

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPİNTRONİK MALZEMELERİN
MANYETİK REZONANS TEKNİĞİ İLE
İNCELENMESİ

Sümeyra GÜLER KILIÇ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPİNTRONİK MALZEMELERİN
MANYETİK REZONANS TEKNİĞİ İLE
İNCELENMESİ

Sümevra GÜLER KILIÇ

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Bulat RAMEEV

GEBZE
2011

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: SPİNTRONİK MALZEMELERİN MANYETİK REZONANS TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

YAZAR ADI: SÜMEYRA GÜLER KILIÇ

Spintronik uygulamaları için oksit temelli seyreltik manyetik yarıiletkenlerden üretilmiş ince filmler ve çok katmanlı manyetik filmler Elektron Spin Rezonans (ESR) ve VSM (Vibrating Sample Magnetometry) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle demir katkılanmış ve tavlanmış rutile, (001) ve (100) TiO_2 tek kristal örnekleri incelenmiştir. ESR spektrometresinde in-plane ve out-of-plane düzlemde farklı açılar için spektrumlar alınmıştır. Elde edilen spektrumlarda, rutile içerisinde Fe^{3+} iyonu gözlenirken az da olsa Cr^{3+} iyon kirliliğine ait çizgilerde gözlenmiştir. Demir ile katkılı rutile (TiO_2) örneğinde Ti^{4+} iyonlarının yerini Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonları alır. Daha sonra mangan katkılı rutile, (001) ve (100) TiO_2 tek kristal örnekleri incelenmiştir. ESR spektrometresinde elde edilen sonuçlara göre rutile içerisinde Mn^{4+} iyonu gözlenirken, daha önceki çalışmaların ışığında Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyon kirliliğine ait çizgilerde gözlenmiştir. Mn ile katkılı rutile (TiO_2) örneğinde Mn^{4+} iyonları Ti^{4+} iyonlarının yerine oturur. Bu her iki örnek grubunda farklı düzlemler için alınan ESR spektrumlarında manyetik rezonans alan değerleri açıya bağımlı olarak elde edilmiş ve bu değerler özel bir bilgisayar programı geliştirilerek simule edilmiştir. Simulasyon sonucunda spin Hamiltoniyen parametreleri elde edilmiştir.

Demir ile implante edilmiş ve tavlanmamış (001) ve (100) TiO_2 tek kristal örnekleri de incelenmiş, oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda bu ferromanyetizmanın kaynağının demir nano parçacıkları olduğu ve örneklerde “intrinsic” ferromanyetizmanın olmadığı anlaşılmıştır. Daha sonra, kobalt iyonları ile sıcak implantasyon yapılmış (100) ve (001) TiO_2 rutile örneklerinin VSM ve FMR çalışmaları yapılmış, örneklerde oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmiştir. VSM sisteminde yapılan ZFC ve FC sıcaklık mıknatıslanma ölçümleri örneklerde birçok manyetik fazların bulunduğu işaret etmektedir: i) çok düşük sıcaklıklarda belirgin olan paramanyetik faz ii) 45 K civarında manyetik faz geçişi gösteren bir ferromanyetik faz (“bloke” - donan spin-cam), iii) 50K ile oda sıcaklığı arasında ikili seyreltik manyetik oksit + kobalt nano

parçacıklar fazı. Sıcak implantasyon yapılmış olan $\text{TiO}_2\text{:Co}$ örneklerinin sahip olduğu ferromanyetizmanın kaynağı “intrinsic” yani seyreltilmiş Co^{2+} iyonlarının değiş-tokuş etkileşmesiyle meydana gelen yüksek Curie sıcaklığına sahip ferromanyetik faz vardır. Fakat oda sıcaklığında gözlemlediğimiz ferromanyetizma ayrıca kobalt nano parçacıklarından da kaynaklanmaktadır.

(11 $\bar{2}$ 0) Al_2O_3 alt taşı üzerine büyütülmüş (0001) ZnO filmleri nikel iyonları ile farklı dozlarda implante edilmiş, bunlardan bir grup tavlanırken bir grup tavlanmamıştır. Bu örneklerin VSM spektrometresi kullanılarak ZFC ve FC ölçümleri ve farklı sıcaklıklarda histeri eğrileri alınmıştır. ESR spektrometresinde farklı düzlemlerde FMR ölçümleri de alınarak karakterize edilmiştir. Örneklerde oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmiş, analizler sonucunda tavlanmamış örneklerde yüksek doz implantasyonu süresince ferromanyetik Ni nano parçacıklarının oluşması ferromanyetizmanın ana kaynağı olarak görülmüştür. Tavlanmış örneklerde yeni bir manyetik faz oluşmaktadır. Ni çekirdeği ve NiO kabuğundan oluşan nano parçacıkların ikili faz sistemine neden olduğu düşünülmektedir. Bu örneklerde seyreltik manyetik yarıiletkenin kanıtı olabilecek “intrinsic” ferromanyetizma gözlenememiştir.

(11 $\bar{2}$ 0) Al_2O_3 alt taşı üzerine büyütülmüş (0001) ZnO filmleri kobalt iyonları ile farklı dozlarda implante edilmişlerdir. FMR ölçümlerinde oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmiştir. ZnO’ in hexagonal yapısı ile uyumlu olarak in-plane düzlemde 6-katlı anizotropi gözlenmiştir. ZnO kristali içerisindeki çinko pozisyonlarına oturan manyetik Co^{2+} iyonları uzun mesafeli değiş-tokuş etkileşmesinden dolayı ferromanyetik düzen oluştururlar. Buda bize örneklerde “intrinsic” ferromanyetizmanın varlığını göstermekte ve seyreltik manyetik yarıiletkenin elde edildiğine işaret etmektedir. Bu çalışmaya ek olarak farklı dozlarda kobalt iyonları ile implante edilmiş (0001) ve (11 $\bar{2}$ 0) tek kristal ZnO alt taşları incelenmiştir. Bu örneklerin FMR çalışmalarında yine oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmiştir. Fakat gözlemlenen ferromanyetizmanın kaynağının kobalt nano parçacıklar olduğu anlaşılmıştır.

Spin valf yapının incelenmesi amacıyla çok katlı spin valf yapısı $\text{MnIr}(10 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(4 \text{ nm})/\text{MgO}(1.5 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(2.5 \text{ nm})$ örneği ve kalınlıkları 5

nm ve 10 nm olan Ta(5nm)/ Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (5 nm)/AlSi(3nm) ve Ta(5nm)/ Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (10 nm)/AlSi(3nm) ince filmleri FMR ve VSM tekniği ile incelenmişlerdir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: MAGNETIC RESONANCE STUDY OF SPINTRONIC MATERIALS

AUTHOR: SÜMEYRA GÜLER KILIÇ

Thin films made of oxide-based diluted magnetic semiconductors (O-DMSs) and magnetic multi layers produced for Spintronics applications have been investigated by VSM (vibrating sample magnetometry) and FMR (ferromagnetic resonance) techniques. Firstly, single crystals of iron-implanted and annealed (001) and (100) TiO₂ rutile have been investigated by electron paramagnetic resonance (EPR) technique at room temperature. EPR spectra observed for the samples on rotation of the DC field in the in-plane geometry and out-of-plane geometry. Analysis of EPR spectra shows that Fe³⁺ in TiO₂ rutile host substitutes for Ti⁴⁺ ions. Besides, weaker EPR signals due to Cr³⁺ ions have also been observed. Then, single crystals of manganese-implanted and annealed (001) and (100) TiO₂ rutile samples have been studied. We have observed Mn⁴⁺ signals and addition Fe³⁺ and Cr³⁺ impurity signals. Analysis of EPR spectra shows that Mn⁴⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ ions in TiO₂ rutile host substitutes for Ti⁴⁺ ions. For both samples group, parameters of the crystal field of orthorhombic symmetry on the Fe³⁺ centers and Mn⁴⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ centers have been obtained as result of computer modelling.

Single crystals of iron-implanted and non-annealed (001) and (100) TiO₂ rutile have been investigated by FMR and VSM technique. We have observed room temperature ferromagnetism in the samples. Origin of the ferromagnetism in the samples is due to the Fe nano particles. Then we studied single crystals of Co-implanted (001) and (100) TiO₂ rutile. The “hot-implanted” TiO₂ samples have been investigated by ferromagnetic resonance (FMR) at 11 K-300 K range and vibrating sample magnetometer (VSM) techniques. We observed room temperature ferromagnetism. Samples has a few magnetic phase: i) block spin-glass ferromagnetic phase demonstrate about 45 K samples has magnetic phase transition ii) at low temperature sample has paramagnetic phase iii) between 50 K-room temperature double ferromagnetic phase that come from DMS and cobalt nano particles. Hot implanted TiO₂:Co samples have “intrinsic” ferromagnetism at high Curie temperature, because of the exchange interaction between diluted Co²⁺ ions.

But, origin of the ferromagnetism in samples are due to the cobalt nano particles and DMS, at room temperature.

ZnO (0001) films have been grown on single-crystalline $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 substrates and implanted with nickel ions for different implantation doses. Room temperature ferromagnetism has been observed in both as-implanted and annealed ZnO samples. VSM magnetometry and FMR studies indicate that the main source of ferromagnetism in the as-implanted samples is the formation of the ferromagnetic Ni nano-particles during the high dose implantation. On the other hand, our studies reveal a growth of a new magnetic phase due to annealing procedure which is attributed to the non-percolated ferromagnetic NiO nanoparticles. We have not observed experimental evidences for intrinsic ferromagnetism in the Ni-implanted ZnO thin films.

Magnetic anisotropies of Co-implanted ZnO (0001) films grown on single-crystalline $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 substrates have been studied by ferromagnetic resonance (FMR) technique for different cobalt implantation doses. The FMR data show that the easy and hard axes have a periodicity of 60° in the film plane, in agreement with the hexagonal structure of the ZnO films. This six-fold in-plane magnetic anisotropy, which is observed for the first time in ZnO-based diluted magnetic semiconductors. In addition, Co-implanted with different doses (0001) and $(11\bar{2}0)$ ZnO single crystal samples have been investigated. Room temperature ferromagnetism observed in all samples. Result of the analysis, origin of the ferromagnetism in samples is due to the cobalt nano particles.

Spin valve structure multi layer film $\text{MnIr}(10 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(4 \text{ nm})/\text{MgO}(1.5 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(2.5 \text{ nm})$ and $\text{Ta}(5 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(10 \text{ nm})/\text{AlSi}(3 \text{ nm})$ thin films have been investigated with FMR and VSM technique.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda benden bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Bulat RAMEEV'e çok teşekkür ederim.

Bana göstermiş olduğu her türlü destek ve yardımlarından dolayı Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Bekir AKTAŞ' a ve Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR' e, ayrıca diğer tüm Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü akademik personeline de çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında incelediğim örneklerin büyük bir kısmını sentezleyen değerli Dr. Rustem Khaibullin ve çalışma arkadaşlarına teşekkür ederim. Ayrıca Yrd. Doç. Dr. Numan AKDOĞAN ve Dr. Cengiz OKAY' a bazı örnek gruplarındaki ortak çalışmalarımızdan dolayı çok teşekkür ederim.

Bana her türlü destek ve yardımı gösteren, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlanma fırsatı veren, tez çalışmamın en stresli dönemlerinde bile bana sonsuz sabır gösteren çok değerli eşim Doç. Dr. Çetin KILIÇ' a sonsuz teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benim için her zaman hem maddi hem de manevi hiçbir desteği esirgemeyen, bana hep kendimi şanslı hissettiren çok değerli ağabeyim Durmuş GÜLER' e, annem, ablam, yengem ve yeğenlerime sonsuz teşekkür ederim.

Ve özellikle, hayatımda benden hiçbir şeyi esirgemeyen, bana bilim ve araştırma hayatına girme şansını veren “Yaratıcı’ ma” sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışması bu stres ve yoğunluk içinde geçen günlerimde bana heyecan ve sevinç yaşatan, dört gözle yolunu beklediğim BEBEĞİME atfedilmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. MANYETİK REZONANS	5
2.1. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS	7
2.1.1. Bohr Manyetonu ve Jiromanyetik Oran	7
2.1.2. Elektron Spin Rezonansın Basit Kuantum Mekaniksel Tartışması	8
2.1.3. g-Faktör	11
2.1.4. Dipolar Etkileşme ve Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	12
2.1.5. Zeeman Enerji Anizotropisi	13
2.2. PARAMANYETİK MALZEMELER	15
2.2.1. Geçiş Grubu İyonları	15
2.2.1.1. Demir Grubu İyonları	16
2.2.1.2. Yörünge Açısıl Momentumunun Kısıtlanması (Quenching)	17
2.2.1.3. Spin-Orbit Bağlaşması ve Λ Matrisi	18
2.2.1.4. Kristal Alan Potansiyeli	20
2.2.2. Oktahedral Kristal Alan İçerisinde 3d Grubu İyonları	22
2.2.2.1. Oktahedral Alanda V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} (^4F , $L=3$, $S=3/2$)	25
2.2.2.2. Oktahedral Alanda Cr^{+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ($3d^5$, $^6S_{5/2}$, $L=0$, $S=5/2$)	26
2.3. FERROMANYETİK REZONANS TEKNİĞİ	27
2.3.1. Zeeman Enerjisi	30
2.3.2. Demanyetizasyon Enerjisi	31
2.3.3. Manyeto-Kristal Anizotropi	32
2.3.4. Manyeto-Elastik Anizotropi	33
3. SPİNTRONİK	34
3.1. GMR Etki	36
3.2. Exchange Bias	39

3.3. OKSİT TEMELLİ SEYRELTİK MANYETİK YARIİLETKENLER	44
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	51
4.1. İYON İMPLANTASYON YÖNTEMİ	51
4.2. ESR SPEKTROMETRESİ	54
4.2.1. Mıknatıs Sistemi	55
4.2.2. Mikrodalga Kaynak Sistemi	55
4.2.3. Kavite Klavuz Sistemi	55
4.2.4. Rezonatör Sistemi	57
4.2.5. Modülasyon ve Algılama Sistemi	58
4.3. VSM SPEKTROMETRESİ	59
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	62
5.1. ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) ÇALIŞMALARI	62
5.1.1. Fe İmplantı Edilmiş TiO_2 Tek Kristali	62
5.1.2. Mn İmplantı Edilmiş TiO_2 Tek Kristali	67
5.2. FERROMANYETİK REZONANS (FMR) ve VIBRATING SAMPLE MAGNETOMETER (VSM) ÇALIŞMALARI	74
5.2.1. ZnO:Ni	75
5.2.2. ZnO:Co (Al_2O_3 alt taşı üzerine büyütülmüş)	86
5.2.3. ZnO:Co Tek Kristali	97
5.2.4. $\text{TiO}_2\text{:Fe}$	104
5.2.5. $\text{TiO}_2\text{:Co}$	112
5.2.6. CoFeB spin valf yapısı	122
6. SONUÇLAR	133
KAYNAKLAR	137
ÖZGEÇMİŞ	141

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
FMR	: Ferromanyetik Rezonans
VSM	: Vibratin Sample Magnetometer (Örnek titreştiricili mıknatıslanma ölçer)
O-DMS	: Oksit Temelli Seyreltik Yarı İletken
RKKY	: Ruderman, Kittel, Kaysuya, Yashida
MHz	: Frekans birimi, Mega-hertz
GHz	: Frekans birimi, Giga-hertz
GMR	: Dev Manyetik Direnç
TMR	: Tünel Manyetik Direnç
dc	: Doğru akım
Oe	: Manyetik alan birimi, Örsted
G	: Manyetik alan birimi, Gauss
H _o	: Dışarıdan uygulanan manyetik alan
H _{eff}	: Efektif manyetik alan
A	: Aşırı ince yapı sabiti
g	: Spektroskopik yarıлма faktörü
M _o , M _s	: Doyum mıknatıslanması
K _s	: Yüzey anizotropi parametresi katsayısı
J _{exc}	: Değiş-tokuş etkileşme sabiti
χ	: manyetik alınganlık
ω ₀	: Larmour Frekansı
ω	: Mikrodalga frekansı
M	: Toplam mıknatıslanma
μ	: Manyetik moment
γ	: Gyro-magnetik oran
H	: Etkin manyetik alan
λ	: Landau-Lifshitz tipi sönüm sabiti
K	: Kelvin sıcaklığı
a.u.	: Rastgele (keyfi) birim

