $\text{CuK}\alpha$ (1.54 Å) bandı kullanılarak 20°-75° aralığında tarama yapılmıştır. Manyetik ölçümler ise Quantum Design marka Model 6000 cihazının Fiziksel Özellikleri Ölçme Sistemi (PPMS) kullanılarak farklı sıcaklıklarda doyum manyetizasyonu (M_s), kalıcı manyetizasyon (M_r), zorlayıcı manyetik alan (H_c) gibi manyetik parametreler belirlenmiştir. PPMS sistemi kullanılarak, üretilen örnekler herhangi bir manyetik alan uygulanmaksızın soğutulmuş ve sıcaklığa bağlı manyetik davranışı (ZFC) ve sabit bir manyetik alan uygulanarak çok az yönlendirilen nano tozların manyetik davranışının (FC) sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Elde edilen nano tozların medikal uygulamadaki kullanıma

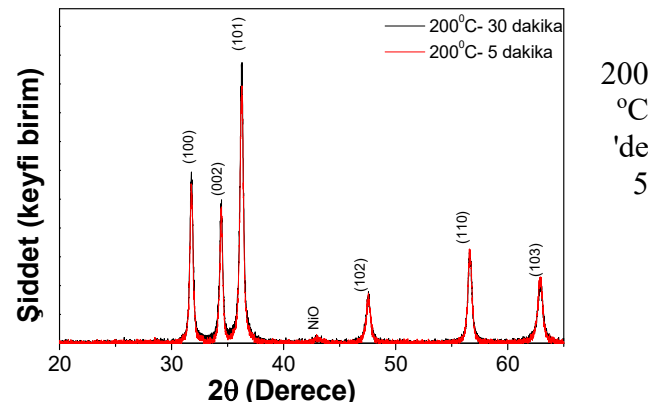
uygunluğu inceleneceğinden oda sıcaklığındaki manyetizasyon davranışı hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek için Bruker EMX marka cihazın 9.480 GHz frekansta çalışan X-bant spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında ESR (veya EPR) ölçümleri yapılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

600 °C tavlanan ZnNiO nanotozlarına ait X-ışını kırınımı Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1' de görüldüğü üzere, nanotozlar altıgen wurtzite kristal yapısına sahip olup Kun Xu ve ekibinin 2016 yılındaki çalışmasıyla benzer sonuçlar içermektedir [5]. Ön ısıl işlem süresinin uzun ya da kısa zamanlı olmasının kristalleşme üzerinde ciddi bir değişim etkisi olmadığı görülmüştür.

En yüksek şiddetli, (101) düzlemine ait olan pik şiddetinin yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM) belirlendikten sonra Debye-Scherrer formülü kullanılarak ZnNiO nano tozunun kristal büyüklüğü belirlenmiştir. Debye-Scherrer formülü;

$D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$ olup, D parçacık boyutu, λ kullanılan X-ışınının $\text{Cu-K}\alpha$ yayılımının dalga boyu olup değeri 1.54 Å, β Kırınım pikinin şiddetinin yarı yükseklikteki genişliği (FWHM) ve θ ise Bragg kırınım açısıdır [8].



Şekil 1. $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ örneklerinin X-Işınları kırınım deseni (X-ray diffraction of the $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ patterns).

