

PAPER DETAILS

TITLE: KOBALT KATKILI ÇINKO OKSIT NANOPARÇACIKLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AUTHORS: Güvenç AKGÜL,Funda AKSOY AKGÜL

PAGES: 105-114

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/664830>



KOBALT KATKILI ÇINKO OKSİT NANOPARÇACIKLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

¹Güvenç AKGÜL, ²Funda AKSOY AKGÜL

¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Bor Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, NİĞDE

²Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, NİĞDE

¹guvencakgul@gmail.com, ²fundaaksoy01@gmail.com

(Geliş/Received: 03.02.2018; Kabul/Accepted in Revised Form: 18.06.2018)

ÖZET: Bu çalışmada, katkısız ve Co (%1, %3 ve %5) katkılı ZnO nanoparçacıkları ucuz ve kolay bir yöntem olan mekanik bilyeli öğütme tekniği ile üretildi. Elde edilen nanoyapılı ürünlerin kristal özelliklerini ve yerel atomik yapılarını belirlemek için X-işını kırınımı ve sinkrotron-temelli X-işını soğurma spektroskopisi ölçümleri kullanıldı. Tüm örnekler için wurtzite yapısı gözlendi. X-işını soğurma spektroskopisi sonuçları, Co^{2+} iyonlarının saptanabilir herhangi bir ikincil faz oluşturmadan ZnO wurtzite örgüsündeki Zn^{2+} bölgelerine başarıyla geçtiğini açıkça gösterdi. Co katkılı ZnO nanoparçacıkların yapışal özelliklerini detaylı şekilde inceleyen bu çalışma, katkılı ZnO'nun hem spintronik hem de diğer nanoteknolojik uygulama alanlarındaki potansiyel kullanımına önemli bir katkı oluşturabilir.

Anahtar Kelimeler: Co katkılı ZnO , X-işını kırınımı, X-işını soğurma spektroskopisi, Wurtzite yapısı

Investigation of the Structural Properties of Cobalt Doped Zinc Oxide Nanoparticles

ABSTRACT: In this study, pure and Co (1%, 3% and 5%) doped ZnO nanoparticles were fabricated through mechanical ball milling technique, which is an inexpensive and easy method. X-ray diffraction and synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy measurements were used to determine the crystalline properties and local atomic structures of the obtained nanostructured products. A wurtzite structure was observed for all the samples. X-ray absorption spectroscopy results clearly indicated that the Co^{2+} ions were successfully substituted into the Zn^{2+} sites of the ZnO wurtzite lattice without forming any detectable secondary phases. The present study, investigating the structural properties of Co doped ZnO nanoparticles in detail, could make a significant contribution to the potential use of doped ZnO in both spintronic and other nanotechnological applications.

Key Words: Co doped ZnO , X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy, Wurtzite structure

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nanoteknoloji biliminin temelini oluşturan ve boyutları 1-100 nanometre (nm) aralığında olan materyallerin üretimi, temel fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve teknolojik uygulamaları son zamanlarda malzeme biliminin en önemli konuları arasında yer almaktadır (Hasan, 2015). Nanoyapılı materyallerin sentezlenebilmesi, yeni fonksiyonel cihazların ve teknolojilerin üretimi ve rasyonel tasarımları konusunda yeni fikirlerin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Nanomateryaller günümüzde çevresel, biyomedikal, tarımsal, gıda güvenliği, enerji dönüşümü ve havacılık uygulamalarında kullanılmaktadır (Boisseau ve Loubaton, 2011; Chattopadhyay ve dig., 2011; Arora ve dig., 2014).

Nanoyapılı materyaller üzerine yapılan yoğun bilimsel çalışmalar, bu tür malzemelerden biri olan nanoparçacıkların çeşitli alanlarda kullanımının önemini de arttırmıştır. Nanoboyutlu materyallerin fiziksel özellikleri, kuantum boyutu etkilerinden ötürü diğer kütlesel malzemelerden oldukça farklıdır. Nanometre ölçekli parçacık büyülüğu sebebiyle kütlesel yapılara kıyasla daha büyük yüzey alanına sahip olan nanoparçacıklar, kendilerine has elektronik, optik, termal ve manyetik özelliklere sahiptirler. Nanoparçacıkların fiziksel özelliklerinin bu denli üstün olmasında, boyutlarının yanı sıra uygun elementlerle kontrollü şekilde katkılabilirlerinin ve bu şekilde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kolayca değiştirilebilmesinin de büyük etkisi vardır (Singhal ve diğ., 2012; Tseng ve diğ., 2012; Lastovina ve diğ., 2016; Franco ve diğ., 2016). Nanometre boyutlu yapıya sahip malzemelerin hazırlanması için yeni yöntemlerin geliştirilmesi, nanoyapı tabanlı yeni nesil cihazların tasarılanması ve üretilmesi için oldukça önemlidir.