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Manyetik alanda minimum ve maksimum enerji değerlerine sahip olacak şekilde manyetik dipol yönelimleri	9
2.2. Elektromanyetik enerjinin Emilimi ile oluşan geçiş	9
2.3. Spin durumu enerjilerinin uygulanan manyetik alana bağlı olarak değişimi	10
2.4. Manyetik alanda $S=1/2$ için enerji seviyeleri	10
2.5. Bir pozitif merkez iyonundan bir d mesafesindeki altı negatif iyonun oktahedral düzeni. Bir tetragonal dağılım, z eksen yönünde $(R+\epsilon)$ kadarlık bir yükseltmeyle oluşturulur ve bunlar şekilde boş dairelerle gösterilmiştir	20
2.6. F teriminin kübik alan ve tetragonal alanda ikinci ve üçüncü derece yarılmalari	23
2.7. F teriminin kübik alan ve trigonal alanda ikinci ve üçüncü derece yarılmalari	24
2.8. D teriminin kübik alan ve tetragonal alanda ikinci ve üçüncü derece yarılmalari	24
2.9. D teriminin kübik alan ve trigonal alanda ikinci ve üçüncü derece yarılmalari	25
2.10. Landau Lifshitz (LL) eşitliği için koordinat sistemi	29
2.11. Örnek düzlemi ve mıknatıslanma vektörünün örnek düzlemleri ile yaptığı açı	30
2.12. Manyeto kristal anizotropiler için enerji yüzeyleri	33
3.1. Kutuplu spinlerin tünellemesinde Juliere modeli	38
3.2. (a) Çekirdek-kabuk modelinin şematik gösterimi ve (b) oksitlenmiş Co parçacığının TEM imajı	39
3.3. oksitlenmiş çekirdek-kabuk Co-CoO nano parçacıklarının 6 K sıcaklığında histeri eğrisi	40
3.4. AF-F ikili yapı için Exchange bias fenomenolojik modeli	42
3.5. İdeal Meiklejohn-Bean Modeli için, Exchange bias sisteminde açıları ve vektörleri içeren şematik gösterim.	43
3.6. Katkılanan oksit temelli ince filmlerde geçiş metal katyonu	47

başına manyetik momentler	
3.7. (a) % 5 Co ve değişen seviyelerde Ga ile katkılanmış tek kristal ZnO filmlerine ait 300 K sıcaklığında taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı tahmini T_F ve λ (b) 300 K' de tüm filmler için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı doyum momenti	48
3.8. Birbirleriyle etkileşen BMP'lerin şematik gösterimi	49
3.9. Değiş-tokuş etkileşmesi için RKKY modeli	50
4.1. İyon İmplantasyon Cihazı	51
4.2. Dört kollu sirkülatör	56
4.3. Kavite içerisinde manyetik alan çizgileri	57
4.4. VSM titreştirici çalışma prensibi	60
4.5. VSM sistemi	61
5.1. (a) Fe implante edilmiş (100) TiO_2 örneği için (100) düzleminde (in-plane geometri) statik manyetik alanın farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik alan spektrumları. (b) Rezonans alan değerlerinin teorik ve deneysel sonuçları	63
5.2. (a) Fe implante edilmiş (100) TiO_2 örneği için (001) düzleminde (out-of-plane geometri) statik manyetik alanın farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik alan spektrumları. (b) Rezonans alan değerlerinin teorik ve deneysel sonuçları	64
5.3. (a) Fe implante edilmiş (001) TiO_2 örneği için (001) düzleminde (in-plane geometri) statik manyetik alanın farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik alan spektrumları. (b) Rezonans alan değerlerinin teorik ve deneysel sonuçları	64
5.4. Rutile yapının birim hücresi	66
5.5. Mn katkılanmış TiO_2 (001) örneği için her üç simetri yönünde deneysel ESR spektrumları	68
5.6. Mn ile katkılandırılmış TiO_2 (001) örneğinin ESR rezonans alanının açısall bağımlılığının deneysel ve teorik dataları	69
5.7. Mn ile katkılandırılmış TiO_2 (100) örneğinin ESR rezonans alanının açısall bağımlılığının deneysel ve teorik dataları	70
5.8. Tavlama prosedürüne tabi tutulmamış Nikel ile implante edilmiş farklı dozlarda ki ZnO ince filmlerine ait (a) 15 K (b) 300 K sıcaklığında VSM histeri eğrileri	76

5.9. İmplantasyon sonrasında tavlama işlemi yapılmış Nikel ile implante edilmiş farklı dozlarda ki ZnO ince filmlerine ait (a) 15 K (b) 300 K sıcaklığında VSM histeri eğrileri	77
5.10. Tavlama prosedürüne tabi tutulmamış Nikel ile implante edilmiş farklı dozlarda ki ZnO ince filmlerine ait manyetik rezonans spektrumları	78
5.11. Tavlama prosedürüne tabi tutulmuş Nikel ile implante edilmiş farklı dozlarda ki ZnO ince filmlerine ait manyetik rezonans spektrumları	79
5.12. (a) Tavlanmamış ve (b) tavllanmış Ni-ZnO örnekleri için out-of-plane FMR rezonans alanlarının açısal bağımlılığı	80
5.13. Farklı implantasyon dozlarında Ni ile implante edilen Al ₂ O ₃ alt taşı üzerine büyütülen ZnO ince filmlerinde nikel konsantrasyonunun derinlik ilişkisi	83
5.14. Ni:ZnO filmleri için (a) tavlanmamış (b) tavllanmış örnekler için şeffaflık spektrumu	84
5.15. Farklı dozlarda nikel implante edilen ZnO ince filmlerinin emilim spektrumu	84
5.16. Co implante edilmiş ZnO ince filmlerinin FMR ölçümleri için koordinat sistemi	86
5.17. Farklı implantasyon dozları için (a) in-plane düzlemde (b) out-of-plane düzlemde FMR spektrumları	88
5.18. (a) İn-plane geometride farklı implantasyon dozları için ferromanyetik rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı. (b) out-of-plane geometride farklı implantasyon dozları için ferromanyetik rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı	89
5.19. 1.00×10^{17} iyon/cm ² dozunda Co implante edilmiş ZnO ince filmi aşındırılmadan önce ve 10 nm aşındıktan sonra (a) in-plane düzlemdeki ve (b) out-of-plane düzlemdeki manyetik anizotropileri	92
5.20. 1.00×10^{17} iyon/cm ² dozunda Co implante edilmiş ZnO ince filmi aşındırılmadan önce, 10 nm aşındırıldıktan sonra ve 20 nm aşındırıldıktan sonra alınmış FMR spektrumları	93
5.21. Farklı dozlar için yapılan simülasyonda kullanılan 6-katlı anizotropi ve manyetizasyon değerleri	95

5.22. (a) İn-plane geometride farklı implantasyon dozları için ferromanyetik rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığını gösteren deneysel ve teorik değerler. (b) out-of-plane geometride farklı implantasyon dozları için ferromanyetik rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığını gösteren deneysel ve teorik değerler	96
5.23. $0.5-1.5 \times 10^{17}$ iyon/cm ² doz aralığında (11 $\bar{2}$ 0) düzlemlı ZnO:Co örnekleri için (a) in-plane ve (b) out-of-plane ölçümlerinde rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı	99
5.24. $0.5-1.5 \times 10^{17}$ iyon/cm ² doz aralığında (0001) düzlemlı ZnO:Co örnekleri için (a) in-plane ve (b) out-of-plane ölçümlerinde rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı	100
5.25. Farklı sıcaklıklarda 1.5×10^{17} iyon/cm ² dozunda kobalt implante edilmiş (11 $\bar{2}$ 0) ZnO örneklerine ait (a) in-plane ve (b) out-of-plane rezonans alanlarının açısal bağımlılığı	101
5.26. Farklı sıcaklıklarda 1.5×10^{17} iyon/cm ² dozunda kobalt implante edilmiş (0001) ZnO örneklerine ait (a) in-plane ve (b) out-of-plane rezonans alanlarının açısal bağımlılığı	102
5.27. Fe implante edilmiş (100) TiO ₂ örneğine ait (a) sıfır alan altında (ZFC) soğutma ve belli alan altında (FC) soğutma yapılarak elde edilen sıcaklık-manyetizasyon eğrisi. (b) 11 K-300 K aralığında farklı sıcaklıklarda alınmış histeri eğrileri	106
5.28. Fe implante edilmiş (001) TiO ₂ örneğine ait (a) sıfır alan altında (ZFC) soğutma ve belli alan altında (FC) soğutma yapılarak elde edilen sıcaklık-manyetizasyon eğrisi. (b) 11 K-300 K aralığında farklı sıcaklıklarda alınmış histeri eğrileri	107
5.29. (a) yüzey normali (100) ve (b) yüzey normali (001) olan Fe implante edilmiş TiO ₂ tek kristaline ait paralel ve dik pozisyonlarına ait FMR spektrumları	109
5.30. Fe implante edilmiş (100) ve (001) TiO ₂ tek kristaline ait (a) in-plane geometri rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı. (b) out-of-plane geometri rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı	110
5.31. Farklı implantasyon dozlarında Fe ile implante edilen TiO ₂ tek kristallerinde demir konsantrasyonunun derinlik ilişkisi	111
	114

5.32. Co implante edilmiş (100) TiO_2 örneğine ait (a) sıfır alan altında (ZFC) soğutma ve belli alan altında (FC) soğutma yapılarak elde edilen sıcaklık-manyetizasyon eğrisi. (b) 11 K-300 K aralığında farklı sıcaklıklarda alınmış histeri eğrileri	115
5.33. Co implante edilmiş (001) TiO_2 örneğine ait (a) sıfır alan altında (ZFC) soğutma ve belli alan altında (FC) soğutma yapılarak elde edilen sıcaklık-manyetizasyon eğrisi. (b) 11 K ve 300 K sıcaklıklarında alınmış histeri eğrileri	117
5.34. Co^+ implante edilmiş (a) (100) ve (b) (001) düzlemleri TiO_2 tek kristallerine ait paralel ve dik pozisyonlarına ait FMR spektrumları	118
5.35. Co^+ implante edilmiş TiO_2 (100) tek kristaline ait (a) in-plane düzlemde ve (b) out-of-plane düzlemde alınmış FMR rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı	119
5.36. Co^+ implante edilmiş TiO_2 (001) tek kristaline ait in-plane düzlemde alınmış FMR rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı	120
5.37. Co implante edilmiş (100) TiO_2 örneğine ait direnç sıcaklık bağımlılığı	121
5.38. Co implante edilmiş TiO_2 örneğine ait 9 K sıcaklığında Co^{2+} paramanyetik merkezine ait ESR çizgileri	121
5.39. Çok katlı ince film tabakaları	125
5.40. $\text{MnIr}/\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ çok katlı ince film örneğine ait $T=10\text{K}$ ve 400K , 300K , 200K , 100K sıcaklıklarında alınmış M-H histeri eğrileri	126
5.41. (a) 5 nm ve (b) 10 nm kalınlıklarında $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ ferromanyetik ince filmleri için farklı sıcaklıklarda M-H histeri eğrileri	128
5.42. $\text{MnIr}/\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ çok katlı ferromanyetik örneğine ait oda sıcaklığında in-plane düzlemde rezonans alan değerinin açısal bağımlılığı	128
5.43. $\text{MnIr}/\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ çok katlı örneğine ait out-of-plane geometride paralel ve dik pozisyonlarda FMR sinyali	129
5.44. $\text{MnIr}/\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ çok katlı örneğinin out of plane geometride FMR ölçümlerine ait rezonans alanın açısal bağımlılığı	130
5.45. (a) $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (5 nm)/ $\text{AlSi}(3\text{nm})$ (b) $\text{Ta}(5\text{nm})/$	

$\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (10 nm)/AlSi(3nm) örneklerine ait out-of-plane düzleminde paralel ve dik pozisyonlarda elde edilmiş FMR sinyalleri

131

5.46. 5 nm ve 10 nm kalınlıklı Ta(5nm)/ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ /AlSi(3nm) ince filmlerine ait **(a)** in-plane düzlemde alınmış **(b)** out-of-plane düzlemde alınmış FMR ölçümlerine ait rezonans alanın açısal bağımlılığı

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Demir grubu iyonlarının p etkin magneton sayıları.	17
3.1. Seyreltik ferromanyetik oksitlerde yüksek sıcaklık ferromanyetizması	46
4.1. EPR sistemi için tanımlı bandlar	54
5.1. Rutile kristali içinde iki denk Fe^{3+} merkezlerinin temel eksen yönleri	66
5.2. Fe^{3+} için kristal alan parametreleri	67
5.3. Rutile kristalinde Mn^{4+} merkezlerinin temel eksenlerinin yönelimleri	72
5.4. Teorik modelleme sonucu elde edilmiş olan TiO_2 rutile kristalinde paramanyetik iyonların spin Hamiltonyen parametreleri	73
5.5. Farklı implantasyon dozlarında ZnO örneklerinin listesi	85
5.6. Anizotropik rezonans alanları modellenirken kullanılan bazı serbest enerji terimleri	95

1. GİRİŞ

Çağımızda ihtiyaçlar büyük bir hızla artarken teknolojiye bu ihtiyaçları karşılamak için gelişmektedir. Elektronların spin kimlikleri de kullanılarak yük kimliklerinin yanında yeni bir bilgi kanalı sunan spintronik malzemeler, bilişim dünyasındaki yeni ve oldukça popüler bir teknolojik trenddir. Bilim dünyasında bu alanda uzun zamandır büyük çalışmalar yapılmakta ve oldukça güzel sonuçlar elde edilmektedir. Spintronik temeline dayalı yapılmış olan teknolojik malzemeler endüstri dünyasında çoktan yerini almış durumdadır. Kalıcı hafıza, pikotesla sensörler ve okuma kafaları,... gibi bilişim dünyasında ve hayatı kolaylaştıran bir çok teknoloji alanında büyük yer edindiler. Spintronik cihazlar alışılmış yük temelli cihazların üzerine bir sürü avantajlar sunar. Bunlar, hızda artış, güç tüketiminde düşüş ve entegre devrelerin daha kompakt (küçük) hale gelmesi [1]. Tüm bu özelliklerde elektronik endüstrisinde bu malzemelere büyük ilgiye neden olmaktadır. Fakat spintroniklerin potansiyeli bu kadarla kısıtlı değil. Spin manyetik ve elektrik alan ile hatta optiksel olarak da manipule edilebilir. Buda yeni nesil çok fonksiyonlu cihazların üretimine yol açmaktadır. Ancak hala daha iyisini, daha mükemmeli elde etmek için bu alandaki çalışmalar süre gelmektedir.

1970 lerin başlarında Tedrow ve Meserve, elektron tünelleme süreçlerinde spinlerin korunacağını, dolayısı ile iki ferromanyetik tabaka arasındaki elektronların tünellemesinin spine duyarlı olabileceğini göstermiştir. Julliere 1975 de manyetik direnç (junction magnetoresistance, JMR) gösteren ferromanyetik/yalıtkan/ferromanyetik bağlantılarındaki tünellemeyi gösteren modeli geliştirdi. 1985 yılında Johnson ve Silsbee tarafından ferromanyetik metal bir tabakadan manyetik olmayan metal bir tabakaya spin kutuplu elektronların geçtiği gösterilmiştir. 1988 de aşırı büyük manyetik direnç (giant magnetoresistance, GMR) 'in keşfiyle kuantum elektroniğinde yeni bir alan açıldı. Bu alanda ki çalışmaları ile Albert Fert ve Peter Grünberg 1997 Nobel Fizik Ödülü' ne layık görüldüler. GMR etkisinin büyük önemi, taşıyıcıların spinlerinin değiştirilmesiyle malzemenin elektriksel direncinin değiştirilebilmesidir [2].