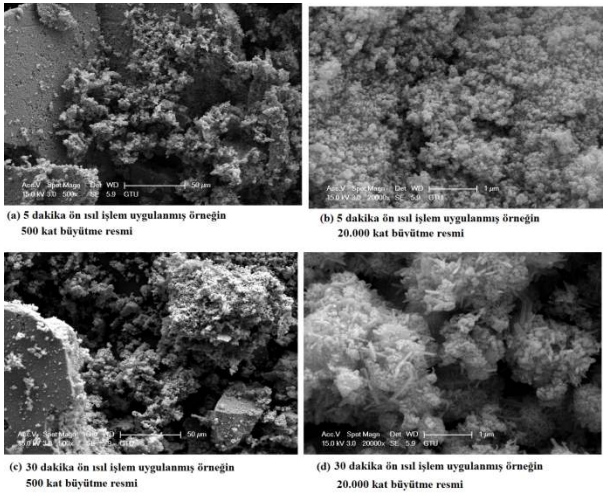
dakika ön ısıl işleme tabii tutulan nanotozların kristal boyutu 24.290 nm, ve 200 °C 'de 30 dakika ön ısıl işleme tabii tutulan örnekler için 24.504 nm olarak belirlenmiştir. Ön ısıl işlem süresinin kristal boyutu (D) üzerinde ciddi bir değişime sebep olmadığı açıktır.

NiO in ikincil fazı, ön ısıl süresi arttıkça az miktarda da olsa bir artma göstermiştir. Pik şiddetlerinde bir değişim söz konusu iken pik yerlerinde herhangi bir kayma olmamıştır. Bu

nedenle ön ısıl işlem süresini örgü parametrelerinde bir değişim meydana getirmemesi beklenmekteydi. XRD dataları kullanılarak hesaplanan örgü parametreleri;

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

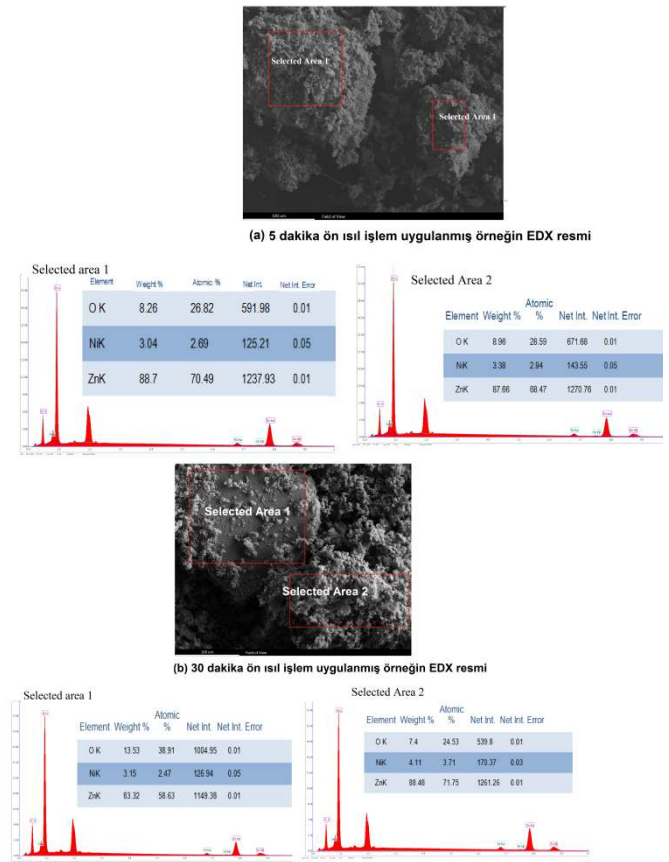
yardımıyla $a=3.247\text{\AA}$ ve $c=5.203\text{\AA}$ olarak hesaplanmıştır. Altıgen sistemin birim hücresinin hacmi ise; $V=0.866 \times a^2 \times c$ denklemi yardımıyla 47.504\AA^3 olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda ön ısıl işlem süresinin örgü parametreleri üzerinde ciddi bir değişim yapmadığı görülmüştür.



Şekil 2. $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneklerinin SEM görüntüleri (SEM images of the $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ patterns).

$Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ nano parçacıklarının büyüklük ve şekilleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Parçacıkların şekli ön ısıl işlem süresi değişikçe değiştiği görülmektedir. 5 dakika ön ısıl işleme uygulanmış örnekteki nanoparçacıklar küresel biçimde yığınlar halinde iken, 30 dakika ön ısıl işlem uygulanmış örnekte ise küresel nanoparçacıklara ilave olarak çubuk şeklinde nanoparçacıklar görülmektedir (Şekil 2). Örneklerin elemental analizi enerji dağılımlı X-ışını spektrometresiyle (EDX) ile belirlenmiştir (Şekil 3).