Son zamanlarda çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2), bakır oksit (CuO ve Cu_2O) ve kobalt oksit (CoO ve Co_3O_4) gibi nanoyapılı metal oksit yarıiletken materyaller, nanoteknolojik uygulama amaçlı yapılan yoğun araştırmalarda popüler bir konu haline gelmiştir. Nanoyapılı ZnO , yapısında çinko (Zn) ve oksijen (O) atomlarını bulunduran hekzagonal wurtzite kristal yapısına sahip inorganik bir yarıiletken olup, yüksek iletkenliği ve geçirgenliğinden dolayı metal oksit yarıiletken materyaller arasında en çok dikkat çekeni ve yoğun biçimde çalışılanıdır (Pearson, 2003). Doğrudan band yapısına ve yaklaşık 3,3 eV gibi geniş bir yasak band aralığına sahip olan ZnO , geniş serbest-ekziton bağlama enerjisi (60 meV), toksik olmayan yapısı, kimyasal kararlılığı, düşük maliyetli üretimi ve oda sıcaklığındaki karakteristik elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle nanobilimin optoelektronik, güneş pilleri ve spintronik gibi araştırma uygulamaları için oldukça önemli bir materyaldir. ZnO kristal yapısı içerisinde yabancı atomlar uygun yöntemlerle eklendiğinde elektrik, optik ve manyetik özelliklerinde kayda değer iyileşmelerin meydana geldiği gözlenmiştir. Elektron veya desik gibi taşıyıcıların yükünün ve spininin aynı anda kullanımını içeren spintronik çalışmalarında, taşıyıcıların spinlerini kontrol etmek için manyetik olmayan ZnO yarıiletkeninin yapısına geçiş metali elementleri eklenmektedir (Pan, 2008; Coey ve diğ., 2008; Dietl, 2010; Ohno, Singh, 2013). Özellikle Co , Mn , Ni , Ag , Al , Ti gibi geçiş metali elementleri ZnO kristal örgüsüne çok küçük oranlarda dahi edildiğinde, yarıiletken malzemenin elektriksel iletim ve manyetik özelliklerinin kontrollü olarak iyileştirilmesi sağlanabilmektedir (Saleh ve diğ., 2014; Kaur ve diğ., 2014; Fabbriyola ve diğ., 2015).

Katkısız ve katkılı ZnO nanoparçacıkların üretiminde birçok yöntem kullanılır. Mekanik bilyeli öğütme (Elilarassi ve diğ., 2012; Shinde ve diğ., 2014), kimyasal buhar biriktirme (An, 2015), kimyasal püskürtme (Gomez, 2005), atmalı lazer depolama (Villanueva, 2006), saçtırmalı kaplama (Kang, 2005) ve sol-jel (Li, 2012) gibi yöntemler bunlardan bazlıdır. Mekanik bilyeli öğütme yöntemi diğer metotlara kıyasla kolay, zararsız, düşük maliyetli ve katkı oranının kolay ayarlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Co katkılı ZnO nanoparçacıkları ucuz ve kolay bir yöntem olan mekanik bilyeli öğütme tekniği ile üretildi ve elde edilen nanoparçacıkların yapısal özellikleri incelendi. Co^{2+} iyonunun yarıçapı (0,72 Å) diğer geçiş metali elementlerine nazaran Zn^{2+} iyonun yarıçapına (0,74 Å) daha yakın değerde olduğundan, katkılama elementi olarak metalik Co seçildi. Sentezlenen örneklerin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için örneklerin X-işını kırınımı (XRD) analizleri yapıldı. Katkılı örneklerde, Co ve Zn atomları çevresindeki yerleşik yapı ve dağılımları belirlemek için tahribatsız bir yöntem olan sinkrotron-temelli X-işını soğurma spektroskopisi (XAS) yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde, X-işını soğurarak atomdan ayrılan elektron, en yakın komşu atomlardan saçılır ve elektrona eşlik eden giden ve gelen dalga fonksiyonlarının üst üste binmesi sonucunda genişletilmiş X-işını soğurma ince yapı spektroskopisi (EXAFS) sinyalleri oluşur. Kaydedilen EXAFS sinyalleri incelenerek, bir atoma en yakın komşu atomlar arası uzaklık ve ortalama komşu atom sayısı gibi yerel atomik yapı hakkında bilgiler elde edilir. Aynı zamanda amorf yapıların yerleşik atomik yapısı hakkında da doğrudan bilgi elde etmek mümkün olduğundan, bu özellik EXAFS teknığının önemini artırmaktadır.

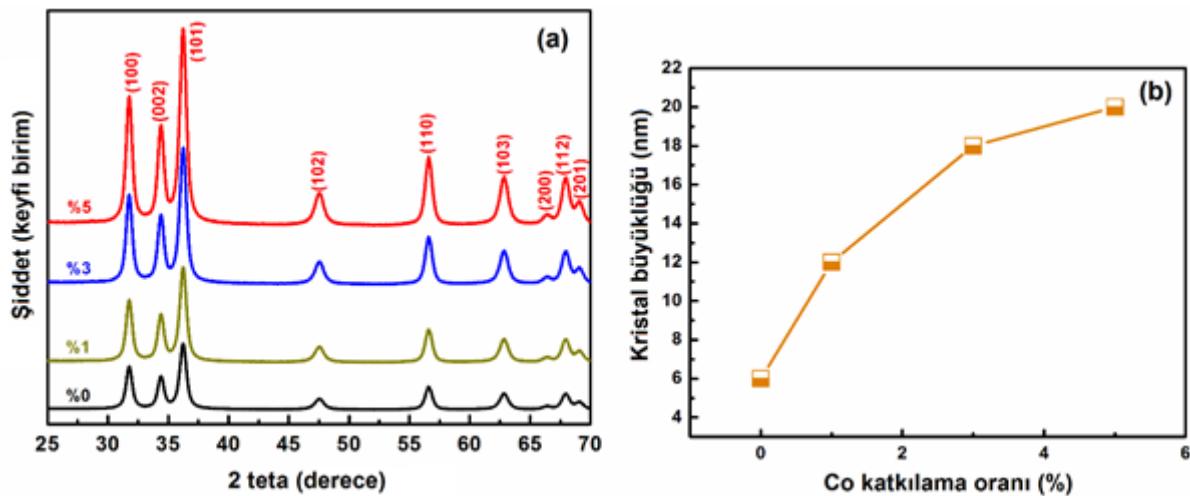
MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Bu çalışma kapsamında sentezlenen %1, %3 ve %5 oranlarında Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının üretimi için mekanik bilyeli öğütme yöntemi kullanıldı. Örneklerin hazırlanmasında çinko oksit kaynağı olarak %99,9 saflıkta ZnO tozu (Sigma-Aldrich), metalik kobalt kaynağı olarak da %99,5 saflıkta Co tozu kullanıldı (Sigma-Aldrich). İlk olarak mekanik bilyeli öğütme tekniğinin parametreleri olan metalik bilye çeşidi, bilye-toz oranı, öğütme hızı ve öğütme zamanı optimize edildi. %1, %3 ve %5 mol katkı oranını sağlayacak şekilde ZnO ve Co tozları uygun miktarlarda tartıldı. Örneklerin hazırlanmasında mekanik bilyeli bir öğütücü (Fritsch Planetary premium line P7) ile 5 mm çapında zirkonya bilyeleri kullanıldı. Örnekler temiz oda şartlarında hazırlandı ve üretim esnasında tüm karışımalar için bilye-toz oranı 10:1 ve öğütme hızı dakikada 500 dönmeye olarak sabit tutuldu. Öğütme işlemi 5 saat boyunca gerçekleştirildi ve bu işlem tamamlandıktan sonra, numunelere atmosferik ortamda 250 °C sıcaklıkta 2 saat süresince tavlama işlemi uygulandı. Son aşamada uygulanan presleme işleminde, farklı sıkıştırma basınçları uygulanan numuneler 10 mm çapında ve 0,5 mm kalınlığında diskler haline getirildi. Presleme işleminden sonra, elde edilen numuneler hemen yapısal karakterizasyon ölçümlerine tabi tutuldu.