Elektronlar spini $\frac{1}{2}$ olan fermiyonlar olup “spin-up” ve “spin-down” olmak üzere iki duruma sahiptirler. Spintronik malzemeler elektronun bu kimliğinden yararlanılarak tasarlanmış malzemelerdir. Spin elektroniği yada kısaca “spintronik”, nano biliminde birkaç bilim dalını birden ilgilendiren ve çok hızlı büyüme gösteren yeni bir çalışma alanıdır.

Spintronik aygıtlar elektronların sadece yük değil aynı zamanda da spin özelliği kullanılarak çalışan cihazlardır. Yani spintronik malzemeler elektronların bir spin kimliğine de sahip oldukları temel prensibine dayanılarak elde edilmiş malzemelerdir. Manyetik malzemelerde spin aşağı ve spin yukarı elektron popülasyonları birbirine eşit değildir, dolayısıyla bu malzemelerde elektrik akımı spin kutuplu olarak akar, buda bize yeni bir bilgi kanalı verir. Spintronik malzemeler daha hassas ve daha küçük boyutlarda sensör yapmak, elektriksel beslenmeye gerek duymayan kalıcı hafıza (non-volatile RAM) elde etmek için kullanılmaktadır. Yeni nesil sensörler, duruma göre ferromanyetik, antiferromanyetik ve paramanyetik metallere yapılmış çok katmanlı yapıların GMR etkileri ile çalışmaktadır [3].

Geleceğin spintronik teknolojisinin seyreltik manyetik yarıiletkenler, DMSs (diluted magnetic semiconductures) üzerine dayalı olacağı düşünülmektedir [4]. Bu nedenle de son zamanlarda bu alana ilgi büyük ölçüde artmıştır. Son zamanlarda oksit temelli DMS' ler üzerinde yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gözlenmiştir. Co ile katkılanmış TiO_2 sisteminde oda sıcaklığında ferromanyetizma ilk kez Matsumoto ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir [5]. Yapılan birçok deneysel çalışmaların ardından bu malzemelerde 650 K üzerinde Curie sıcaklığına ulaşılmış ve yüksek Curie sıcaklığının örneğin hazırlama koşullarına ve katkılanan iyonun konsantrasyonuna bağlı olduğu anlaşılmıştır [6]. ZnO bant genişliği yaklaşık 3.4 eV olan II–VI tipi yarı iletken olup DMS çalışmalarında oldukça popüler bir malzemedir. ZnO birçok 3d grubu geçiş metal iyonları ile katkılanmış ve üzerilerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bunların bir kısmında oda sıcaklığında Ferromanyetizma gözlenirken [7, 8, 9], diğerlerinde de paramanyetizma ve spin-glass özellik gözlenmiştir [10]. Seyreltik manyetik yarı iletken malzemelerinde oda sıcaklığında ferromanyetik özellik elde etmek başarılı olursa da, bu malzemelerin ferromanyetik özelliklerinin mikroskopik kaynağının anlaşılması hala karmaşıklığını korumaktadır. Bu malzemelerde gözlenen ferromanyetizmanın “intrinsic” (örgü içinde yerleşmiş seyreltik manyetik iyonlardan) kaynaklı mı yoksa “extrinsic” (yani oksit içinde meydana gelen istenmeyen katkıların fazlarından) kaynaklı mı olduğu halen tartışılmaktadır. Üstelik katkılanmış manyetik iyonların yerel çevresi de yakınındaki oksijen boşlukları kadar da, bu tip malzemelerin manyetik özelliklerinde önemli rol oynamaktadır. Teorik çalışmalar katkılanan iyonun manyetik durumunun kristal içindeki yerel çevresine karşı çok hassas olduğunu göstermektedir. Katkılanan manyetik iyonun özelliklerini etkileyen örgü kusurları, iyon boşlukları, kirlilikler ve çok sayıda başka faktörler vardır [11-13]. Bu alandaki çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiş olsa da, bu tip malzemelerde gözlemlenen Elektron

Spin Rezonans (ESR) ise kristalin yerel manyetik ve yapısal özelliklerinin araştırılmasında çok iyi bir yöntemdir. Kristal katkılındığında, kristalde bir iyon çeşidi yerine oturan manyetik iyonun lokal çevresinin incelenmesinde etkili ve geçerli bir yöntemdir [14 - 16].

Bu tez çalışmasında farklı alt-taşlar, farklı geçiş grubu metal iyonları ile değişik şartlarda iyon implantasyon yöntemi kullanılarak katkılanmış ve bu elde edilen örneklerin manyetik özellikleri ESR, FMR ve VSM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca DC sputter yöntemi ile elde edilen spintronik amaçlı üretilmiş çok katlı ve tek katlı manyetik ince film örnekleri de manyetik özellikleri açısından incelenmiştir. Çalışmalarda incelenen örnekler;

- Tek kristal (100) ve (001) TiO_2 rutile alt-taşları 1.50×10^{17} iyon/ cm^2 dozda ve $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğuna sahip 40 keV Fe^+ iyonları implante edilmişlerdir. İmplantasyondan sonra örnekler atmosfer ortamında 1 saat süre ile 950°C sıcaklığında tavlantı yapılmıştır. Daha sonra bu çalışmaya ilaveten, yine aynı şartlarda Fe^+ iyonları implante edilmiş TiO_2 tek kristalleri üretilip, herhangi bir tavlantı yapılmamış örnek grupları incelenmiştir.
- Tek kristal (001) ve (100) TiO_2 rutile, iyon akım yoğunluğu yaklaşık $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olan 40 keV Mn^+ iyonları ile 1.5×10^{17} iyon/ cm^2 dozda implante edilmişlerdir. Örnekler hava ortamında bir saat boyunca $T=950^\circ\text{C}$ sıcaklıkta tavlantı yapılmıştır.
- Kalınlığı yaklaşık 100 nm olan ZnO (0001) ince filmleri $(11\bar{2}0)$ düzleminde, tek kristal Al_2O_3 alt-taşı üzerine büyütülüp 40 keV Ni^+ iyonları ile $0.25-1.25 \times 10^{17}$ iyon/ cm^2 doz aralığında implante edilmiştir. Bu örnekler iki gruba ayrılıp; birinci grup örnekler implantasyondan sonra atmosfer ortamında 30 dakikalığına 1000°C sıcaklığında tavlantı yapılmıştır, ikinci grup örnekler ise tavlantı yapılmamıştır.
- Kalınlığı yaklaşık 35 nm olan (0001) düzlemlili ZnO ince filmleri tek kristal Al_2O_3 $(11\bar{2}0)$ alttaşı üzerine büyütülerek, 40 keV Co^+ iyonları ile iyon akım yoğunluğu $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak $0.25-2.0 \times 10^{17}$ iyon/ cm^2 aralığında implantasyon dozlarında implante edilmiştir.
- Tek kristal (0001) ve $(11\bar{2}0)$ ZnO iyon akım yoğunluğu yaklaşık $7.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olan 40 keV Co^+ iyonları ile 0.5, 1.0 & 1.5×10^{17} iyon/ cm^2 dozlarında implante edilmiştir. Ayrıca iki tane, (0001) ve $(11\bar{2}0)$ ZnO alt taşları Co^+ iyonları ile 1.5×10^{17} iyon/ cm^2 dozunda 900 K sıcaklığı altında *sıcak implantasyon* yapılmıştır.

- Tek kristal (100) ve (001) TiO_2 rutile örnekleri 1.50×10^{17} iyon/ cm^2 doz değerine ve 8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğuna sahip 40 keV Co^+ iyonları ile 900 K sıcaklığında sıcak implantasyon yapılmış, sonrasında ise tavlanmamışlardır.
- Çok katlı spin valf yapısı $\text{MnIr}(10 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(4 \text{ nm})/\text{MgO}(1.5 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(2.5 \text{ nm})$ örneği ve kalınlıkları 5 nm ve 10 nm olan $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(5 \text{ nm})/\text{AlSi}(3\text{nm})$ ve $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(10 \text{ nm})/\text{AlSi}(3\text{nm})$ ince filmleri DC magnetron sputter sisteminde silisyum alt taşı üzerine hazırlanmıştır. Elde edilen bu ince filmler 1 saat süresince 350 °C sıcaklığında 3 kOe alan altında fırınlanmıştır.

2. MANYETİK REZONANS

Manyetik rezonans fenomeni hem manyetik momente hem de açısal momentuma sahip olan manyetik sistemlerde gözlenip, bir dış statik manyetik alana tabi tutulan manyetik malzemede manyetik momentin malzemeye has bir frekans ile presesyon hareketi yapması ile ortaya çıkar. Bu malzemeye has presesyon frekansına Larmor frekansı (ω_0) denir. Bu karakteristik frekans Elektron Spin Rezonansı (ESR) mikrodalga bölgesine denk gelirken, Çekirdek Manyetik Rezonansı (NMR) ise radyo frekansı bölgesine denk gelir [14, 17, 18].

Malzemeye paramanyetik özelliğini kazandıran manyetik dipoller net elektronik ya da çekirdek açısal momentumundan kaynaklanır. Elektronların kazandırdığı manyetik dipoller ise net spin veya net yörüngesel momentten veya bunların etkileşimlerinden kaynaklanır. Eşlenmemiş elektrona sahip maddeler, sahip oldukları spin momentinden dolayı paramanyetik özellik gösterirler. Bu paramanyetik malzemeler kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda, elektron spinlerinin alana paralel ve antiparalel yönelimleri sonucu iki farklı enerji değerine sahip olurlar. Bu iki enerji değerinin farkına eşit bir enerji ile elektromanyetik dalga uygulandığında spin durumları arasında geçişler olur. Bu geçişler EPR de spektrum olarak gözlenir. Yani, EPR spektrumundaki pikler enerji düzeyleri arasındaki geçişleri ifade eder [14-16].

Serbest bir atomun manyetik momenti üç ana kısımdan oluşur; elektronların sahip oldukları spin, çekirdek etrafındaki yörünge açısal momentumları ve uygulanan manyetik alanın etkisi ile ortaya çıkan yörünge moment değişimi. Maddenin manyetik alınganlığı $\chi = M/B$ (cgs) şeklindedir. Paramanyetik malzemelerde manyetizmanın kaynağı elektron spinini ve çekirdek etrafındaki yörünge açısal momentumu olup, manyetik alınganlığı pozitif değere sahiptir. Bir paramanyetik örnek, dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında bu alan yönünde, büyüklüğü uygulanan alanın fonksiyonu olan bir manyetik momente sahip olan, alan uygulanmadığında ise net manyetik momente sahip olmayan malzemeler olarak tanımlanabilir. Bazı malzemeler ise manyetik alınganlığı negatif değere sahip olup, uygulanan bir manyetik alanın içerisinde iken, bu uygulanan alanın etkisi ile ortaya çıkan yörünge momentumu değişiminden kaynaklı, elektriksel yüklerin cismin içini manyetik alandan kısmen yalıtma eğilimini ile uygulanan alana ters yönde manyetik momente sahip olurlar. Bu malzemeler diyamanyetik malzemeler olarak adlandırılırlar. Yani, paramanyetizmanın kaynağı pozitif indüklenmiş moment iken diyamanyetizmanın kaynağı negatif indüklenmiş momenttir.

Manyetik malzemeler arasında önemli bir sınıf, kalıcı manyetik momente sahip olan örneklerdir (ferromanyetik, antiferromanyetik, ferrimanyetik). Bu örneklerde manyetik momentler arasındaki çok kuvvetli değiş-tokuş etkileşmesinden dolayı momentler belli yönde (birbirlerine paralel yada antiparalel) yönelirler. Böylece manyetik alan yokluğunda bile ferromanyetik ve ya ferrimanyetik malzemelerde kendiliğinden ortalama mıknatıslanma (yani, birim hacimdeki toplam manyetik moment) oluşur. Ancak manyetik rezonans olayını klasik olarak tartışırken kullanılan matematiksel denklemler açısından rezonansa getiren manyetik moment alan etkisiyle mi yoksa kendiliğinden mi oluşuyor fark etmiyor.

Açısal momentum ile manyetik momenti ilişkilendiren formül;

$$\mu = \gamma G \quad (2.1)$$

Burada μ manyetik dipol moment, G açısal momentum ve γ jiromanyetik oran olup elektron için e/mc , çekirdek için e/Mc mertebesinde. Böyle bir dipol bir H manyetik alanına tabi tutulursa hareketin denklemi;

$$\frac{dG}{dt} = \mu \times H \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte Eşitlik (2.1)' i kullanarak Eşitlik (2.2) sadece $G-H$ ve ya $\mu-H$ değişkenleri üzerinden yazılabilir;

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dt} &= \gamma G \times H \\ \text{veya} \\ \frac{d\mu}{dt} &= \gamma \mu \times H \end{aligned} \quad (2.3)$$

H manyetik alanının Kartezyen koordinatlarda z yönünde olduğunu düşünürsek bu eşitliğin çözümü;

$$\begin{aligned} M_x &= M \sin \alpha \cos(\omega_L t + \varepsilon) \\ M_y &= M \sin \alpha \sin(\omega_L t + \varepsilon) \\ M_z &= M \cos \alpha \end{aligned} \quad (2.4)$$

H manyetik alanı altında manyetik momentin hareketi bu H çevresinde ω_L açısal hızıyla düzgün presesyon hareketidir.

$$\omega_L = -\gamma H \quad (2.5)$$

Burada ω_L larmor frekansı olarak adlandırılır.

Serbest bir atom veya iyon elektronik sisteminde net bir açısal momentuma sahip olduğu zaman kalıcı bir manyetik dipol momente sahip olacaktır. Bu ikisini bir birine bağlayan jiromanyetik oran ise;

$$\gamma = -g(e/2mc) \quad (2.6)$$

Eşitlikteki negatif işaret elektronun negatif yükünden kaynaklanmaktadır. Burada g birimsiz bir büyüklük olup, değeri toplam açısal momentuma neden olan orbital ve spinden gelen relatif katkıya bağlıdır. Serbest elektron için spinden kaynaklı g değeri yaklaşık 2 değerine eşittir.

2.1. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS

2.1.1. Bohr Manyetonu ve Jiromanyetik Oran

Elektron çekirdek çevresinde r yarıçaplı yörüngesinde v hızı ile dolarken, m kütesine ve e yüküne sahip olduğu için xy düzleminde, dolaştığı yörüngede bir “i” akımı oluşturur. Elektronun yörüngesindeki dolanım frekansı ν ’ nün hız cinsinden ifadesi,

$$\nu = v/2\pi r \quad (2.7)$$

akımın ifadesi ise,

$$i = e\nu \quad (2.8)$$

i akımı taşıyan ve A alanına sahip halkanın oluşturduğu manyetik moment alana dik z yönünde,

$$\mu_z = iA \quad (2.9)$$

Akım ve alan değerlerini yerlerine yazarsak,

$$\mu_z = e\nu\pi r^2 \quad (2.10)$$

hız cinsinden değeri ise,

$$\mu_z = e\nu\pi r^2/2\pi r = eMr\nu/2M \quad (2.11)$$

Burada elektronun z eksenindeki orbital açısal momentumu,

$$\ell_z = Mr\nu \quad (2.12)$$

Bu eşitliği kullanarak manyetik momentumu açısal momentum cinsinden ifade edersek,

$$\mu_z = -e \hbar \ell_z / 2M \quad (2.13)$$

Böylece, manyetik moment ve yörünge açısal momentum birbiri ile orantılıdır. Bu oran $q/2M=\gamma$, jiromanyetik oran olarak adlandırılır. Elektronun yükü negatif olduğu için manyetik moment ile açısal momentum yönleri birbirine zıttır. Eksi işareti bunu gösterir.