EDX sonuçlarında $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ sisteminin herhangi bir safsızlık olmaksızın yalnızca, çinko, nikel ve oksijen içerdiği net biçimde görülmektedir. Zn/Ni atom oranı ön ısıl işlem süresine bağlı olarak değişmektedir. Hedeflenen $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ sisteminde Zn/Ni atom oranı 19 olması beklenirken, her iki ön ısıl işlemi için farklı oranlar elde edilmiştir. Bu farklılığın, muhtemelen, nikelin ve çinkonun farklı atomik yarıçaplarına (1.62\AA ve 1.53\AA , sırasıyla) sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Tablo1). Seçilen bölgelerdeki toplam oksijenin atom oranı, ön ısıl işlem süresi uzadıkça azaldığı ($23.29'$ dan $19.34'$ e indiği), diğer bir değişle yapıya daha az oksijenin girdiği görülmektedir (Tablo 1).

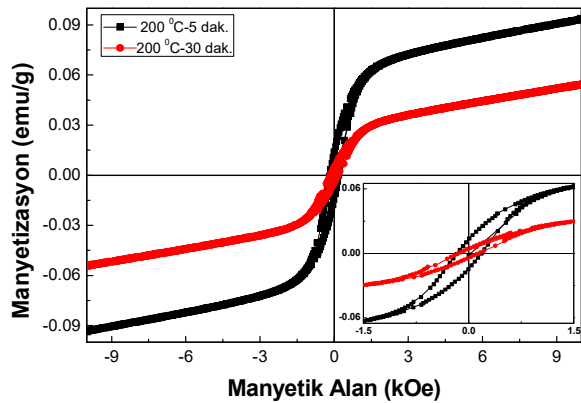


Şekil 3. $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneklerinin EDX spektrumu (EDX spectrums of the $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ patterns).

Tablo 1. Farklı ön ısıl sürelerde hazırlanmış örneklerin Zn/Ni atom oranlarının değişimi ve oksijenin atom oranı (Changing Zn/Ni atom ratio respect to the period of the pre heated values and atom ratio of oxygen).

Ön ısıl süresi (dak)	Seçilen 1. bölge için Zn/Ni oranı	Seçilen 2. bölge için Zn/Ni oranı	Seçilen 1. bölge için oksijen atom oranı	Seçilen 2. bölge için oksijen atom oranı
5	70.49/2.69	68.47/2.94	26.82	28.59
30	58.63/2.47	71.75/3.71	38.91	24.53

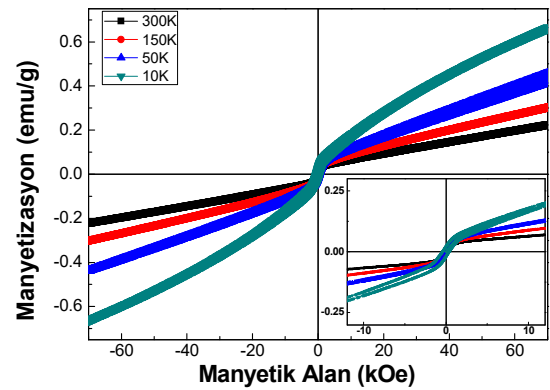
Ön ısıl işlem süresinin Nikel katkılı ZnO yapısının manyetik davranış üzerindeki etkisini anlamak için örneklerin oda sıcaklığında manyetik davranışı incelendi.



Şekil 4. Farklı ön ısıl sürelerine tabi tutularak hazırlanan $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneklerinin oda sıcaklığındaki MH eğrileri. İçteki grafikte ± 1 kOe manyetik alanda, histerizis eğrileri daha açık görülmektedir (M–H curves for the $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ samples that were prepared under different pre-heated period at room temperature. The hysteresis curves in the inner graph are seen more clearly at ± 1 kOe magnetic field).