Katkısız ve Co katkılı ZnO örneklerin kristal özellikleri, dalgaboyu 1,54059 Å olan CuK α radyasyonu ile desteklenmiş Rigaku Miniflex model XRD sistemi ile incelendi. Üretilen örneklerin yerleşik atomik yapısını belirlemek için sinkrotron-temelli XAS ölçümleri kullanıldı. Ölçümler, Stanford Sinkrotron Işınımı Laboratuvarı'nda (SSRL) bulunan 4-3 numaralı deney istasyonunda yapıldı. Ölçümlere başlamadan önce enerji aralığı 2,4 – 14 keV olan X-ışınının kalibrasyonu yapıldı ve ölçümler oda sıcaklığında, Zn ve Co atomlarının K-ucu için alındı. Deneysel olarak elde edilen XAS verilerinin analizi için IFEFFIT programı kullanıldı (Ravel, 2005).

BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSIONS)

Mekanik bilyeli öğütme yöntemi ile üretilen Co katkılı ZnO nanoyapıların kristal yapısını ve yapı içinde var olan fazları belirlemek için XRD ölçümleri yapıldı. Şekil 1 (a) %1, %3 ve %5 oranında Co katkılı ZnO örneklerin XRD desenlerini göstermektedir. Karşılaştırma amacı ile katkısız örneğin (%) XRD deseni Şekil 1 (a)'ya eklendi. Polikristal yapıya sahip olduğu açıkça görülen tüm örneklerin kristal yapısında sadece ZnO wurtzite fazı (JCPDS kart no. 36-1451) gözlandı. XRD ölçüm sınırları içerisinde, üretilen örneklerde Co ile ilgili herhangi ikincil faza veya kirliliğe rastlanmadı. Ayrıca, artan Co katkılama oranı ile birlikte kırınım pikleri daha şiddetli hale geldi ve pikler darlaşarak keskinleşti. Bu sonuç, artan katkılama oranı ile örneklerin kristal yapısının iyileştiğini gösterdi. Katkısız ve katkılı tüm örneklerde görülen en şiddetli pik, ZnO nanoparçacıklarda tercih edilen kristal büyümeye düzleminin (101) olduğunu ortaya koydu.

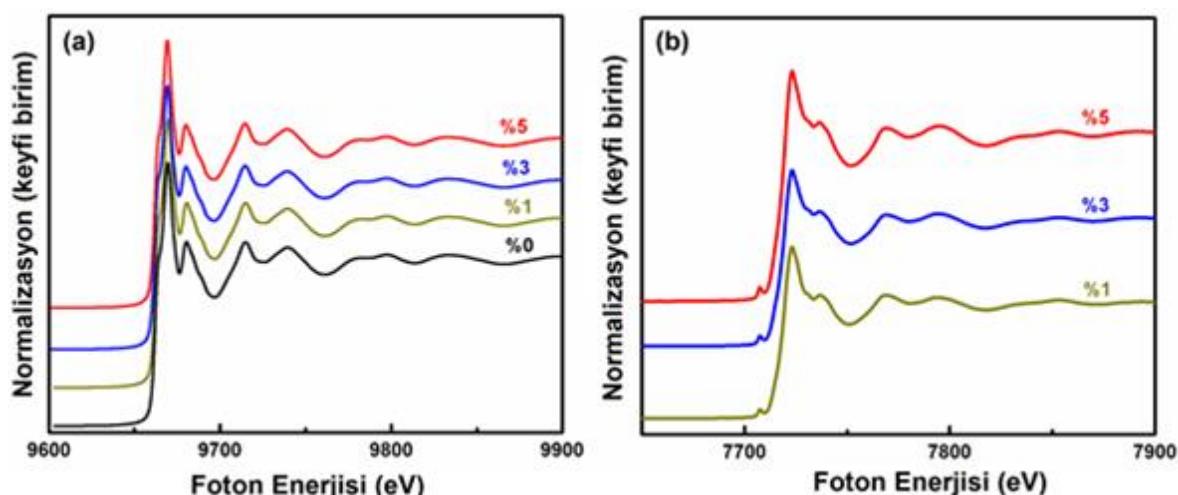


Şekil 1. Katkısız ve Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının XRD desenleri (a) ve ortalama kristal büyülüklükleri (b)