Kuvantum mekaniksel olarak $\ell_z = \hbar L$ olduğundan,

$$\mu_z = -e \hbar L / 2M \quad (2.14)$$

Elde ettiğimiz bu yeni orana Bohr Manyetonu adı verilir,

$$\beta_e = e \hbar / 2M = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} = 9.274 \times 10^{-21} \text{ erg/G (ve ya erg/Oe)} \quad (2.15)$$

değerine sahiptir. Ancak, yaptığımız klasik hesap sadece yörüngesel momentler için geçerlidir. Klasiksel hesap elektronun spin momentini için yapılamaz. Kuvantum mekaniksel analiz çok karışık olup biz sadece bunların neticesinde elde edilen genel ifadeyi vermekle yetineceğiz. Daha genel olarak jiromanyetik oran,

$$\gamma = gq/2M \quad (2.16)$$

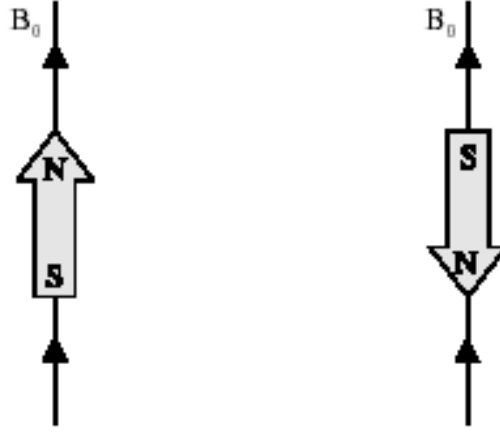
Elektron spininin manyetik momentini ise;

$$\mu_s = \gamma_e \hbar S = -g_e \beta_e S \quad (2.17)$$

Burada g_e serbest elektron için g faktörü olup değeri 2.0023' e eşittir [15, 16].

2.1.2. Elektron Spin Rezonansın Basit Kuvantum Mekaniksel Tartışması

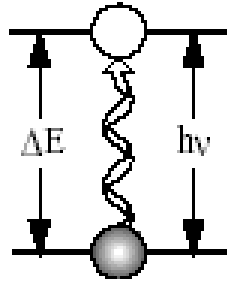
Serbest elektron μ manyetik momentine sahip olduğu için bir B manyetik alanına yerleştirildiği zaman sanki birer küçük mıknatıs çubuklarıymış gibi davranır. Mıknatıs alan ile aynı yöne yöneliyorsa, bu durum minimum enerji durumu olup kararlı durumudur ve $m_s = -1/2$ durumuna karşılık gelir. $m_s = +1/2$ durumunda ise mıknatıs alan ile ters yönde yönelmiştir, bu maksimum enerji durumu olup, sistemin bu ikinci durumuna geçmesi için enerji soğurulması gerekir. Bu sistemin enerjisi $E = -\mu \cdot B$ yada CGS $E = -\mu \cdot H$ dır. Manyetik olmayan maddelerde CGS sisteminde $B = H$ alınabilir. EPR çalışmalarında CGS sistemi ve H kullanımı daha yaygındır.



Şekil 2.1. Manyetik alanda minimum ve maksimum enerji değerlerine sahip olacak şekilde manyetik dipol yönelimleri.

Daha önce gördüğümüz gibi, mıknatıs çubuğa, uygulanan manyetik alandan dolayı tork (döndürücü kuvvet) etkisiyle çubuk statik alan etrafında presesyon hareketi yapar. Bu presesyon hareketinin frekansı $\omega = -\gamma H$ olup, Larmor frekansı olarak adlandırılır.

Bu enerji farkına eşit enerji kuantına sahip elektromanyetik dalga uygulandığında rezonans olayı gerçekleşir ve enerji soğurulur. Bu enerji soğurulması sonucunda elektron alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçer. Aynı olayı kuantum mekaniksel olarak tartışırsak, manyetik alan (H) etkisiyle elektron spin enerji seviyeleri farklı yapılır.



Şekil 2.2. Elektromanyetik enerjinin emilimi ile oluşan geçiş

Bunu matematiksel olarak tartışmak için, uygulanan H alanında elektron için Hamiltonyen,

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} \quad (2.18)$$

Manyetik alan yönünü z olarak kabul edersek,

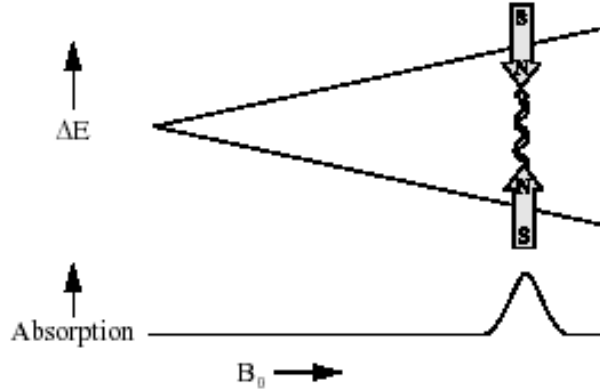
$$H = g\beta_e H m_s \quad (2.19)$$

Homojen bir manyetik alanda spin açısal momentumu $\pm 1/2$ değerine sahip olan serbest elektronun spininin alanı ile aynı ve zıt yönelmesine karşılık gelen iki enerji düzeyi $\pm 1/2 g\beta_e H$

olan elektron Zeeman enerji düzeyleridir. Böylece iki Zeeman düzeyi arasında geçiş olması için rezonans koşulu,

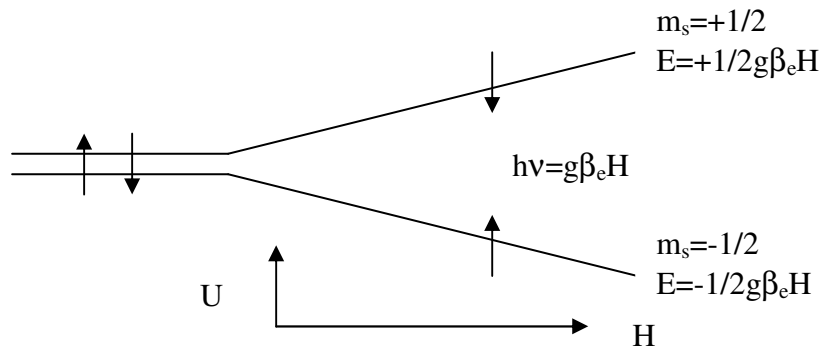
$$h\nu = \Delta E = g\beta_e H \quad (2.20)$$

Bu rezonans 3000 Oe civarındaki bir H statik manyetik alanında, bu alana dik ve frekansı 9 GHz civarında olan bir mikrodalga alanı ile sağlanır.



Şekil 2.3. Spin durumu enerjilerinin uygulanan manyetik alana bağlı olarak değişimi

Herhangi bir manyetik alan uygulanmazken, iki spin durumunda aynı enerjiye sahip iken, manyetik alan artarken iki spin durumu arasındaki enerji farkı buna bağlı olarak lineer artış gösterir.



Şekil 2.4. Manyetik alanda S=1/2 için enerji seviyeleri

Dolayısıyla, $\nu = kH = \frac{gB}{h} H$ lineer bağıntısından dolayı manyetik rezonans deneyleri farklı frekans ve manyetik alanlarda yapılabilir.

2.1.3. g- Faktör

H manyetik alanı uyguladığımızda elektronun gördüğü manyetik alan

$$H_{\text{eff}}=H_0+H_{\text{yerel}} \quad (2.21)$$

Burada H_0 spektrometrenin mıknatısının oluşturduğu manyetik alan, H_{yerel} ise malzeme içindeki çevredeki manyetik momentlerden dolayı elektron üzerinde oluşan ekstra bir manyetik alandır. Bu durumda malzeme için g-faktör değeri, serbest elektronun g_e değerinden farklı efektif g-faktörü değerini alır. Her manyetik malzeme için g-faktör ayrı bir değere sahiptir ve malzeme için bir kimlik bilgisidir.

Yerel manyetik alanın en basit örneği elektron yörünge hareketinden oluşan bir ekstra alandır. Ancak ekstra alan etkisini tartışmak yerine incelenen sistem içinde elektron spini ile birlikte yörünge momentinin bulunduğu durumu tartışmak daha doğrudur.

Eğer bir paramanyetik malzemede her bir çiftlenmemiş elektrona karşılık gelen manyetik momentin büyüklüğü aynı olsaydı, bütün malzemeler için rezonans alan değerleri eşit olurdu. Bu nedenle g faktördeki bu sapma, paramanyetik moleküllerde manyetik momentin sadece serbest elektron spin momentlerinden kaynaklanmadığını gösterir.

Spin açısal momentumunun kendi başına yetersiz kalmasından oluşan bu çelişkiyi gidermek için, $\hbar S$ spin açısal momentumu ile birlikte $\hbar L$ yörünge açısal momentumu ve $\hbar S$ ile $\hbar L$ toplamı olan $\hbar J$ toplam açısal momentumu kullanılır. L ve S momentumları, spin-yörünge etkileşmesiyle J toplam açısal momentumunu oluşturur. Buna **LS bağlaşması** adı verilir.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.22)$$

J doğrultusuna zıt yönde oluşan toplam açısal momentum

$$\vec{\mu}_j = -g_j \beta \vec{J} \quad (2.23)$$

g_j değeri ise

$$g_j = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / [2J(J+1)] \quad (2.24)$$

Bu Lande g-faktörü olarak adlandırılır.

Etkileşmeler dikkate alınan bu yeni durum için, manyetik alandaki Hamiltoniyeni yeniden yazarsak,

$$H = -\vec{\mu}_j H = g_j \beta J \cdot H \quad (2.25)$$

Enerji düzeyleri arasındaki fark ise,

$$\Delta E = h\nu = g_j \beta H \quad (2.26)$$

Enerji düzeyleri arasındaki geçişler için rezonans alanı ise g_j' ye bağlı olarak

$$H_{\text{rez}} = h\nu / g_j \beta \quad (2.27)$$

2.1.4. Dipolar Etkileşme ve Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Uygulanan homojen bir manyetik alandaki etkileşme eğer sadece çiftlenmemiş elektronlar arasındaki etkileşme olsaydı, EPR spektrumu tek bir çizgiden oluşurdu ve elde edeceğimiz tek bilgi g -faktörü olurdu. Bunun sonucu olarak da EPR tekniği bize sınırlı bilgi vermiş olurdu. Neyse ki durum öyle değil, diğer etkileşmeler sayesinde elde edilebilecek zengin çizgi spektrumu sayesinde, çalışılan örnek hakkında detaylı bilgi edinilebilir.

Bir dipolün manyetik rezonans spektroskopisi, çevresindeki manyetik dipollerin (elektronik veya nükleer) yöneliminden hassas olarak etkilenir. Çevredeki bu dipoller merkez dipol üzerinde yerel bir manyetik alan oluşturur (H_{yer}). Bu etkinin sonucu olarak EPR spektrumunda yarılmalar olur. Oluşan her bir spektrum, spin durumları hakkında bilgi verir.

Dipolar etkileşmelerden birincisi elektron-spin manyetik dipolü ile çekirdeğin etkileşmesidir. Bazı çekirdekler kendine özgü spin açısall momentumuna sahiptir. Çekirdeğin spin kuantum sayısı I ile gösterilir ve $1/2, 1, 3/2, 2, \dots$, değerlerini alır. Çekirdek $2I+1$ sayıda enerji seviyesine sahiptir. Kütle numarası ve atom numarası çift olan bütün çekirdeklere I sıfıra eşittir. Atom numarası tek fakat kütle numarası çift ise I tam sayıdır. Eğer her ikisi de tek ise I buçuklu değere sahiptir.

Manyetik alan yönünü z eksenini kabul edersek, elektron manyetik moment operatörü, elektron spin operatörüne bağlı olarak,

$$\mu_{ez} = \gamma S_z \hbar = -g \beta_e S_z \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilir. Nükleer manyetik operatörü nükleer spin operatörüne bağlı olarak,

$$\mu_{nz} = \gamma_n I_z \hbar = g_n \beta_n I_z \quad (2.29)$$

Manyetik moment operatörüne bağlı olarak $H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ ile verildiğinden, elektron ve nükleer spin Hamiltonyen operatörleri;

$$H_e = g\beta_e H S_z \quad (2.30)$$

$$H_n = -g_n\beta_n H I_z \quad (2.31)$$

Çekirdek manyetik momenti sıfırdan farklı olduğunda, elektron spin manyetik momenti ile aşırı ince yapı etkileşmesi oluşturur. Aşırı ince yapı etkileşmesi anizotropik veya izotropik olabilir. Küresel simetriye ve çekirdek pozisyonunda ($r=0$) bulunma olasılığına sahip s-dalga fonksiyonlu elektronlar için etkileşme izotropiktir. Bu izotropik etkileşimin Hamiltonyeni,

$$H_{izo} = A_0 S_z I_z \quad (2.32)$$

$$A_0 = (2/3)\mu_0 g\beta_e g_n\beta_n |\psi(0)|^2 \quad (2.33)$$

$|\psi(0)|^2$ ifadesi elektronun çekirdekte bulunma olasılığını gösterir, $a_0 = A_0/g_e\beta_e$ sabitine ise izotropik aşırı ince yapı sabiti denir.

Anizotropik etkileşme ise, küresel simetriye sahip olmayan ve çekirdek pozisyonunda bulunma olasılığı olmayan p, d, f tipi dalga fonksiyonları için meydana gelir. Bu durumda elektron ve çekirdek spinleri arasındaki manyetik etkileşme Hamiltonyeni,

$$H_{dipol}(r) = -(\mu_0/4\pi) g\beta_e g_n\beta_n \left[\frac{(\vec{S}^T \vec{I} / r^3) - 3(\vec{S}^T \vec{r})(\vec{I}^T \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.34)$$

$$H_{dipol} = S^T T I \quad (2.35)$$

Buradaki T matrisi simetrik izsiz ve matris olup, anizotropik etkileşmeyi tanımlar. Sonuçta izotropik ve anizotropik etkileşmeyi bir terimde toplarsak,

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{1}_3 + \mathbf{T} \quad (2.36)$$

Burada gerçek ve simetrik olan matris $\mathbf{A}$ toplam aşırı ince yapı etkileşme tensörüdür. $\mathbf{1}_3$ ise 3x3 lük birim matristir, A_0 ' ın değeri $\text{tr}(\mathbf{A})/3$ ' e eşittir. Aşırı ince yapı etkilşme Hamiltonyenini de katarak sistemin toplam Hamiltonyenini en genel şekilde yazarsak,

$$H = g\beta_e \vec{H} \vec{S} - g_n\beta_n \vec{H} \vec{I} + I.A.S \quad (2.37)$$

2.1.5. Zeeman Enerji Anizotropisi

Büyük manyetik alan ve küçük aşırı ince etkileşmesi için enerji seviyeleri elektron spin m_s ve çekirdek spini M_s kuvantum sayılarına bağlı olarak verilir:

$$E = g\beta m_s H - g_n\beta_n M_s H + I m_s M_s \quad (2.38)$$

Gözlenen EPR geçişlerinde seçim kuralları ise elektron spini için $\Delta m_s = \pm 1$ ve çekirdek spini için $\Delta M_k = 0$ ($M_k = -I_k, -I_k + 1, \dots, I_k$) olur.

Bazı kristal sistemlerinde EPR spektrumu, örneğin yönelimine bağlı olarak değişir. Yani sistem anizotropik davranış gösterir. Anizotropik davranış gösteren paramanyetik merkezler aşağıdaki şekilde sıralanabilir [14].

- Serbest radikaller
- Ligandlarla çevrili geçiş iyonları
- Örgü kusurları

Bu merkezlerin anizotropik özelliklerinde kristalin translasyon simetrisi değil, en yakın komşuların belirlediği yerel simetrisi önemlidir. Bu lokal simetri tipleri;

- I. Kübik simetri: burada g-faktör anizotropisi gözlenmez. Bu durumda ancak kristal alan etkisiyle meydana gelen ince yapı anizotropisi ve sadece $S > 3/2$ spinler için gözlenebilir. Bu simetride üçe ayrılır.
 - i. Kübal: merkez bir nokta etrafında sekiz komşu atom vardır.
 - ii. Oktahedral: merkez bir nokta etrafında altı komşu atom vardır.
 - iii. Tetrahedral: merkez bir nokta etrafında dört komşu atom vardır
- II. Uniaxial simetri: kristal içine yerleşmiş paramanyetik örnek, temel eksen etrafında dönü simetrisine (örneğin, 90° tetragonal ve 60° hekzagonal kristal) sahiptir. Manyetik alan temel eksene dik düzlem dışında herhangi bir düzlem içinde çevrildiğinde anizotropi gözlenir.
- III. Rombik simetri: bu durumda temel eksenel simetriye ilaveten eksene dik bir düzlem içinde ilave 180° lik anizotropi gözlenir.