Manyetik nanoparçacıkların manyetik davranışları parçacık boyutu, hazırlama metoduna bağlı olarak değişmektedir. Literatürde bulk NiO maddesinin antiferromanyetik olduğu bilinmekle birlikte daha küçük boyuttaki NiO parçacıklarının

ferromanyetik olduğuna dair çalışmalarda bulunmaktadır. Örneğin, Srinivasan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bulk yapıdaki NiO Neel sıcaklığının (523 K) altında manyetik olarak antiferromanyetik olduğu belirtilirken [9], Ponnusamy ve ekibinin katkısız NiO ve Fe katkılı NiO üzerine yaptığı çalışmada katkısız NiO'nun zayıfta olsa bir ferromanyetizmaya (10 nolu referansdaki Şekil 10'a bakınız) sahip olduğu ve ferromanyetizmanın demir oranı arttıkça, arttığı tespit edilmiştir [10]. M. Tadic ve arkadaşlarının da yapmış olduğu çalışmada belirttiği üzere NiO manyetik özellikleri: parçacıkların boyutuna, kristal yapısına ve morfolojisine bağlı olarak son derece hassastır [11]. Aynı çalışmanın 53, 54, 55 nolu referanslarında da NiO parçacıklarının boyuta bağlı olarak ferromanyetik davrandığı belirtilmiştir. Gao ve ekibinin yaptığı çalışmada ise sol-gel metodu kullanılarak üretilen NiO nano tüp ve nanoparçacıkların ise ferromanyetik davranış sergilediği belirlenmiştir [12].



Şekil 5. 5 dakika boyunca ön ısıl işlemine maruz kalan $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneğinin farklı sıcaklıklardaki MH eğrileri. İçteki grafikte ± 1 kOe manyetik alanda, histerizis eğrileri daha açık görülmektedir (M–H curves for the $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ samples that was prepared under 5 minutes pre-heated period. The hysteresis curves in the inner graph are seen more clearly at ± 1 kOe magnetic field).

Oda sıcaklığında uygulanan manyetik alan 9kOe olmasına rağmen örneklerin henüz doyuma ulaşmamış olması ve oda sıcaklığında histerizis eğrisi görülmesi örneklerimizin süper paramanyetik değil, ferromanyetik olduğunu göstermektedir (Şekil 4'te bulunan içteki küçük grafik).

Ön ısıl süresi manyetizasyonun türü üzerinde bir değişime sebep olmamıştır ve farklı ön ısıl sürelerde üretilen örneklerin her ikisi de

ferromanyetik davranış sergilemektedir. Ön ısı süresinin kalıcı manyetizasyon (M_r), doyum manyetizasyonu (M_s), zorlayıcı manyetik alan (H_c), manyetik parametrelerinde oluşturduğu değişim Tablo 2’de görülmektedir. Ön ısı süresi arttıkça manyetizasyon değerlerinde bir azalma olduğu görülmektedir. Manyetik yapıdaki safsızlıklar, oksijen miktarı ve oksijen boşlukları manyetizasyonu etkilemektedir. Daha uzun süre ön ısı işleme maruz kalmış örnek sistemindeki toplam oksijen miktarı (seçilen 1. bölge + seçilen 2. bölge için toplam oksijen (Tablo 2)) daha fazla olmasının manyetizasyondaki bu değişimin sebebi olduğu düşünülmektedir. Örnekler doyuma ulaşmadığından Manyetizasyonun $1/\text{manyetik alan grafiği}$ ($M-(1/H)$) çizilerek doyum manyetizasyonu belirlenmiştir.