Figure 1. X-ray diffraction patterns (a) and average crystallite sizes (b) of undoped and Co doped ZnO nanoparticles

Örneklerin ortalama kristal büyülüüğü, XRD ölçümlerinden elde edilen sonuçların analiz edilmesiyle belirlendi. Katkısız ve Co katkılı nanoparçacıkların kristal büyülüüğünü hesaplamak için $D = (0,9\lambda)/(\beta \cos\theta)$ ile tanımlanan Scherrer formülü kullanıldı. Burada D ortalama kristal büyülüüğü, λ ölçümde kullanılan X-işınının dalgaboyu, β en şiddetli pikin yarı-sıddet genişliği ve θ ise kırınım açısıdır. Örneklerin XRD deseninde $36,2^\circ$ açı değerinde gözlenen (101) kırınım pikii, kristal boyutunu hesaplama sırasında kullanıldı. Katkısız ZnO örneğin ortalama kristal büyülüüğü yaklaşık 6 nm olarak bulundu. %1, %3 ve %5 oranında Co katkılı örneklerin ortalama kristal büyülüüğü ise sırasıyla yaklaşık 12, 18 ve 20 nm olarak hesaplandı. Şekil 1 (b), Co katkılama oranına bağlı olarak örneklerin kristal büyülüğündeki değişimi göstermektedir.

Co katkılı ZnO nanoparçacıkların yerlesik atomik özellikleri, sinkrotron-temelli XAS ölçümleri vasıtasiyla incelendi. Katkısız ve %1, %3 ve %5 oranında Co katkılı ZnO örneklerdeki Zn ve Co atomlarının K-ucu için normalize edilmiş X-işını soğurma yakın uç yapısı (XANES) spektrumları Şekil 2 (a) ve Şekil 2 (b)'de görülmektedir.



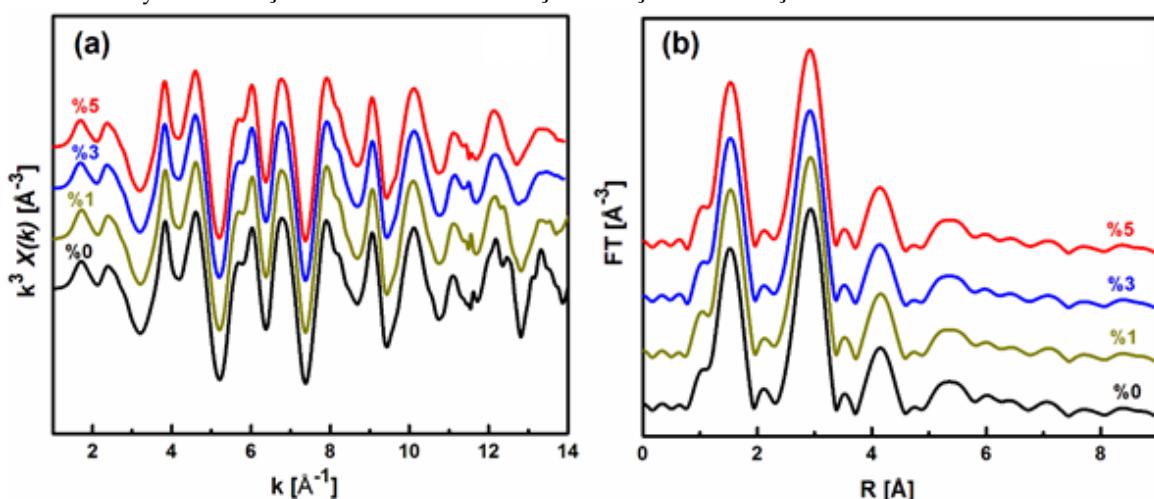
Şekil 2. Katkısız ve Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının Zn K-ucu (a) ve Co K-ucu (b) XANES spektrumları

Figure 2. XANES spectra of Zn K edge (a) and Co K edge (b) of undoped and Co doped ZnO nanoparticles

Şekil 2 (a) ve (b)'den görüldüğü gibi katkılı örneklerdeki Zn ve Co atomlarının K uçları için ölçülen XANES spektrumları hem birbirine hem de katkısız örneğin spektrumuna oldukça benzerdir. Zn atomunun K -ucu XANES spektrumlarında, 9670 eV foton enerjisi civarında ZnO yapısına ait karakteristik bir pik göze çarpmaktadır. Diğer taraftan, ZnO yapısındaki Zn atomu $3d$ bandının elektronlarca tamamen doldurulmasından dolayı hem katkısız hem de katkılı örneklerde herhangi bir ön-uç piki görülmemektedir. Zn atomu K -ucu XANES spektrumlarının enerji konumlarında herhangi bir kayma oluşmadığı yine Şekil 2 (a)'da görülmektedir. Bu sonuçlar, Co katkılama oranına bağlı olarak ZnO wurtzite kristal örgüsü içerisinde herhangi bir yapısal değişikliğin oluşmadığını ve tüm katkılama oranları için Co^{2+} iyonlarının kristal örgüdeki Zn^{2+} iyonlarının yerine başarılı bir şekilde geçtiğini açıkça ortaya koydu. Ek olarak, örneklerin XANES spektrumlarında metalik Zn ve Co atomlarının birikimini işaret eden herhangi bir ekstra pike rastlanmadı.

Co katkılı ZnO nanoparçacıkların Co atomu K -ucu XANES spektrumları Şekil 2 (b)'de görülmektedir. Şekil 2 (a)'da görülen Zn atomu K -ucu XANES spektrumlarının aksine, Co atomu K -ucu XANES spektrumları yaklaşık 7709 eV X-ışını enerjisi civarında küçük bir ön-uç pikine sahiptir. Örneklerdeki Co atomu $1s$ elektronlarının tam dolu olmayan $4p-3d$ hibridize olmuş enerji durumlarına geçişlerinden kaynaklanan bu karakteristik pik, tüm katkılama oranları için Co^{2+} iyonlarının büyük çoğunluğunun ZnO kristal yapısı içerisinde tetrahedral düzende yerleştigiğini göstermektedir.