Sistem anizotropik davranış gösterdiğinde, g-faktöründe anizotropik yapı göstermesi beklenir. Bu durumda g faktör $\mathbf{g}$ tensörü ile ifade edilir. Çekirdek etkileşmesini ihmal ederek Hamiltonyeni temel eksen sisteminde yazarsak,

$$H = \beta(g_1 H_x S_x + g_2 H_y S_y + g_3 H_z S_z) \quad (2.39)$$

Burada $\mathbf{g}$ tensörü diyagonaldır. Çoğunlukla eksenel simetride g-faktör, $g_1 = g_{||}$ ve $g_2 = g_3 = g_{\perp}$ şeklinde ifade edilir.

Eğer kübik yerel simetri varsa g-faktör izotropiktir ve değeri de basit rezonans değerine eşittir. Fakat, tetragonal veya rombik simetri olduğu zaman g-faktörü anizotropisinin sonucu olarak rezonans değeri ve bunlardan bulunan, efektif (gözlenen) g-faktör manyetik alanın

yönüne bağlıdır. H manyetik alanı z eksenine paralel uygulandığını ve örneğin z ekseninden y eksenine doğru döndürüldüğünü düşünersek, tetragonal kristal için efektif g-faktör,

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad (2.40)$$

olarak değişir. Burada θ , uygulanan H manyetik alanı ile simetri eksenini arasındaki açıdır. Böyle bir sistem için Hamiltoniyeni çekirdek etkileşmesini ihmal ederek yazarsak,

$$H = \beta_e [g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z S_z] \quad (2.41)$$

Rombik simetriye baktığımız zaman efektif g-faktör ;

$$g^2 = (g_1^2 \cos^2 \varphi + g_2^2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \theta + g_3^2 \cos^2 \theta \quad (2.42)$$

Burada θ ve φ simetri eksenlerinden hesaplanır. Dolayısıyla x, y, z yönleri simetri eksenleri ile çakıştığı zaman, rombik simetrlili sistemin Hamiltoniyeni Eşitlik (2.39)' deki gibi olur.

2.2. PARAMANYETİK MALZEMELER

Paramanyetik özellik gösteren, EPR çalışmalarına elverişli yapıları aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz [14];

- Katı, sıvı ve gaz fazlardaki serbest radikaller
- Yarı dolu elektron kabuklarına sahip serbest atom ve iyonlar (geçiş grubu elementleri). Bunlar arasında 3d (demir grubu) iyonları ve 4f (nadir toprak) elementleri en önemli olanlardır.
- Tek sayıda elektrona sahip atom veya moleküller. Örgü kusurları bulunan kristaller. Bu sınıfta iyi bilinen F merkezidir; negatif iyon boşluğu olan kristalde elektronun bu boşluğa yerleşmesiyle oluşur. Kusurlu kristale paramanyetik özellik katılmış olur.
- Yarı iletkenler ve metaller gibi serbest (iletim) elektronları içeren sistemler. Bu sistemlerde gözlem yapabilmek için düşük sıcaklık ve saf malzemeye gereksinim duyulmaktadır.

2.2.1. Geçiş Grubu İyonları

Geçiş grubu olan iyonlar 3d, 4d, 5d, 4f ve 5f gruplarının üyesidirler ve EPR çalışmalarında önemli yere sahiptirler. Yaklaşık olarak bilinen 106 elementin 55'i bu serilere aittir.

Geçiş iyonlarının EPR de yaygın olarak incelenmesinin sebepleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- I. Çeşitli sayıda çiftlenmemiş elektron içermesi açısından bu örnekler EPR çalışmalarına uygundur (toplam spin, $S = 0 \rightarrow 7/2$).
- II. Değişik yerel simetrlili (kübik ,vb.) ve çevresi iyi karakterize edilmiş merkezi iyon türlerini bulundurur.
- III. Hazırlanmasının kolaylığı ve kararlılığı ve mümkün oksidasyon durumlarının değişikliliği.
- IV. Mantıklı uygulamaların ve kristal alan modeli gibi uygun elektronik teorisinin kullanılabileceği modelleri içerir.

Geçiş iyon özelliklerini yorumlamadaki başarı, değişik enerji terimlerinin çoğu zaman birbirinden çok farklı olmalarıdır. En büyüğü elektronlar arası itme enerjisi, çok daha küçüğü spin-yörünge etkileşmesi ve en küçük olanı da Zeeman enerjidir. Böylece, pertürbasyon teorisi ESR hesaplarında başarıyla uygulanabilmektedir. Genellikle Zeeman terimi diğerleriyle kıyaslandığında küçüktür fakat EPR için çok önemlidir. Spin-yörünge enerjileri periyodik tablonun yarısının üstündeki iyonlar elektronlar arası itme enerjisi ile kıyaslandığında küçük olabilir. Bazen spin-yörünge ve Zeeman enerjileri aynı büyüklükte de olabilir ve böylece onları ele almak incelenen sisteme bağlıdır.

2.2.1.1. Demir Grubu İyonları

Demir grubu iyonları ile yapılan deney sonuçlarında, magneton sayıları $p \equiv g(\sqrt{J(J+1)})$ teorik sonuçlara uymamaktadır. Ancak teorik çalışmalar yörünge momenti dikkate alınmadan yapıldığı zaman deneysel sonuçlara uymaktadır. Değerler genelde $p \equiv 2(\sqrt{S(S+1)})$ magneton sayısı ile uyumlu çıkmaktadır. Tablo 1.1' de demir grubu iyonları için bu değerler verilmektedir. Buna göre, 3d grubu iyonları sanki hiç yörünge momenti yokmuş gibi davranırlar. Bu duruma yörünge açısal momentumunun kısıtlanması (Quenching) denir [14].

Tablo 1.1. Demir grubu iyonlarının p etkin magneton sayıları [14].

İyon	Atom düzeni	Temel düzey	$p(hesap) = g\sqrt{J(J+1)}$	$p(hesap) = 2\sqrt{S(S+1)}$	$p(deney)$
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9

4f grubu iyonları olan nadir toprak elementleri ile 3d grubu iyonları olan demir grubu elementleri, geçiş grubu iyonlarının üyesi olmalarına ve paramanyetik sınıflandırmada aynı gruba girmelerine rağmen farklı davranış gösterirler. Bu farklılığın sebebi, nadir toprak elementlerindeki paramanyetik özelliği sağlayan 4f kabuğu iyonun iç bölgesinde, 5s ve 5p kabuklarının altında bulunur. Demir grubu iyonlarında paramanyetizmanın kaynağı olan 3d kabuğu ise iyonun en dışında bulunur. Bunun sonucu olarak, 3d kabuğundaki çiftlenmemiş elektronlar çevre iyonların oluşturduğu düzgün olmayan bir kristal alandan etkilenirler. Bu kristal alanının etkisiyle L-S etkileşmesi büyük oranda kırılır. Ayrıca yörünge momentini L olan iyonlarda (2L+1) sayıdaki alt durum bu kristal alanın etkisiyle yarılr. Bu yüzden yörünge momentinin manyetik momente katkısı azalır.

2.2.1.2. Yörünge Açısal Momentumunun Kısıtlanması (Quenching)

Sabit bir çekirdeğe radyal doğrultuda uygulanan bir elektrik alanda, klasik bir yörünge düzlemi kararlı olup, açısal momentum bileşenleri L_x , L_y , L_z karakterize edilir. Kuantum teorisinde ise merkezci bir alanda sadece açısal momentum bileşenlerinden biri, genellikle L_z , ve toplam yörünge açısal momentumunun karesi L^2 sabit olur. Merkezci olmayan bir alanda yörünge düzlemi döner ve açısal momentum bileşenleri sabit olmayıp ortalama değerleri sıfır olabilir. Kristal içinde L_z bir hareket sabiti olmadığı halde sadece L^2 sabit olur. L_z 'nin ortalaması sıfır olduğunda açısal momentumun kısıtlanmasından söz edilir. Bir durumun manyetik momentini $\mu_B(L+2S)$ manyetik moment operatörünün ortalama değeri ile verilir. Manyetik alan z yönünde ise manyetik momente yörünge katkısı, L_z 'nin kuantum

beklenen değerine orantılı olacaktır. O halde L_z mekanik momenti kısıtlanmışsa yörünge manyetik momenti de kısıtlanmış olur.

Spin yörünge etkileşmesi hesaba katıldığında, yörünge momenti kısmen spin yönünde yönelmiş olur. Bu etkileşme spin ve yörünge momentinin paralel olmasını tercih ediyorsa toplam manyetik moment, sadece spinden gelen katkıdan daha büyük olacak ve g-faktörü de iki değerinden büyük olacaktır. Deneysel ölçümler spin-yörünge etkileşmesindeki işaret değişmesini doğrulamaktadır, yani kabuk yarıdan fazla doluyorsa $g > 2$, tam yarı doluyorsa $g = 2$ ve yarıdan az doluyorsa $g < 2$ olur.

2.2.1.3. Spin-Yörünge Bağlaşması ve Λ Matrisi

Yörünge açısal momentum değeri sıfır olan (radikaller gibi) çoğu moleküller için g-faktörü, serbest elektronun değeri olan yaklaşık 2 değerine eşittir. Fakat yörünge momentine sahip moleküllerde, yörünge momenti ile spin momenti etkileşerek, moleküle özgü efektif g-faktörü değeri oluşturur. Nadir toprak elementlerinde spin-yörünge etkileşmesi kristal elektrik alan etkisinden daha büyük olduğu için toplam J momenti, EPR spektroskopisi incelenmesinde kullanılabilir. Fakat 3d grubu iyonlarında durum bunun tersine olduğu için toplam J kullanılmaz. Kristal alan etkisiyle yarılan yörünge enerji seviyelerinden sadece taban durumu yeterlidir. Her bir düzeyin yörünge momenti sıfırdır, çünkü

$$\langle U_x | L_z | U_x \rangle = \langle U_y | L_z | U_y \rangle = \langle U_z | L_z | U_z \rangle = 0 \quad (2.43)$$

Spin-yörünge etkileşmesi için Hamiltonyen, $H = \lambda \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{S}$ şeklinde olduğundan, sistemin toplam Hamiltonyenini çekirdek etkileşmesini ihmal ederek yazarsak,

$$H = H_z + H_{sy} = g_e \beta \mathbf{H} \mathbf{S} + \beta \mathbf{H} \mathbf{L} + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} \quad (2.44)$$

EPR çalışmalarında sadece taban durum (L operatörünün projeksiyonu M olan) geçişleri ile ilgilenildiği için bu L operatörünü içeren Hamiltonyenden sadece S operatörünü içeren bir “Spin Hamiltonyen” çıkarmaya çalışacağız. L-S etkileşmesini sadece “efektif” olarak hesaba katacağız.

$$H = H(S) + H'(L, S) \quad (2.45)$$

Burada spin-yörünge etkileşmesi, L seviyelerini yaran kristal alan Hamiltonyen terimine göre daha küçük olduğundan, bunun etkisine pertürbasyon teorisini kullanarak bakarsak; birinci derece pertürbasyon terimi,

$$U(S)_M^{(1)} = \langle M | \beta \mathbf{H} \mathbf{L} + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} | M \rangle = (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \langle M | \mathbf{L} | M \rangle = 0 \quad (2.46)$$

$\langle L_z \rangle = 0$ olduğundan sıfıra eşittir. İkinci derece pertürbasyon terimi ise,

$$U(S)_M^{(2)} = - \sum_{M' \neq M} \frac{|\langle M | (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \mathbf{L} | M' \rangle|^2}{E_{M'}^{(0)} - E_M^{(0)}} \quad (2.47)$$

Bunu da değişik şekilde yazabiliriz;

$$U(S)_M^{(2)} = - \sum_{M' \neq M} \frac{(\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \langle M | \mathbf{L} | M' \rangle \langle M' | \mathbf{L} | M \rangle (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S})}{E_{M'}^{(0)} - E_M^{(0)}} \quad (2.48)$$

Burada braket ile gösterilen ifadeyi özel bir $\mathbf{\Lambda}$ matrisiyle tanımlarsak,

$$\vec{\Lambda} = \begin{bmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{yx} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{zx} & \Lambda_{zy} & \Lambda_{zz} \end{bmatrix} = - \sum_{M' \neq M} \frac{\langle M | \mathbf{L} | M' \rangle \langle M' | \mathbf{L} | M \rangle}{E_{M'}^{(0)} - E_M^{(0)}} \quad (2.49)$$

Spin yörünge etkileşmesiyle oluşan efektif Hamiltonyen değerimiz, spin Hamiltonyenine bu birinci ve ikinci pertürbasyon terimlerinin eklenmesiyle elde edilir [16].

$$\begin{aligned} H_{eff} &= H(S) + U(S)_M^{(1)} + U(S)_M^{(2)} = \\ &= g_e \beta \mathbf{H} \mathbf{S} + 0 + (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \vec{\Lambda} (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) = \\ &= g_e \beta \mathbf{H} \mathbf{S} + \beta^2 \mathbf{H} \vec{\Lambda} \mathbf{H} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \vec{\Lambda} \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \vec{\Lambda} \mathbf{S} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Buradaki $\mathbf{H} \vec{\Lambda} \mathbf{H}$ (Van-Vleck paramanyetizma) terimi sabit bir değere eşit olup, spektroskopi çalışmaları için ilgi çekici olmadığından ihmal edilebilir. Yukarıdaki efektif Hamiltonyen ifadesini matrisler cinsinden yeniden yazarsak,

$$\begin{aligned} H_{spin} &= g_e \beta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \mathbf{S} = \\ &= \beta \mathbf{H} \cdot (g_e \hat{\mathbf{i}} + 2\lambda \vec{\Lambda}) \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot (\lambda^2 \vec{\Lambda}) \cdot \mathbf{S} = \\ &= \beta \mathbf{H} \cdot \vec{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \vec{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{S} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Burada $\mathbf{1}$ operatörü 3×3 birim matrisi ifade etmektedir.

$$\mathbf{g} = g_e \mathbf{1} + 2\lambda \mathbf{A} \quad (2.52)$$

efektif g-faktörüdür.

$$\mathbf{D} = \lambda^2 \mathbf{A} \quad (2.53)$$

D tensörüdür. D tensörü izsiz bir matris olup, ince yapı ve sıfır alan yarılmalarında baskın bir terimdir.

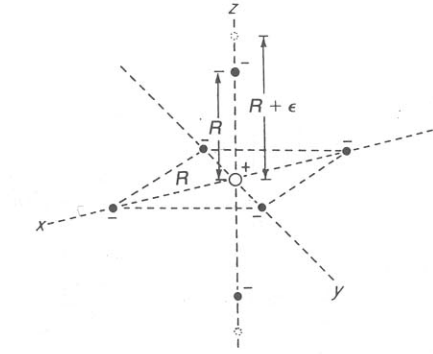
Bir iyondaki tüm etkileşmeleri dikkate alarak sistemin toplam Hamiltonyenini yazarsak,

$$H = \beta_e \mathbf{H}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} - g_n \beta_n \mathbf{H}^T \cdot \mathbf{I} \quad (2.54)$$

Yapılan bu işlemlerden sonra amacımıza ulaştık, bu “Spin Hamiltonyen” i sadece spin operatörünü içermektedir. Spin-yörünge etkileşmesi ise anizotropik g-faktör ve D-tensör parametrelerinin içine sokulmuştur.