Manyetik parçacık görüntüleme (MPI) sisteminde kullanılacak manyetik tozların süperparamanyetik olması ve ayrıca düşük manyetik alanda yüksek manyetizasyon sergilemesi gerekmektedir. Süperparamanyetik malzemeler “S” şeklinde bir eğriye sahip olup herhangi bir kalıcı manyetizasyon ve zorlayıcı manyetik alanları yoktur. Bizim örnek sistemlerimizin doyuma ulaşması amacıyla, kullanılan PPMS cihazının ürettiği en yüksek manyetik alan (70 kOe yani 7 Tesla) uygulanmasına rağmen, örneğimiz doyuma ulaşmamıştır (Şekil 5).

Tablo 2. Farklı ön ısı sürelerinde hazırlanmış örneklerin manyetik parametrelerinin değişimi (Changing the magnetic parameters respect to the period of the pre heated values).

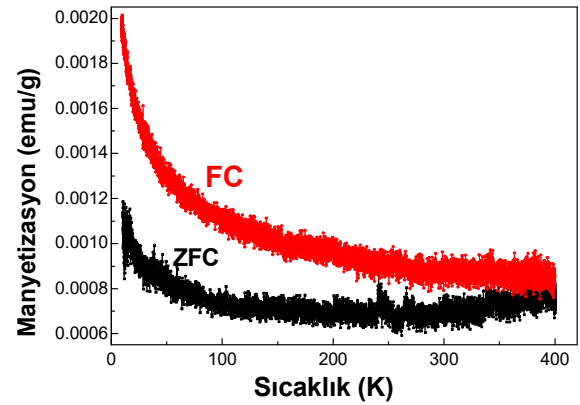
Ön ısı süresi (dak)	Doyum Manyetizasyon, M_s (emu/g)	Kalıcı Manyetizasyon, M_r (emu/g)	Zorlayıcı manyetik alan, H_c (Oe)
5	0.094	0.0135	175
30	0.066	0.0043	144

Ayrıca örneklerimiz hem kalıcı bir mıknatıslanmaya sahip hemde örneklerimizde zorlayıcı alanın varlığı görülmüştür (Tablo 2). Örneklerimizin süperparamanyetik değilde ferromanyetik çıkması, örneklerimizin MPI uygulaması için uygun olmadığı anlaşılmıştır.

5 dakika boyunca ön ısı işleme maruz kalmış örnek düşük manyetik alanda daha yüksek bir

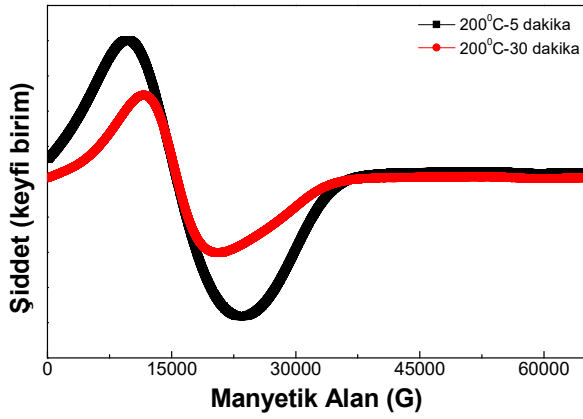
manyetizasyona sahip olduğundan ilgili örneğin manyetik davranışı ayrıntılı biçimde incelenmiştir.

Örneklerimizin manyetik olarak tek bir faza sahip olup olmadığını anlamak için, sıfır manyetik alan altında soğutularak yalnızca sıcaklığa bağlı manyetik davranışı (ZFC) ve sabit bir manyetik alan altında yönlendirilen nanoparçacıkların sıcaklığa bağlı manyetik davranışı (FC) incelenmiştir (Şekil 6). ZFC ve FC eğrilerinin birbirinden ayrılmaya başladığı sıcaklık *tersinmezlik sıcaklığı*, T_{irr} , olarak adlandırılır ve T_{irr} sıcaklığının altında örnek ferromanyetik fazdadır.



Şekil 6. 5 dakika boyunca ön ısı işleme maruz kalan $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneğinin sıcaklığa bağlı manyetizasyonunun değişimi (Changing of temperature dependence to magnetization of the $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ samples that was prepared under 5 minutes pre-heated period).