Co'nun farklı katkılama oranlarına bağlı olarak ZnO 'nun yerlesik atomik yapısındaki değişimleri daha ayrıntılı şekilde incelemek için üretilen örneklerin Zn ve Co K -ucu EXAFS ölçümleri yapıldı (Şekil 3). Yerlesik atomik yapı hakkında değerli bilgiler alınamayan EXAFS, katkılama atomlarının ev sahibi kristal yapısındaki etkilerini inceleyen çalışmalarla başvurulan en önemli tekniktir. EXAFS, X-ışının soğurulması sonucunda soğurma atomundan (bu çalışmada Zn veya Co atomları) ayrılan enerjik elektronların en yakın komşu atomlardan tekli ve çoklu saçılmasını içerir.



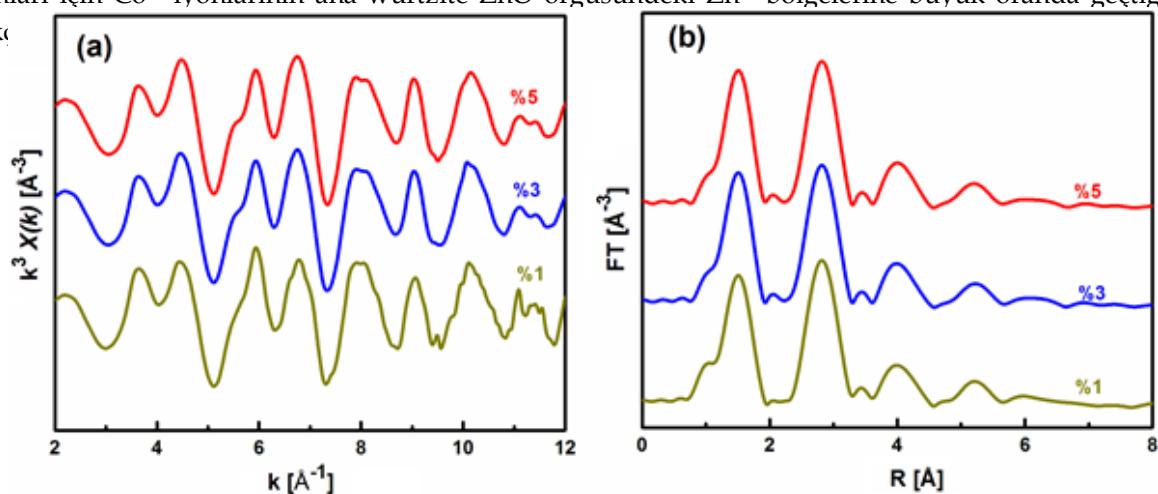
Şekil 3. Katkısız ve Co katkılı ZnO nanoparçacıkların k -uzayındaki Zn K -ucu deneysel EXAFS spektrumları (a) ve gerçek uzaydaki Fourier dönüşüm fonksiyonları (b)

Figure 3. Experimental Zn K -edge EXAFS spectra in k -space (a) and Fourier transformation functions in real space (b) of undoped and Co doped ZnO nanoparticles

Şekil 3 (a), katkısız ve %1, %3 ve %5 oranlarında Co katkılı ZnO nanoparçacıkların k -uzayındaki deneySEL Zn K -ucu EXAFS sinyallerini göstermektedir. Şekildeki spektrumlara karşılık gelen saçılmanın $k = 2 - 14 \text{\AA}^{-1}$ aralığında Fourier dönüşümü (FT) ile elde edilen gerçek uzaydaki radyal dağılım fonksiyonları ise Şekil 3 (b)'de görülmektedir. Şekil 3 (a)'da görüldüğü gibi katkılı örnekler için benzer EXAFS sinyalleri elde edilmiştir. XRD ölçümelerini de destekleyen bu sonuç, tüm katkılama oranları için kristal yapının değişmediğini ve halen ZnO yapısının korunduğunu göstermektedir. Bir başka ifadeyle,

XANES ölçümlerinin de işaret ettiği gibi %1, %3 ve %5 katkılama oranlarının her birinde Co^{2+} iyonları ZnO kristal örgüsünde bulunan Zn^{2+} iyonlarının yerine geçerek ev sahibi yapıyı bozmamıştır. Şekil 3 (b)'de verilen FT fonksiyonları incelendiğinde üç tane ana pik göze çarpmaktadır. %1, %3 ve %5 oranlarında Co katkılı örneklerdeki Zn atomuna en yakın birinci, ikinci ve üçüncü kabuktaki Zn-O , Zn-Co ve Zn-Zn koordinasyonlarına karşılık gelen bu piklerin konumları (R değerleri), sırasıyla Zn-O , Zn-Co ve Zn-Zn atomları arasındaki bağ uzunluklarını Angström (\AA) cinsinden göstermektedir. Şekil 3 (b)'de katkısız (%) örneğe ait FT fonksiyonunda görülen 1,6 \AA ve 2,9 \AA civarındaki iki belirgin pik ise, bu örnekteki Zn atomuna en yakın birinci ve ikinci kabuktaki Zn-O ve Zn-Zn koordinasyonlarına tekabül eder. 4 \AA civarındaki pik, üçüncü koordinasyon kabuğundan kaynaklanmaktadır. Katkısız ZnO nanoparçacıkları ile karşılaştırıldığında, %1, %3 ve %5 Co katkılı örneklerde ait piklerin hem pozisyonlarının hem de şiddetlerinin katkılama oranı ile kayda değer miktarda değişmediği görülmektedir. Katkısız örnekteki Zn-Zn koordinasyonuna karşılık gelen 2,9 \AA civarındaki pik ile %1 katkılı örnekteki Zn-Co koordinasyonuna karşılık gelen pikin aynı R değerine yani aynı bağ uzunluğuna sahip olması, katkılama işlemi ile ZnO örgüsüne eklenen Co atomlarının yapıdaki Zn atomlarının yerine geçtiğini ortaya koymaktadır. Artan katkılama oranı ile bu pikin konumunu ve genlik değerini koruması, ev sahibi ZnO yapısına eklenen Co atomlarının Zn atomlarının yerine geçmeye devam ettiğinin açık bir göstergesidir.