2.2.1.4. Kristal Alan Potansiyeli

Üzerine alan uygulanan kristaldeki bir iyonun enerji düzeylerini hesaplamak için kristal alan potansiyeli dikkate alınmalıdır. Kristal alanı merkez paramanyetik iyonun etrafındaki negatif iyonların (ligand) diziliş simetrilerine göre belirlenir. Bu dizilişler kübik yapıda olup, kübik simetri çeşitlerinden olan tetrahedral, oktahedral veya kübal simetrilerine sahip olurlar.



Şekil 2.5. Bir pozitif merkez iyonundan bir d mesafesindeki altı negatif iyonun oktahedral düzeni. Bir tetragonal dağılım, z eksenine yönünde $(R + \epsilon)$ kadarlık bir yükseltmeyle oluşturulur ve bunlar şekilde boş dairelerle gösterilmiştir.

R_i konumundaki negatif q_i yükünün orijinden r kadar uzakdaki bir noktada oluşturacağı potansiyel,

$$V_i = \frac{q_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \quad (2.55)$$

Birden fazla yük olduğunu düşünürsek, r noktasındaki toplam potansiyel,

$$V_i = \sum \frac{q_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \quad (2.56)$$

Paramanyetik iyondaki çiftlenmemiş q_j yüküne sahip elektron kabuğunun bu potansiyelle etkileşmesi ile oluşan potansiyel enerji,

$$W = \sum_j V_j = \sum_j \sum_i \frac{q_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \quad (2.57)$$

Bu potansiyel, paramanyetik iyon etrafındaki negatif nokta yüklerin simetrisi ve paramanyetik iyonla olan uzaklıkları ile belirlenir. Şekil 2.5' i göz önüne alarak, etraftaki negatif nokta yüklerin paramanyetik yük üzerinde oluşturacakları potansiyeli hesaplırsak; z yönünde +R ve -R konumlarındaki negatif yüklerin oluşturacağı potansiyele V_z dersek, aynı şekilde V_x ve V_y 'yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz,

$$\begin{aligned} V_z &= q[(r^2 + R^2 - 2Rz)^{-1/2} + (r^2 + R^2 + 2Rz)^{-1/2}] \\ V_x &= q[(r^2 + R^2 - 2Rx)^{-1/2} + (r^2 + R^2 + 2Rx)^{-1/2}] \\ V_y &= q[(r^2 + R^2 - 2Ry)^{-1/2} + (r^2 + R^2 + 2Ry)^{-1/2}] \end{aligned} \quad (2.58)$$

Paramanyetik iyon üzerine etki eden bu üç potansiyeli toplarsak $V(x, y, z)$ toplam potansiyelini elde etmiş oluruz. Köklü ifadeleri r/R ($r < R$) dereceleri olarak seriye açarsak ve 3d iyonları için yeterli olan dördüncü dereceli terimleri alırsak, toplam potansiyel ifadesi oktahedral simetri için,

$$V_{\text{oct}} = 6q/R + 35/4 (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4)q / R^5 \quad (2.59)$$

z eksenindeki negatif nokta yüklerin ϵ kadar yer değiştirmesi ile tetragonal simetri oluşur. Tetragonal simetri için kristal potansiyel ifadesi,

$$\begin{aligned} V_{\text{tet}} &= 6q/R - 3q\epsilon/4 [(3z^2 - r^2) + (35z^4/3 - 10r^2z^2 + r^4)] \\ &\quad + 35q/(4R^5) [x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4] \end{aligned} \quad (2.60)$$

Burada $\epsilon \ll R$ kabul edilmiştir.

Ancak ESR'de x, y, z fonksiyonu olan $V(x,y,z)$ potansiyeli yerine açısal moment operatörleri cinsinden yazılan Hamiltonyen kullanmak tercih edilir. Bunun nedeni, teorik olarak $V(x,y,z)$ parametrelerin kuramsal olarak hesaplanmasının çok zor olduğundan ve pratik olarak çoğu zaman ihtiyaç olmadığından dolayıdır. Bu yüzden V terimleriyle aynı simetriye

sahip ve açısal moment operatörleri cinsinden yazılmış O_k^q denklik operatörlerini kullanarak B_k^q katsayıları deneylerden fenomenolojik olarak bulmak tercih edilmektedir.

Kristal alan Hamiltonyeni, küresel koordinatlarda $V_{(r,\theta,\phi)}$ potansiyeline ve kristal alanını daha kolay ifade etmemizi sağlayan denklik operatörlerine bağlı olarak,

$$H_{CF} = e \sum_j V_{(r_j,\theta_j,\phi_j)} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q \quad (2.61)$$

Burada her O_k^q operatörü B_k^q sabitiyle birlikte ifade edilir. Oktahedral simetri için kristal alan potansiyelinin oluşturduğu Hamiltonyen,

$$H_{CF} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) \\ = B_4 \left[\underbrace{35L_z^4 - 30L(L+1)L_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 6L^2(L+1)^2}_{O_4^0} + \underbrace{\frac{5}{2}(L_+^4 + L_-^4)}_{5O_4^4} \right] \quad (2.62)$$

Tetragonal bozulma için Hamiltonyen ifadesi ise

$$H_{CF} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_{2D}^0 O_2^0 + B_{4D}^0 O_4^0 \quad (\text{d-electrons}) \quad (2.63)$$

her iki eşitlikten de görüldüğü gibi, tetragonal bozulma oktahedral terimin üzerine ek bir terimin eklenmesiyle elde edilmiştir.

2.2.2. Oktahedral Kristal Alan İçerisinde 3d Grubu İyonları

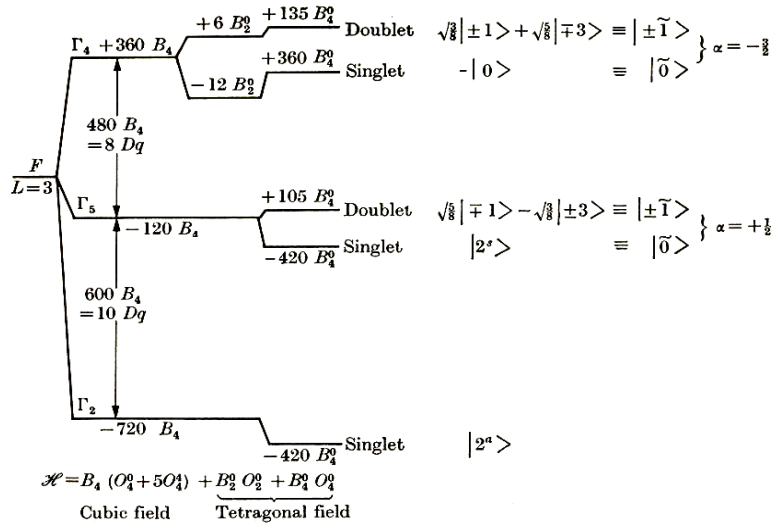
3d grubu iyonları çoğu zaman oktahedral (kübik) simetriye sahip lokal kristal alan etkisinde kalırlar. Daha öncede bahsettiğimiz gibi, oktahedral çevre için, pozitif yüklü bir paramanyetik iyon etrafında altı negatif yüklü iyon (ligand) vardır. Oktahedral (kübik) simetride iki referans eksen takımı kullanılır:

- 1) Dört katlı (fourfold) eksen takımı: örnek olarak bu takımı oktahedral çevre için bakarsak, merkez paramanyetik iyonu komşu negatif iyon çiftiyle birleştiren doğrultulara paralel eksen takımıdır. $(0, 0, \mp R)$ noktasındaki q yüklü altı ligand iyonun herhangi bir x, y, z noktasında oluşturacağı potansiyel, Eş. (2.59)' da verilen değere eşittir ($r \ll R$). Buradaki ilk terim açısal bağımlılık göstermeyip, merkez iyondaki tüm d elektronlarının enerjilerini aynı miktarda değiştirir ve ESR açısından önemsizdir (ihmal edilebilir). İkinci terim ise denklik operatörüyle Eş. (2.62)' de ifade edilen bir

spin Hamiltonyene sebep olup, açısal bağımlılık gösterir. Eğer bir ligand iyon çifti arasındaki mesafe diğerlerine olan mesafeden farklı ise tetragonal bozulma oluşur. Bütün ligand çiftleri arasındaki mesafe birbirlerinden farklı ise rombik bozulma oluşur. Bu rombik bozulma, eşitlik operatörünün O_2^2 , O_4^2 terimleri ile ifade edilir.

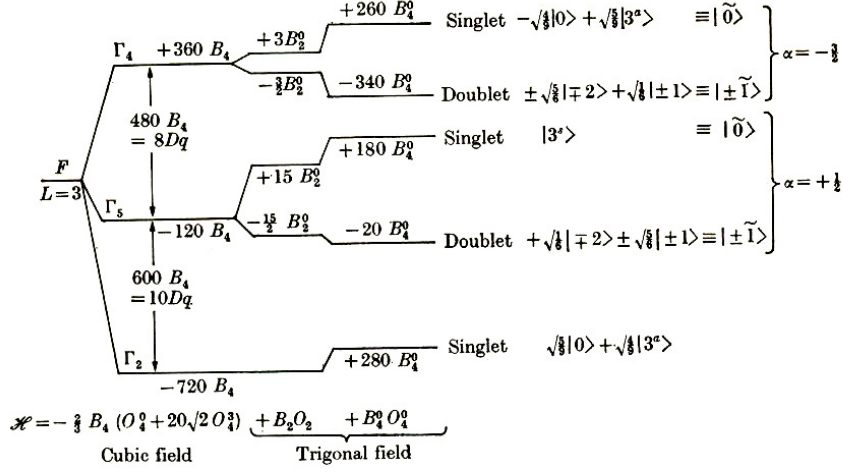
- 2) Üç katlı (threefold) eksen: oktahedral yapının merkezi ile yüzeyinin orta noktasını birleştiren doğrultuya paralel olan eksen takımı olup, $[111]$ doğrultusundadır. Oktahedral, tetrahedral ve kübik yapılardaki trigonal bozulmalar bu eksen takımında analiz edilir.

3d iyonları için F ve D durumlarının kristal alanındaki yarılmalarını oktahedral çevre durumu için şekillerle gösterirsek [20];



Şekil 2.6. F teriminin kübik alan ve tetragonal alanda ikinci ve üçüncü derece yarılmaları. Durumlar $|L_z\rangle$ terimi ile, triplet durumlarda $|\tilde{L}_z\rangle$ ile gösterilmiştir. $\tilde{L}$ varsayılan orbital momentumdur. Kübik alanın diyagonalize edilmesi sonucu oluşan durumlar gösterilmiştir. Tetragonal alanın off-diyagonal matris elemanları [20]:

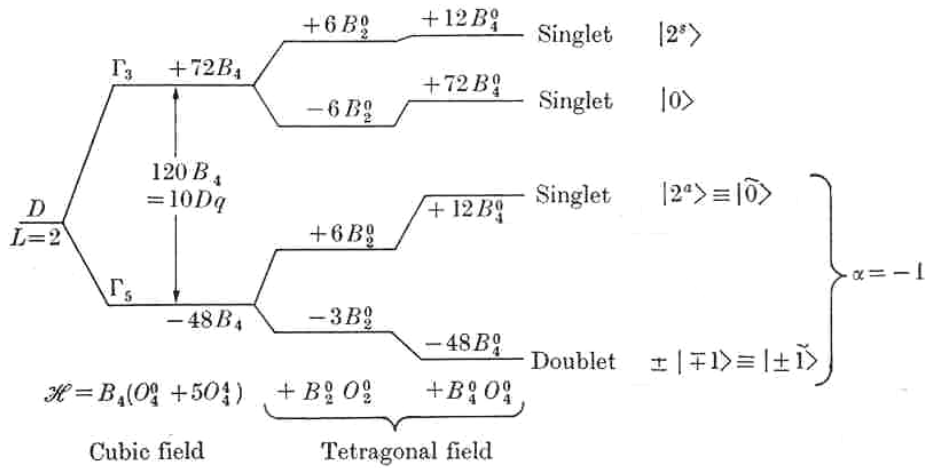
$$\langle \Gamma_4, \pm \tilde{1} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_5, \mp \tilde{1} \rangle = -\sqrt{15(3B_2^0 + 15B_4^0)}$$



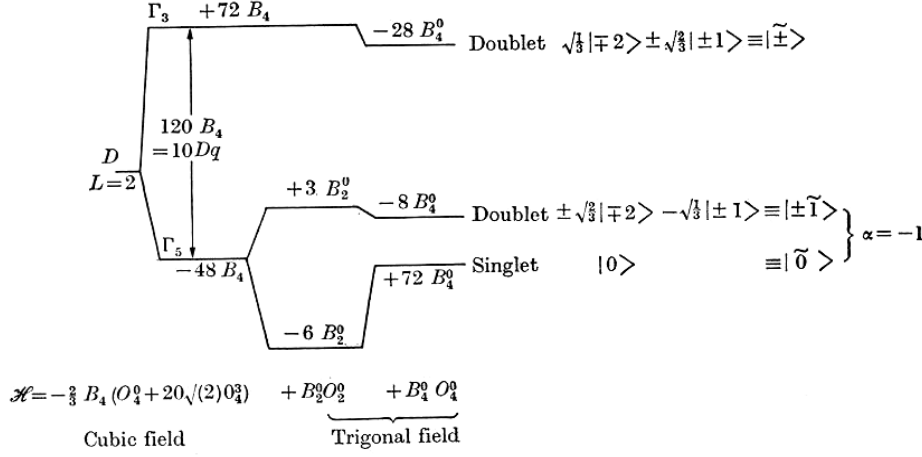
Şekil 2.7. F teriminin kübik alan ve trigonal alanda ikinci ve üçüncü derece yarılımları. Durumlar $|L_z\rangle$ terimi ile, triplet durumlarda $|\tilde{l}_z\rangle$ ile gösterilmiştir. Kübik alanın diyagonalize edilmesi sonucu oluşan durumlar gösterilmiştir. Trigonal alanın off-diyagonal matris elemanları [20]:

$$\langle \Gamma_4, \tilde{0} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_2 \rangle = \sqrt{5(6B_2^0 - 40B_4^0)}$$

$$\langle \Gamma_4, \pm \tilde{l} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_5, \pm \tilde{l} \rangle = \pm \sqrt{5(\frac{3}{2} B_2^0 - 80B_4^0)}$$



Şekil 2.8. D teriminin kübik alan ve tetragonal alanda ikinci ve üçüncü derece yarılımları. Durumlar $|L_z\rangle$ terimiyle, triplet durumlarda $|\tilde{l}_z\rangle$ ile gösterilmiştir. Kübik alanın diyagonalize edilmesi sonucu oluşan orbital durumları arasındaki tetragonal alanın off-diyagonal matris elemanları yoktur [20].



Şekil 2.9. D teriminin kübik alan ve trigonal alanda ikinci ve üçüncü derece yarılımları. Durumlar $|L_z\rangle$ terimi ile, triplet durumlarda $|\tilde{l}_z\rangle$ ile gösterilmiştir. Kübik alanın diyagonalize edilmesi sonucu oluşan durumlar gösterilmiştir. Trigonal alanın off-diyagonal matris elemanları [20]:

$$\langle \Gamma_3, \tilde{\pm} | B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 | \Gamma_5, \pm \tilde{l} \rangle = \pm \sqrt{2(3B_2^0 + 20B_4^0)}$$

2.2.2.1. Oktahedral Alanda V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} (^4F , $L=3$, $S=3/2$)

Cr^{3+} iyonunun oktahedral alana sahip olduğu zaman enerji seviyelerindeki yarılımlarına bakalım. EPR deneylerinin çoğunda gözlenen rezonans spektrumu bir dörtlük spin seviyesine sahip kuadrupletten beklenildiği gibidir [16]. Hamiltonyen aşağıdaki gibi yazılır;

$$H = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}) \quad (2.64)$$

g değeri serbest elektronunkine yakın olup değeri 1.98 civarlarında ve anizotropik olur. İnce yapı yarılma parametresi $D=0.1 \text{ cm}^{-1}$ civarındadır. Paramanyetik rezonans spektroskopisinde gözlenen ilk ince yarılma. Aşırı ince yapı etkileşmesi hemen hemen izotropik olup, elektrik kuadrupol etkileşmesi çok küçüktür.