Örneklerin oda sıcaklığında alınmış ESR spektrumları Şekil 7’de verilmiştir. Farklı ön ısı sürelerinde hazırlanmış her iki örneğe ait ESR spektrumu görülmüştür. Yapıda bir manyetizma söz konusu olup, Ni^{2+} katkılanmış ZnO yapısında oluşan manyetizmanın kaynağının *n-türü* kristal kusurları olduğu öne sürülmüştür [13]. Şekil 7’de görüldüğü üzere, daha kısa ön ısı işleme tabi tutularak hazırlanan örneğin ESR pik şiddeti daha yüksektir. Uzun süreli ön ısı işleme hazırlanan örnekte kristal kusurlarının, oksijen miktarının fazla olması olabilir.



Şekil 7. Farklı ön ısıl sürelerine tabi tutularak hazırlanan $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR eğrileri (ESR curves for the $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ samples that was prepared under different pre-heated period at room temperature).

4. GENEL SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Farklı ön ısıl sürelerinde, sol-jel metodu kullanılarak hazırlanmış $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneklerinin XRD ve SEM sonuçları neticesinde ön ısıl süresi parçacıkların boyutunda ciddi bir değişime neden olmadığı görülmüştür. Düşük ısıl işlem süresine sahip manyetik yapıdaki örnekte, toplam oksijen miktarı daha az olduğundan ferromanyetik manyetik davranış daha belirgin biçimde görülmektedir. Ayrıca ESR pik şiddeti de uzun ısıl işlem süresinin yapıda kusurlar oluşturduğu önerimizi desteklemektedir. Daha önce yapmış olduğumuz çalışmada [7], Nikel katkılanmamış ZnO ve Nikel katkılanmış örneklerimizin XRD dataları kullanılarak hesaplanan parçacık boyutları kıyaslandığında, Nikel katkısı arttıkça parçacık boyutunun azaldığı görülmüştür. Bu çalışmada Nikel katkılı yapıda manyetizman türü olarak ferromanyetizma baskın haldedir. Bunun nedeni Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) teorisine göre yerel olarak spini kutuplanmış elektronlar ve iletim elektronları arasındaki değiş-tokuş etkileşmesi olabilir [14-16]. Bu etkileşim iletim elektronlarının spinlerinin kutuplaşmasına sebep olması sonucunda, spinleri polarize olan iletim elektronları diğer spinleri polarize olmuş Nikel iyonlarının elektronlarıyla bir değiş-tokuş etkileşimi oluşturur. İletim elektronları tüm Nikel iyonlarının birbiriyle temas etmesi için bir ortam görevi görmesi sonucunda hemen hemen tüm Nikel momentleri aynı yönde yönelirler. Böylece

bu örnek sistemlerimizde ferromanyetizma görülmüştür.