Şekil 4 (a), %1, %3 ve %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıkları için Co atomunun K -ucu EXAFS spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4 (b) ise, EXAFS salınımlarına karşılık gelen saçılmanın $k = 2 - 12 \text{\AA}^{-1}$ aralığında Fourier dönüşümü ile elde edilen gerçek uzaydaki radyal dağılım fonksiyonlarıdır. Şekil 4 (a)'dan da görüldüğü üzere, farklı oranlarda Co katkılı ZnO örnekleri için pik konumlarında dikkate değer bir farkın olmadığı birbirine oldukça benzer EXAFS sinyalleri ölçülmüştür. Şekil 4 (b)'de görülen ilk iki pik, örneklerdeki Co atomuna en yakın birinci ve ikinci kabuktaki Co-O ve Co-Zn koordinasyonundan kaynaklanmaktadır. Diğerlerine göre daha zayıf şiddette olan üçüncü pik ise Co atomuna en yakın üçüncü kabuktaki Co-Co koordinasyonuna atfedilebilir. Farklı Co katkılama oranlarına sahip ZnO nanoparçacıkların Şekil 4 (b)'deki FT fonksiyonları karşılaştırıldığında, pik pozisyonlarında ve genliklerinde büyük bir fark göze çarpmamaktadır. Bu bulgu, tüm katkılama oranları için Co^{2+} iyonlarının ana wurtzite ZnO örgüsündeki Zn^{2+} bölgelerine büyük oranda geçtiğini açık-

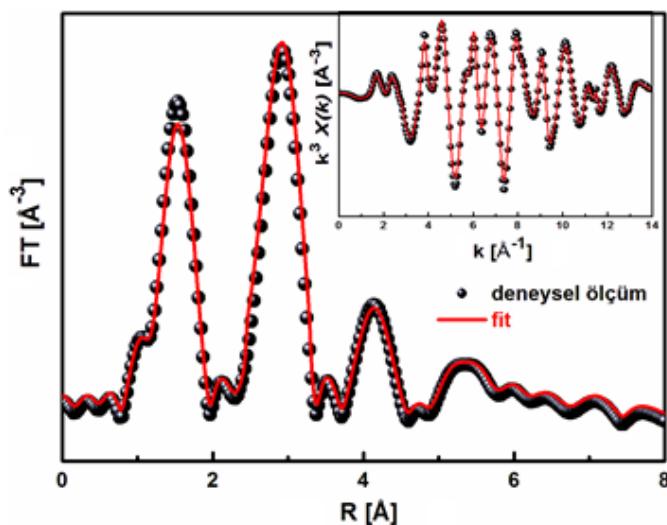


Şekil 4. Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının k-uzayındaki Co K -ucu deneysel EXAFS spektrumları (a) ve gerçek uzaydaki Fourier dönüşüm fonksiyonları (b)

Figure 4. Experimental Co K -edge EXAFS spectra in k -space (a) and Fourier transformation functions in real space (b) of Co doped ZnO nanoparticles

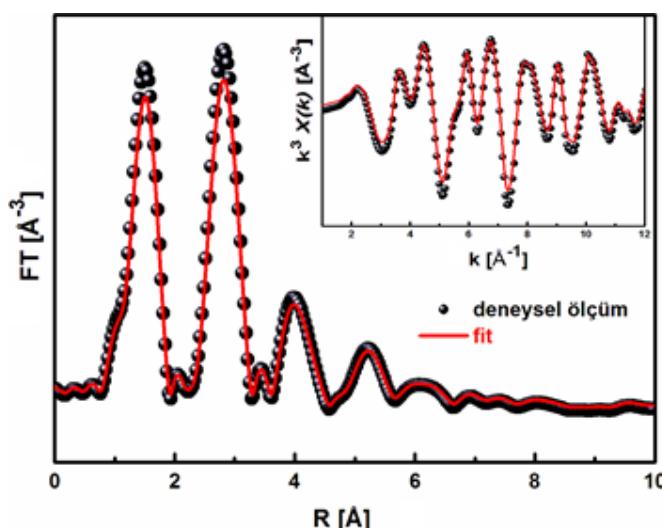
Nanoteknolojinin birçok alanında potansiyel uygulama bulan nanoyapılı ZnO 'nın bilinen fiziksel özelliklerini daha da geliştirmek için Co gibi manyetik özellik taşıyan elementlerle katkılama işleminden

sonra materyalin yapısını ve yerleşik atomik düzenini doğru bir şekilde belirlemek, özellikle spintronik uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmak açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada, mekanik bilyeli öğütme yöntemi kullanılarak hazırlanan Co katkılı ZnO nanoparçacıkların EXAFS verileri *IFEFFIT* programı ile detaylı şekilde analiz edildi. Deneysel EXAFS spektrumlarının analizi sürecinde, *IFEFFIT* ile bağlantılı çalışan ARTEMIS programı yardımıyla EXAFS sinyallerine uygun filer yapıldı ve böylece nanoyapılı numunelerin yerleşik atomik parametreleri belirlendi (Ravel, 2005). %3 Co katkılı ZnO nanoparçacıkların Zn K-ucu ve Co K-ucu için yapılan en uygun fitler, sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 5. %3 Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının Zn K-ucu için en iyi FT fiti. Ekli küçük resim aynı örneğin deneysel Zn K-ucu EXAFS spektrumu ile Artemis fitini göstermektedir