Bütün bu veriler iyon taban durumunun orbital singlete sahip olduğu sonucuna götürür. Bütün uyarılmış durumlar, spin yörünge etkileşmesi büyüklüğü ile orantılı olarak yüksek enerjilere sahip olurlar. Bu kristal alan teorisiyle tutarlı olup, oktahedral yapıda d^3 için singlet orbital taban durumu olduğunu gösterir. Böylece spin yörünge etkileşmesinin ihmal edilmesiyle, taban durumun yarılmamış saf spin kuadrublet olması beklenir. Böylece g değeri serbest spin değerine eşit olması beklenir. Ama taban orbital singlet Γ_2 ile uyarılmış triplet Γ_5 arasındaki spin yörünge çiftlenmesinin matris elementleri vardır. Şekil 2.6 ve 2.7' de gösterildiği gibi, ikinci derece pertürbasyon terimleri etkisiyle tetragonal veya trigonal bozulma sonucunda oluşan triplet Γ_5 durumları efektif açısal momentum $\tilde{l}$ ile sınıflandırılabilir.

Γ_5 triplet içinde $\tilde{l}_z = \pm 1$ durumları taban singlet durumundan Δ_1 kadar yukarı olur, $\tilde{l}_z = 0$ durumu ise Δ_0 kadar yukarı yerleşir. Δ_1 ve Δ_0 arasındaki fark trigonal veya tetragonal bozulma sonucu triplet Γ_5 ' in yarılmasına eşittir. $S=3/2$ için

$$g_{//} = g_s - 8\lambda/\Delta_0, \quad g_{\perp} = g_s - 8\lambda/\Delta_1 \quad (2.65)$$

Pertürbasyon teorisinin etkisiyle spin kuadruletin enerji seviyeleri aşağıdaki şekilde olur,

$$W_{\pm \frac{3}{2}} = -\frac{9\lambda^2}{\Delta_0} - \frac{6\lambda^2}{\Delta_1} \quad (2.66)$$

$$W_{\pm \frac{1}{2}} = -\frac{\lambda^2}{\Delta_0} - \frac{14\lambda^2}{\Delta_1}$$

$$W_{\pm \frac{3}{2}} - W_{\pm \frac{1}{2}} = 2D = -\frac{8\lambda^2}{\Delta_0} + \frac{8\lambda^2}{\Delta_1} \quad (2.67)$$

2.2.2.2. Oktahedral Alanda Cr^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} ($3d^5$, $^6S_{5/2}$, $L=0$, $S=5/2$)

İlk bakışta $^6S_{5/2}$ durumunun oldukça basit olması beklenirdi. Yarılmalar sadece Zeeman etkileşmesinden kaynaklanıp ve $g=2.0023$ serbest spin değerine sahip g -faktör ile basit tek çizgili manyetik rezonans spektrumu gözlenmesi gerekirdi. Fakat durum böyle olmayıp, aşırı ince yapı etkileşmesi ve ince yapı etkileşmesinden (hyperfine and fine structure) dolayı durum çok daha karmaşık bir hal alır. Aşırı ince yapı yarılmaları anlaşılması kolay olup spektrumlarda ince yapı yarılmalarının meydana gelmesi ise beklenmeyen bir durumdur. Bunun kuramsal hesaplaması çok zor olup temel mekanizması pertürbasyon teorisinde spin-yörünge etkileşmesinden dolayı uyarılmış (S, L) durumlarının 2. mertebeden daha yukarı terimlerinin meydana gelmesine bağlıdır. Bu ek terimlerden dolayı meydana gelen, ince yapı yarılmaları sadece fenomenolojik denklik operatörleri O_k^q cinsinden spin Hamiltonyen sayesinde incelenir. Burada k çift değerler alır ve dörtten büyük olamaz. Tetragonal ve trigonal eksenlerdeki aksel bozulmadan dolayı Hamiltonyen ifadesi [16],

$$\begin{aligned} \text{Tetragonal} \Rightarrow H &= \beta(H.g.S) + B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 \\ \text{Trigonal} \Rightarrow H &= \beta(H.g.S) - \frac{2}{3} B_4(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 \end{aligned} \quad (2.68)$$

Deneyler sonucunda aşağıdaki parametreler ifade edildiği gibi belirlenmiştir,

$$a=120B_4 \quad D=3 B_2^0 \quad F = 180B_4^0$$

$S=5/2$ için sıfır manyetik alanda enerji düzeyleri;

Tetragonal bozulmada

Enerji

Durum

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2}\left(a+\frac{2}{3}F\right)+\frac{4}{3}D+\left\{\left(a+\frac{2}{3}F+2D\right)^2+\frac{5}{4}a^2\right\}^{\frac{1}{2}} & \cos\alpha\left|\pm\frac{5}{2}\right\rangle+\sin\alpha\left|\mp\frac{3}{2}\right\rangle \\
 & -\frac{1}{2}\left(a+\frac{2}{3}F\right)+\frac{4}{3}D-\left\{\left(a+\frac{2}{3}F+2D\right)^2+\frac{5}{4}a^2\right\}^{\frac{1}{2}} & \sin\alpha\left|\pm\frac{5}{2}\right\rangle-\cos\alpha\left|\mp\frac{3}{2}\right\rangle \\
 & a+\frac{2}{3}F-\frac{8}{3}D & \left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle \\
 & \tan 2\alpha = \frac{\sqrt{5}a}{2\left(a+\frac{2}{3}F\right)+4D} &
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

Trigonal bozulmada ise

Enerji

Durum

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2}(a-F)+\frac{1}{3}D+\left\{(a-F+18D)^2+80a^2\right\}^{\frac{1}{2}} & \cos\alpha\left|\pm\frac{5}{2}\right\rangle\mp\sin\alpha\left|\mp\frac{1}{2}\right\rangle \\
 & -\frac{1}{2}(a-F)+\frac{1}{3}D-\frac{1}{6}\left\{(a-F+18D)^2+80a^2\right\}^{\frac{1}{2}} & \sin\alpha\left|\pm\frac{5}{2}\right\rangle\pm\cos\alpha\left|\mp\frac{1}{2}\right\rangle \\
 & (a-F)-\frac{2}{3}D & \left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle \\
 & \tan 2\alpha = \frac{\sqrt{80}a}{a-F+18D} &
 \end{aligned} \tag{2.70}$$

Tabi ki, manyetik alan içerisinde enerji durumları ve dalga fonksiyonları değişir. Zeeman enerjisi ince yapı etkileşmesinden çok daha büyük olduğundan yukarıda verilen ifadeler yerine başka sınır durumu için ($H_{zee}>H_{CF}$) elde edilen ifadeler kullanılır [20].

2.3. FERROMANYETİK REZONANS TEKNİĞİ

Ferromanyetik rezonans tekniği açığa bağlı ölçümler ile tüm manyetik anizotropi sabitlerini belirleme imkanı tanıyan bir tekniktir [21, 22, 23]. FMR tekniği manyetik malzemedeki efektif manyetik alanı ölçmeye olanak tanır. Bu efektif alan şu şekilde ifade edilebilir;

$$H_{eff} = -\frac{\partial E}{\partial M} \quad (2.71)$$

E manyetik sistemdeki serbest enerji yoğunluğudur. Efektif alan spin sisteminin gördüğü lokal alanı ifade etmekte olup demanyetizasyon alanını, anizotropi alanlarını ve dışarıdan uygulanan alanı içerir. Bu manyetik anizotropiler malzemeye ait bir davranış olup manyetik özellikleri hakkında bilgi verir. FMR tekniği ile ölçüm yapılan malzemedeki birçok manyetik anizotropi formları ayırt edilebilir ve kesin ölçüm yapılabilir. Manyetik çok katlı örneklerde ve nano yapıları örneklerde kompleks manyetik etkileşimler FMR tekniği kullanılarak başarıyla karakterize edilebilir [Cochran et al.,1986; Lindner and Baberschke, 2003].

FMR teorik yaklaşımı topaç hareket denkleminde dayanılarak analiz edilir. Bu hareket denklemini manyetik tork dışında sönüm terimini de içerir. Sönümlü Gilbert formunda verilen denklem:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) + \frac{\alpha}{\gamma M} (\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}) \quad (2.72)$$

Burada γ jiro-manyetik oran, α Gilbert sönüm parametresidir. Mıknatıslanma $\mathbf{M}$ dinamik ve statik bileşenlerden oluşur; $\mathbf{M}=\mathbf{M}_0+\mathbf{m}$ olup, örnek üzerine uygulanan mikrodalga bileşeninin manyetik alan, $\mathbf{h}_{rf}$ ’ ye etkimesinden kaynaklanır. Toplam manyetik alan (efektif alan) bir çok bileşenden oluşur: $\mathbf{H}_{eff}=\mathbf{H}_0+\mathbf{h}_{rf}+\mathbf{H}_{in}$. Ferromanyetik malzemeler için sadece $\mathbf{H}_0$ statik alan hesaba katılmayıp bunun yanında dinamik alan $\mathbf{h}_{rf}$ ve FMR’ da önemli rol oynayan iç manyetik alan $\mathbf{H}_{in}$ hesaba katılmak zorundadır. Bu iç manyetik alan örnek içerisinde bir çok manyetik anizotropi oluşturarak örnekte açılabilir bağımlılık doğurur. Bu anizotropiler, manyeto-kristal anizotropi, şekil anizotropisi, yüzey ve iç anizotropilerdir. Standart bir FMR deneyinde mıknatıslanmanın dinamik bileşeninin statik bileşeninden çok küçük olduğu varsayılır ($|\mathbf{M}_0| \gg |\mathbf{m}|$) ve bu nedenle ikinci düzen etkiler ihmal edilebilir.

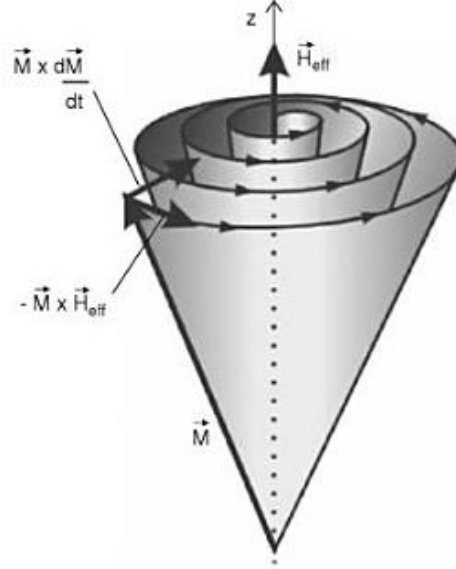
Eşitlik (2.72) $\mathbf{H}_{eff}$ manyetik alanı etrafında mıknatıslanma vektörü $\mathbf{M}$ ’ nin sönümlü presesyon hareketini ifade etmektedir (Şekil 2.10). Bu eşitliğin çözümü $\mathbf{M}$ vektörünün denge durumunda küçük sapması olarak aranırsa Smit-Beljers eşitliği elde edilir.

$$\left(\frac{\omega}{\gamma} \right)^2 = \frac{(1+\alpha^2)}{M^2 \sin^2 \vartheta} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta^2} \right) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta \partial \phi} \right)^2 \right] \quad (2.73)$$

Eşitlikte serbest enerjinin azimutal ve polar açıya göre ikinci türevleri kullanılmış olup, birinci türevler bize denge şartını verir.

$$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{\partial E}{\partial \phi} = 0 \quad (2.74)$$

Bu denge şartı tüm manyetik anizotropileri ve dışarıdan uygulanan alanı içeren serbest enerjinin etkisinde kalan mıknatıslanma vektörünün denge durumunda yönünü verir. Daha sonra rezonans koşulu bu denge açılarında tanımlanır.



Şekil 2.10. Landau Lifshitz (LL) eşitliği için koordinat sistemi [24].

FMR’ da Zeeman enerji terimi gerekli olan statik ve dinamik alanı içerdiğinden dolayı enerji ifadesinin temel bileşenidir. Enerji ifadesine diğer katkılar manyetostatik (veya şekil anizotropi) ve manyeto-kristal anizotropi enerjilerinden gelir. Efektif alan içerisinde diğer terimlerden Exchange (değiş-tokuş) enerjiyi ayırmak için Gilbert denklemini yeniden yazarsak;

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) + \left(\frac{2A}{M^2} \right) \mathbf{M} \times \nabla^2 \mathbf{M} + \frac{\alpha}{\gamma M} (\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}) \quad (2.75)$$

Denklemdaki A Exchange stiffness sabiti olup, spinler arası değiş-tokuş etkileşmesine bağlıdır. Bu hareket denklemini Eş. (2.73) denklemini elde etmek için uygulanan yöntemi kullanırsak;

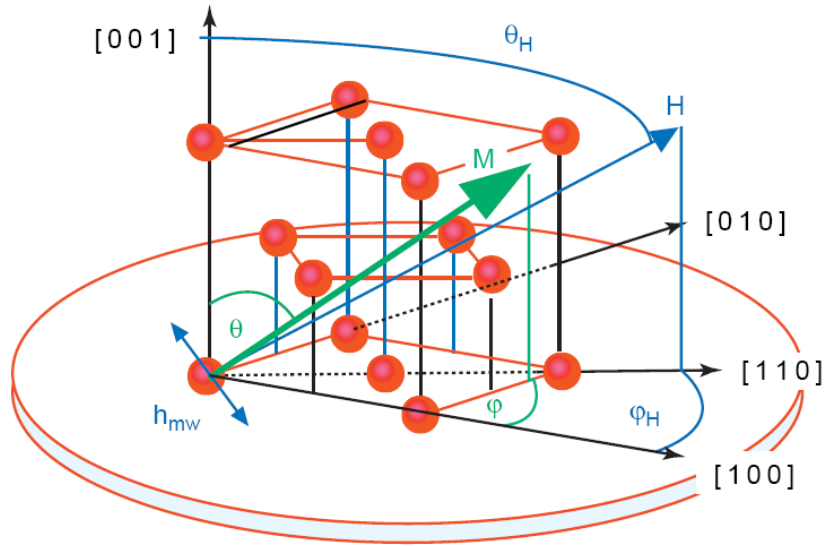
$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{\gamma} \right)^2 &= \left(\frac{2A}{M} k^2 \right)^2 + \left[\frac{1}{M} \frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{M^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \right] \left(\frac{2A}{M} \right) k^2 \\ &+ \frac{1}{M^2 \sin^2 \vartheta} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta^2} \right) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta \partial \phi} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2.76)$$

Burada k duran spin dalga modunun dalga vektörünü ifade etmektedir. $k=0$ olarak Eş. (2.76)'yı Eş. (2.73)'e indirgeyebiliriz. Eş. (2.76) denklemi spin dalga rezonans çalışmalarında kullanılır.

Curie sıcaklığı altında yapılan FMR ölçümleri için ferromanyetik malzemenin serbest enerjisi için genel ifade manyetokristal (E_A), manyetoelastik (E_{ME}), demanyetizasyon (E_D), değiş-tokuş enerjisi (E_E), dışarıdan uygulanan manyetik alan enerjisi (Zeeman enerjisi, E_Z) ve entropi $-ST$ terimlerinden oluşmaktadır. Ferromanyetik fazda manyetik momentler düzenli dizildiğinde, entropi terimi Curie sıcaklığının altındaki durumlar için ihmal edilebilir bir terimdir. Ayrıca homojen olarak mıknatıslanmış olan ferromanyetik malzemenin değiş-tokuş enerjisi E_E (spin dalgalarının olmadığını var sayarsak) mıknatıslanma (iç tork) için hareket eşitliğine herhangi bir katkıda bulunmaz. Dolayısıyla tüm bu durumları göz önünde tutarak incelenen ferromanyetik ince filmlerin homojen mıknatıslanmış örnekler olduğunu düşünüp FMR sonuçlarını analiz edebilmek için kullanacağımız serbest enerji ifadesi [24];

$$E_F = E_Z + E_D + E_A + E_{ME}$$

Bu anizotropi ifadeli yazılırken kullanılan açılar Şekil 2.11' de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Örnek düzlemi ve mıknatıslanma vektörünün örnek düzlemleri ile yaptığı açı [24].