Farklı sürelerde ön ısıl işlem uygulanmış örneklerin zorlayıcı alanlarının değeri birbirinden farklı çıkmıştır. Kısa süreli ön ısıl işlemli örneğimiz daha yüksek zorlayıcı alana sahipken, ön ısıl işlem süresinin uzatılması zorlayıcı alanın azalmasına sebep olmuştur. Bunun nedeni olarak ön ısıl işlem süresi arttıkça yapıdaki oksijen miktarının artması, yapıdaki Oksijen ve/veya Çinko kusur ve boşluklarının azalması sebep olduğu düşünülmektedir (Tablo 1). Farklı ön ısıl sürelerine tabi tutularak hazırlanan $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneklerinin oda sıcaklığındaki MH eğrilerine bakıldığında kısa süreli ön ısıl işlem uygulanmış örneklerin daha şiddetli bir MH eğrisine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4). Tüm manyetik sonuçlar göz önüne alındığında örneklerimizin ferromanyetik olduğu dolayısıyla da örneklerimizin MPI'da kullanıma uygun olmadığı görülmüştür.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmada kullanılan örneklerin hazırlanmasında yardımcı olan Bahçeşehir Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Lütfi Arda'ya katkılarından dolayı teşekkür ederiz. Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi BAP-FB A- 2017-3088 Nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] Z. F. Wu, Y. J. Cao, F. Zhang, "Synthesis and magnetic properties of Cr doped ZnO films via radio frequency plasma deposition", *Vacuum*, vol. 90, pp. 6-9, 2013.
- [2] R. Krithiga, S. Sankar, G. Subhashree, "Room temperature diluted magnetism in Li, Na and K co-doped ZnO synthesized by solution combustion method", *Superlattice and Microstructures*, vol. 75, pp. 621-633, 2014.
- [3] M. L. Dinesha, H. S. Jayanna, S. Ashoka, G. T. Chandrappa, "Effect of Fe doping concentration on electrical and magnetic properties of ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 11, pp. 964-969, 2009.
- [4] R. Saleh, S. P. Prakoso, A. Fishli, "The influence of Fe doping on the structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnO

- particles” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, pp. 665-670, 2012.
- [5] K. Xu, C. Liu, R. Chen, X. Fang, X. Wu, J. Liu, “Structural and room temperature ferromagnetic properties of Ni doped ZnO nanoparticles via low-temperature hydrothermal method”, *Physica B*, vol. 502, pp. 155-159, 2016.
- [6] B. Khalil, H. Labrim, O. Mounkachi, B. Belhorma, A. Benyoussef, A. El Kenz, E. Ntsoenzok, "Origin of magnetism from native point defects in ZnO", *Journal Superconductivity and novel Magnetism*, vol. 4(25), pp. 1145–1150, 2012.
- [7] N. Doğan, A. Bingölbali, L. Arda, "Preparation, structure and magnetic characterization of Ni doped ZnO nano-particles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 373, pp. 226-230, 2013.
- [8] B. D. Cullity (1976) “Elements of X-ray Diffraction" Addison-Wesley publishing Co. Inc. Bölüm 14.
- [9] G. Srinivasan, M.S. Seehra, “Magnetic susceptibilities, their temperature variation, and exchange constants of NiO”, *Physica Review B*, vol. 29, 6295-6298, 1984.
- [10] P.M. Ponnusamy, S. Agilan, N. Muthukumarasamy, T.S. Senthil, G. Rajesh, M.R. Venkatraman, Dhayalan Velauthapillai, “Structural, optical and magnetic properties of undoped NiO and Fe-doped NiO nanoparticles synthesized by wet-chemical process”, *Materials Characterization*, doi: 10.1016/j.matchar.2016.02.020, 2016.
- [11] M. Tadic, D. Nikolic, M. Patjan, G. R. Blake, “Magnetic properties of NiO (nickel oxide) nanoparticles: Blocking temperature and Neel temperature”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 647, 1061-1068, 2015.
- [12] H. Gao, D. Gao, J. Zhang, Z. Zhang, G. Yang, Z. Shi, J. Zhang, Z. Zhu, D. Xue, “Synthesis and anomalous magnetic behaviour of NiO nanotubes and nanoparticles”, *Micro Nano Letter*, vol. 7, 5-8, 2012.
- [13] L. Arda, M. Açıkgöz, A. Güngör, “Magnetic and Microstructure Properties of Ni-Doped ZnO Films and Powder by Sol–Gel Process”, *Journal Superconductivity and novel Magnetism*, vol. 25, pp. 2701-2705, 2012.
- [14] M.A. Ruderman, C. Kittel (1954) “Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons”, *Physica Review*, vol. 96, 99–102. 41, 1954.
- [15] T. Kasuya, “A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener’s model”, *Progress Theory Physics* vol. 16, 45–57. 42, 1956.
- [16] K. Yosida, “Magnetic properties of Cu-Mn alloys”, *Physica Review*, vol. 106, 893–898, 1957.