Figure 5. Best fit of FT function for 3% Co doped ZnO nanoparticles. Inset shows experimental Zn K-edge EXAFS spectrum of the same sample with Artemis fit



Şekil 6. %3 Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının Co K-ucu için en iyi FT fiti. Ekli küçük resim aynı örneğin deneysel Co K-ucu EXAFS spektrumu ile Artemis fitini göstermektedir

Figure 6. Best fit of FT function for 3% Co doped ZnO nanoparticles. Inset shows experimental Co K-edge EXAFS spectrum of the same sample with Artemis fit

Katkısız ve %1, %3 ve %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıkların deneysel Zn K-ucu ve Co K-ucu EXAFS sinyallerinin fit analizinden elde edilen en yakın komşu uzaklığı (R) ile en yakın komşu sayısı (N) gibi

yerleşik atomik yapı parametreleri Çizelge 1'de listelenmiştir. Çizelgedeki sonuçlardan, katkısız ZnO yapısındaki bir Zn atomuna en yakın komşu O atomu sayısının 4 ve Zn-O bağ uzunluğunun ise yaklaşık 1,99 Å olduğu görülmektedir. EXAFS verilerinin analizinden elde edilen bu yerleşik atomik yapı parametreleri, wurtzite yapısındaki ZnO'nun bilinen yapısal değerleri ile oldukça uyumludur (Djenadic ve diğ., 2010). Diğer taraftan %1, %3 ve %5 Co katkılı ZnO örnekler için Co-O ve Co-Zn atomları arasındaki bağ uzunluklarının, katkısız ZnO örneğindeki Zn-O ve Zn-Zn bağ uzunluklarına oldukça yakın değerde olduğu görülmektedir. Bu bulgu, tüm katkı oranlarında Co^{2+} iyonlarının ZnO wurtzite örgüsündeki Zn bölgelerine geçtiğinin kanıtidır.

Çizelge 1. Farklı oranlarda Co katkılı ZnO nanoparçacıkların deneysel Zn K-ucu ve Co K-ucu EXAFS verilerinin analizinden elde edilen yerleşik atomik yapı parametrelerinin sonuçları (N: en yakın komşu sayısı ve R: en yakın komşu uzaklığı)

Table 1. Results of local atomic structure parameters obtained from the analysis of experimental Zn K-edge and Co K-edge EXAFS data of Co doped ZnO nanoparticles with different doping ratios (N: nearest neighbor number, R: nearest neighbor distance)

| | %1 Co katkılı ZnO | | %3 Co katkılı ZnO | | %5 Co katkılı ZnO | |
|-------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| | N | R(Å) | N | R(Å) | N | R(Å) |
| Zn-O | 4,03 ± 0,02 | 1,95 ± 0,01 | 4,02 ± 0,01 | 1,98 ± 0,02 | 3,99 ± 0,01 | 1,96 ± 0,02 |
| Zn-Co | 1,22 ± 0,01 | 3,03 ± 0,01 | 1,21 ± 0,01 | 3,21 ± 0,01 | 1,23 ± 0,01 | 3,18 ± 0,01 |
| Zn-Zn | 10,6 ± 0,02 | 3,22 ± 0,02 | 10,2 ± 0,02 | 3,33 ± 0,02 | 9,78 ± 0,01 | 3,29 ± 0,02 |
| Co-O | 4,01 ± 0,01 | 1,93 ± 0,01 | 4,01 ± 0,01 | 1,96 ± 0,01 | 3,88 ± 0,01 | 1,97 ± 0,01 |
| Co-Zn | 10,4 ± 0,02 | 3,21 ± 0,01 | 9,91 ± 0,02 | 3,21 ± 0,01 | 9,68 ± 0,02 | 3,24 ± 0,01 |
| Co-Co | 1,02 ± 0,02 | 3,15 ± 0,02 | 1,23 ± 0,01 | 3,15 ± 0,02 | 1,73 ± 0,01 | 3,07 ± 0,02 |

| <i>Katkısız ZnO</i> | |
|---------------------|-------------|
| N | R(Å) |
| Zn-O | 4,01 ± 0,01 |
| Zn-Zn | 11,1 ± 0,01 |

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada %1, %3 ve %5 Co katkılı ZnO nanoparçacıkları kolay ve ucuz bir yöntem olan mekanik bilyeli ölçütme tekniği ile üretildi. Elde edilen örneklerin kristal özellikleri ve yerleşik atomik yapıları XRD ve sinkrotron-temelli XAS teknikleri ile incelendi. XRD ölçümleri, katkısız örneğin ZnO wurtzite yapısına sahip olduğunu ve Co elementi ile farklı oranlarda katkılama işlemi yapıldığında ise örneklerin wurtzite yapısını değiştirmedigini gösterdi. ZnO yapısına %1, %3 ve %5 oranlarında Co katkıldığında, Co^{2+} iyonlarının wurtzite örgüsündeki Zn^{2+} iyonlarının yerine başarıyla geçtiği ve yapıda saptanabilir herhangi bir ikincil fazın oluşmadığı X-ışını soğurma spektroskopisi sonuçları ile ortaya kondu. Manyetik özelliğe sahip Co ile katkılanmış ZnO nanoparçacıkların yapısal özelliklerinin detaylı şekilde incelenmesini ele alan bu çalışma, katkılı ZnO'nun hem spintronik hem de diğer nanoteknolojik uygulama alanlarındaki potansiyel kullanımına önemli bir katkı oluşturabilir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- An H.R., Ahn H.J., Park J.W., 2015, "High-Quality, Conductive, and Transparent Ga-doped ZnO Films Grown by Atmospheric-Pressure Chemical-Vapor Deposition", *Ceramics International*, Vol. 41, No. 2, pp. 2253-2259.
- Arora S.K., Foley R.W., Youtie J., Shapira P., Wiek A., 2014, "Drivers of Technology Adoption- The Case of Nanomaterials in Building Construction", *Technological Forecasting & Social Change*, Vol. 87, pp. 232-244.
- Boisseau P., Loubaton B., 2011, "Nanomedicine, Nanotechnology in Medicine", *Comptes Rendus Physique*,

- Vol. 12, pp. 620-636.
- Chattopadhyay S., Chen L.C., Chen K.H., 2011, "Energy Production and Conversion Applications of One-dimensional Semiconductor Nanostructures", *NPG Asia Materials*, Vol. 3, No. 6, pp. 74-81.
- Coey J.M.D. and Chambers S.A., 2008, "Oxide Dilute Magnetic Semiconductors—Fact or Fiction ?" *MRS Bulletin*, Vol. 33, No. 11, pp. 1053-1058.
- Dietl T., 2010, "A Ten-Year Perspective on Dilute Magnetic Semiconductors and Oxides", *Nature Materials*, Vol. 9, pp. 965-974.
- Djenadic R., Akgül G., Attenkofer K., and Winterer M., 2010, "Chemical Vapor Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline Zn_{1-x}Co_xO (x=0-0.50) Particles by X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, pp. 9207-9215.
- Elilarassi R. and Chandrasekaran G., 2012, "Synthesis and Characterization of Ball Milled Fe-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", *Optoelectronics Letters*, Vol. 8, No. 2, pp. 109-112.
- Fabbiyola S., John K.L., Aruldoss U., Bououdina M., Dakhel A.A., JudithVijaya J., 2015, "Synthesis of Co-doped ZnO Nanoparticles via Co-precipitation: Structural, Optical and Magnetic Properties", *Powder Technology*, Vol. 286, pp. 757-765.
- Franco Jr A., Pessoni H.V., 2016, "Optical Band-gap and Dielectric Behavior in Ho – doped ZnO Nanoparticles", *Materials Letters*, Vol. 180, pp. 305-308.
- Gomez H., Maldonado A., Olvera M.L. and Acosta D.R., 2005, "Gallium-doped ZnO Thin Films Deposited by Chemical Spray", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 87, No. 1-4, pp. 107-116.
- Hasan S., 2015, "A Review on Nanoparticles: Their Synthesis and Types", *Research Journal of Recent Sciences*, Vol. 4, pp. 9-11.
- Kang D.J., Kim J.S., Jeong S.W., Roh Y., Jeong S.H. and Boo J.H., 2005, "Structural and Electrical Characteristics of R.F. Magnetron Sputtered ZnO Films", *Thin Solid Films*, Vol. 475, No. 1-2, pp. 160-165.
- Kaur J., Singhal S., 2014, "Facile Synthesis of ZnO and Transition Metal Doped ZnO Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange", *Ceramics International*, Vol. 40, No. 5, pp. 7417-7424.
- Lastovina T. A., Bugaev A. L., Kubrin S. P., Kudryavtsev E. A., and Soldatov A. V., 2016, "Structural Studies of Magnetic Nanoparticles Doped With Rare-Earth Elements", *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 57, No. 7, pp. 1444-1449.
- Li J., Xu J., Xu Q., Fang G., 2012, "Preparation and Characterization of Al Doped ZnO Thin Films by Sol-gel Process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 542, pp. 151-156.
- Ohno H., 2010, "A Window on the Future of Spintronics", *Nature Materials*, Vol. 9, pp. 952-954.
- Pan F., Song C., Liu X.J., Yang Y.C., Zeng F., 2008, "Ferromagnetism and Possible Application in Spintronics of Transition-metal-doped ZnO Films", *Materials Science and Engineering R*, Vol. 62, No. 1, pp. 1-35.
- Pearson S.J., 2003, "Wide Band Gap Ferromagnetic Semiconductors and Oxides", *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, No. 1, pp. 1-13.
- Ravel B., Newville M., 2005, "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-ray Absorption Spectroscopy using IFEFFIT", *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 12, pp. 537-541.
- Saleh R., Djaja N. F., 2014, "Transition-metal-doped ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity under UV Light", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 130, pp. 581-590.
- Singhal S., Kaur J., Namgyal T., Sharma R., 2012, "Cu-doped ZnO Nanoparticles: Synthesis, Structural and Electrical Properties", *Physica B*, Vol. 407, No. 8, pp. 1223-1226.
- Singh R., 2013, "Unexpected Magnetism in Nanomaterials", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 346, pp. 58-73.
- Shinde K.P., Pawar R.C., Sinha B.B., Kim H.S., Oh S.S., Chung K.C., 2014, "Optical and Magnetic

Properties of Ni Doped ZnO Planetary Ball Milled Nanopowder Synthesized by Co-precipitation", *Ceramics International*, Vol. 40, No. 10, pp. 16799-16804.

Tseng Y.C., Lin Y.J. , Chang H.C., Chen Y.H. , Liu C.J., Zou Y.Y., 2012, "Effects of Ti Content on the Optical and Structural Properties of the Ti-doped ZnO Nanoparticles", *Journal of Luminescence*, Vol. 132, No. 2, pp. 491-494.

Villanueva Y.Y., Liu D.R. and Cheng P.T., 2006, "Pulsed Laser Deposition of Zinc Oxide", *Thin Solid Films*, Vol. 501, No. 1-2, pp. 366-369.