2.3.1. Zeeman Enerjisi

Dışarıdan uygulana alan sonucu oluşan Zeeman enerjisi;

$$E_Z = -HM (\sin \theta \sin \theta_H \cos(\varphi - \varphi_H) + \cos \theta \cos \theta_H) \quad (2.77)$$

θ polar açı olup, M mıknatıslanma vektörü ile z eksenindeki açıdır (θ_H ise uygulanan manyetik alan ile z eksenindeki açı). ϕ ise azimutal açı olup, M mıknatıslanma vektörünün xy düzlemindeki iz düşümü ile x eksenindeki açıdır (ϕ_H ise uygulanan manyetik alan vektörünün xy düzlemindeki iz düşümü ile x eksenindeki açı).

2.3.2. Demanyetizasyon Enerjisi

Demanyetizasyon alanı örneğin şekline bağlı olan bir anizotropi alanıdır. Sonlu boyutları olan manyetik örneğe dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında örnekte bir mıknatıslanma oluşur ve serbest manyetik kutuplar mıknatıslanmaya ters yönde bir alan oluşturmak amacıyla örneğin uçlarına yönelir. Dışarıdan uygulanan alana ters yönde oluşmuş bu alana demanyetizasyon alanı denir [18].

$$H_d = NM \quad (2.78)$$

N demanyetizasyon faktörü tamamen örneğin şekline bağlı olan bir terimdir.

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi$$

$$\{N_a + N_b + N_c = 1 \quad (\text{SI})\}$$

$$\left. \begin{array}{l} N_x = N_y = N_z \\ N = \frac{4\pi}{3} \end{array} \right\} \text{ Küre için}$$

$$\left. \begin{array}{l} N_z = 0 \quad (z \text{ uzun eksen}) \\ N_x = N_y = 2\pi \end{array} \right\} \text{ Silindir için}$$

$$\left. \begin{array}{l} N_x = N_y = 0 \\ N_z = 4\pi \quad (z \perp \text{ yüzey}) \end{array} \right\} \text{ İnce film için}$$

Demanyetizasyondan kaynaklanan enerjiyi yazarsak;

$$E_{de} = -\frac{1}{2} \vec{M} \vec{H}_{de} = -\frac{1}{2} \vec{M} (-\tilde{N} \vec{M}) = \frac{1}{2} \vec{M} \tilde{N} \vec{M} \quad (2.79)$$

İnce film için demanyetizasyon enerjisini ise;

$$E_d = 2\pi M_z^2 = 2\pi M_s^2 \cos^2 \theta \quad (2.80)$$

azimutal açıdan bağımsızdır.

2.3.3. Manyeto-Kristal Anizotropi

Ferromanyetik örneklerde en önemli anizotropi terimi olup, manyeto kristal anizotropi enerji terimi ferromanyetik malzemenin kristal yapısı ile aynı simetriye sahiptir. Bu anizotropi enerjisini mıknatıslanmanın kristal eksenindeki izdüşümünde kuvvet serisine açarak yazabiliriz. Bu seri kristal yapının simetrisiyle uyum içinde olmak zorundadır. Bu serideki sabitler anizotropi sabitleri olarak adlandırılır.

Rombik kristal için anizotropi ifadesi;

$$U_{an} = K_1^{(1)}\alpha_1^2 + K_1^{(2)}\alpha_2^2 + U'_{an} \quad (2.81)$$

Burada $\alpha_j = M_j/M$ ($j=1,2,3$) olup M 'in simetri eksenine bağlı doğrultu kosinüsleridir. U'_{an} terimi ise yüksek mertebeden terimlerim toplamını ifade etmektedir.

Tek yönlü (uniaxial) ferromanyetikleri için: trigonal, tetragonal ve hexagonal yapılar için kullanılabilecek anizotropi ifadesi ise;

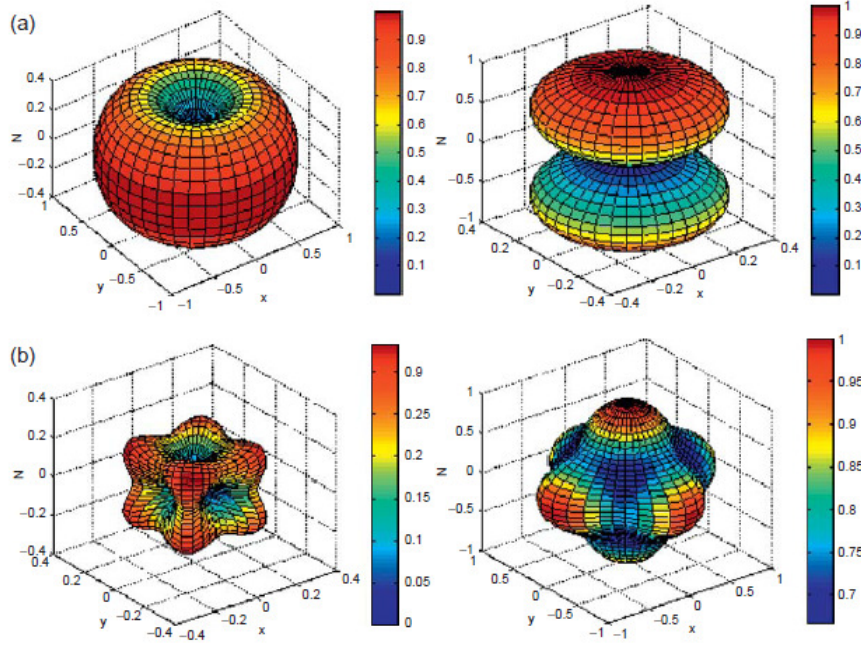
$$U_{an} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + \dots \quad (2.82)$$

Eğer anizotropi bazal düzlemde ise bu anizotropi terimlerine ek terimler gelmek zorundadır. Tetragonal kristalde $K_2' \sin^4 \theta \cos 4\varphi$ terimi eklenirken, trigonal ve hexagonal kristallerde $K_3' \sin^6 \theta \cos 6\varphi$ terimi eklenir (φ mıknatıslanmanın bazal düzlem ile arasındaki açıdır).

Kübik kristalde anizotropi enerji ifadesi ise;

$$U_{an} = \frac{1}{4} K_1 (\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi) + \frac{1}{16} K_2 \sin^2 \theta \sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi \quad (2.83)$$

Şekil 2.12' de tek yönlü ve kübik kristaller için manyeto kristal enerji yüzeyleri gösterilmektedir.



Şekil 2.12. Manyeto kristal anizotropiler için enerji yüzeyleri: **(a)** tekyönlü (uniaxial) anizotropi enerji yoğunluğu. (sol) kolay-eksen anizotropi ($K>0$) ve (sağ) kolay düzlem anizotropi ($K<0$). **(b)** kübik anizotropi enerji yoğunluğu. (sol) koordinat eksenleri kolay-eksenler ($K>0$) ve (sağ) koordinat eksenleri kolay-eksenler ($K<0$) [24].

2.3.4. Manyeto-Elastik Anizotropi

Manyeto elastik anizotropi enerjisi ince filmin üzerind büyütüldüğü alt taşın etkisinden (uyumlu büyüdüğünden) dolayı ortaya çıkan gerilimi hesaba katan bir anizotropi enerjisidir. Genellikle tek yönlü (uniaxial) anizotropi enerjisi ile şu şekilde ifade edilir;

$$E_{ME} \cong K_{u1} \sin^2(\varphi - \delta) \sin^2 \theta \quad (2.84)$$

δ referans yönünü gösteren bir açı olup, K_{u1} manyeto elastik teriminin etki gücünü gösteren bir terimdir ($K_{u1} = M_s H_{el}$).

3. SPİNTRONİK

1970' lerin başlarında Tedrow ve Meservey, elektron tünelleme süreçlerinde spinlerin korunacağını, dolayısı ile iki ferromanyetik tabaka arasındaki elektronların tünellemesinin spine duyarlı olabileceğini göstermişlerdir. Julliere 1975 de manyetik direnç (junction magnetoresistance, JMR) gösteren ferromanyetik/yalıtkan/ferromanyetik bağlantılarındaki tünellemeyi gösteren modeli geliştirdi. 1985 yılında Johnson ve Silsbee tarafından ferromanyetik metal bir tabakadan manyetik olmayan metal bir tabakaya spin kutuplu elektronların geçtiği gösterilmiştir. 1988 de aşırı büyük manyetik direnç (giant magnetoresistance, GMR) 'in keşfiyle kuantum elektronığında yeni bir alan açıldı. Bu alanda ki çalışmaları ile Albert Fert ve Peter Grünberg 1997 Nobel Fizik Ödülü' ne layık görüldüler. GMR etkisinin büyük önemi, taşıyıcıların spinlerinin değiştirilmesiyle malzemenin elektriksel direncinin değiştirilebilmesidir. Bundan sonraki yıllarda da spintronik alanındaki keşif ve çalışmalar hızlı bir gelişim kaydederek devam etmiş ve günümüzde popülerliğini kaybetmeden korumuştur. Tüm bu keşifler kalıcı hafıza, pikotesla sensörler ve okuma kafaları,... gibi bilişim dünyasında ve hayatı kolaylaştıran bir çok teknoloji alanında büyük yer edindiler.

Elektronlar spini $\frac{1}{2}$ olan fermiyonlar olup “spin-up” ve “spin-down” olmak üzere iki duruma sahiptirler. Spintronik malzemeler elektronun bu kimliğinden yararlanılarak tasarlanmış malzemelerdir. Spin elektronığı yada kısaca “spintronik”, nano biliminde birkaç bilim dalını birden ilgilendiren ve çok hızlı büyüme gösteren yeni bir çalışma alanıdır. Spintronik aygıtlar elektronların sadece yük değil aynı zamanda da spin özelliği kullanılarak çalışan cihazlardır. Yani spintronik malzemeler elektronların bir spin kimliğine de sahip oldukları temel prensibine dayanılarak elde edilmiş malzemelerdir. Manyetik malzemelerde spin aşağı ve spin yukarı elektron popülasyonları birbirine eşit değildir, dolayısıyla bu malzemelerde elektrik akımı spin kutuplu olarak akar, buda bize yeni bir bilgi kanalı verir. Spintronik malzemeler daha hassas ve daha küçük boyutlarda sensör yapmak, elektriksel beslenmeye gerek duymayan kalıcı hafıza (non-volatile RAM) elde etmek için kullanılmaktadır. Yeni nesil sensörler, duruma göre ferromanyetik, antiferromanyetik ve paramanyetik metallere yapılmış çok katmanlı yapıların GMR etkileri ile çalışmaktadır. GMR efekt özelliği gösteren malzemelerden elde edilmiş sensörler oldukça hassastırlar, 1 mA akım geçen bir telin 1 μ m uzağında oluşturduğu 2 Oe' lik alanı kolaylıkla algılayabilirler [3].

Spintronik malzemeler çok katlı ince film tabakalarının bir birleri üzerinde büyütülmeleri ile elde edilmiş olup, temel olarak bir antiferromanyetik tabaka, iki ferromanyetik tabaka, bu ferromanyetik tabakalar arasında manyetik olmayan ve kutuplu spinlerin geçiş yapabileceği bir tabakadan oluşur. Antiferromanyetik tabakanın hemen üzerinde bulunan ferromanyetik tabaka yönlendirilmiş tabaka olup, diğer ferromanyetik tabakada serbest tabakadır ve dışarıdan uygulanan alan ile kolayca yönlenebilmektedir. Ferromanyetik tabakalar arasındaki manyetik olmayan tabaka olarak başlarda metaller kullanılırken daha sonraları oda sıcaklığında daha yüksek direnç değerleri veren yalıtkan tabakalar kullanılmıştır. Bu yalıtkan tabaka olarak başlarda amorf yapıda Al_2O_3 tabakası kullanılmış ve oda sıcaklığında başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Fakat daha sonraki zamanlarda poli kristal MgO tabakası kullanılmış ve oda sıcaklığında çok daha iyi sonuçlar vermiş ve çok yüksek (yaklaşık %400-500 oranında) manyetik direnç değerleri elde edilmiştir.

Spintroniğin başka büyük bir hedefi de magnetic random access memory (MRAM) teknolojisini geliştirmek. MRAM aygıtı iki ferromanyetik tabaka ve bunlar arasında ince bir manyetik olmayan tabakadan oluşur. Yukarıda bahsedildiği gibi, cihazın direnci bu iki ferromanyetik tabakanın mıknatıslanma yönlerinin birbirlerine göre yönelimlerine bağlıdır. Anahtarlama prosesi yük taşıyıcı yoğunluğuna değil, spinlerin kutuplanmasına bağlı olduğu için, bu transistor elektrik güç tüketimi ve anahtarlama zamanının uygun değeri ile karakterize edilebilir.

İnce film manyetik malzemeler hafıza uygulamaları için hayran bırakacak özelliklere sahiptir. Bilgi okuma ve yazma devirlerin sınırsız tekrarlanma sayısı, hafızada sonsuz zaman veri saklama özelliği, geleneksel entegre devrelerle ve hazırlama yöntemleriyle uyumluluk, radyasyona dayanıklılığı ve malzeme kararlılığı bu tür hafıza elemanların avantajlarıdır. MRAM teknolojisinde iki manyetik malzeme özelliği çok önemlidir; manyetik direnci ve eksensel anizotropi. Eksensel anizotropi iki şey için önemlidir; bilgi bitin hafıza belleğinde depolanması ve seçilmiş bit yönü oluşturulması için. Eksensel anizotropi, örneğin katkılanması esnasında veya tavlanma (annealing) esnasında uygulanan manyetik alan ile ortaya çıkar. Bu şekilde malzemede istenilen bir yönde kolay mıknatıslanma eksenini oluşturulur ve mıknatıslanma vektörü paralel veya antiparalel kolay yönlerinden birini seçer. Böylece, mıknatıslanmanın iki durumda bulunması mümkündür ve bunlar “1” ve “0” bitleri ifade etmek için kullanılır.

Spintronikler alışılmış yük temelli cihazların üzerine bir sürü avantajlar sunar. Bunlar, hızda artış, güç tüketiminde düşüş ve entegre devrelerin daha kompakt (küçük) hale gelmesi [1]. Tüm bu özellikler de elektronik endüstrisinde bu malzemelere büyük ilgiye neden olmaktadır. Fakat spintroniklerin potansiyeli bu kadarla kısıtlı değil. Spin manyetik ve elektrik alan ile hatta optiksel olarak da elde edilebilir.

3.1. GMR Efeito

1988 de GMR' ın (giant magneto resistance) keşfi spin-kutuplu geçişlere olan ilgiyi arttırmıştır. Akımın yüzeye paralel taşındığı (CIP) metal çok katlı filmlerde, akım bu tabakaların yüzeyine dik uygulandığında (CPP) GMR etki gözlenmiştir [25].

Bilişim teknolojisinde hafıza amacıyla önceden ferrit çeviriciler kullanılmakta ve her bir ferrit çekirdeği “0” ve “1” i temsil etmekteydi. Fakat bu sistem çok yavaş çalışmakta, oldukça pahalıya mal olmakta ve en önemlisi de korkunç hızla gelişen teknoloji çağının ihtiyaçlarını karşılamak için yoğunluğu çok düşük kalmaktaydı. Bu nedenle, GMR efekti öncelikle bilgisayar teknolojisinde yerini almaya çalıştı ve kalıcı hafıza elde etmek için kullanıldı. GMR malzemesi bilgisayar hafızası piyasasında yarı iletkenler kadar hızlı ve yoğunluğu yüksekti, önemli bir farkı vardı GMR' da bilgi kaybolmuyordu “nonvolatile”, yani kalıcı hafızaya sahipti.

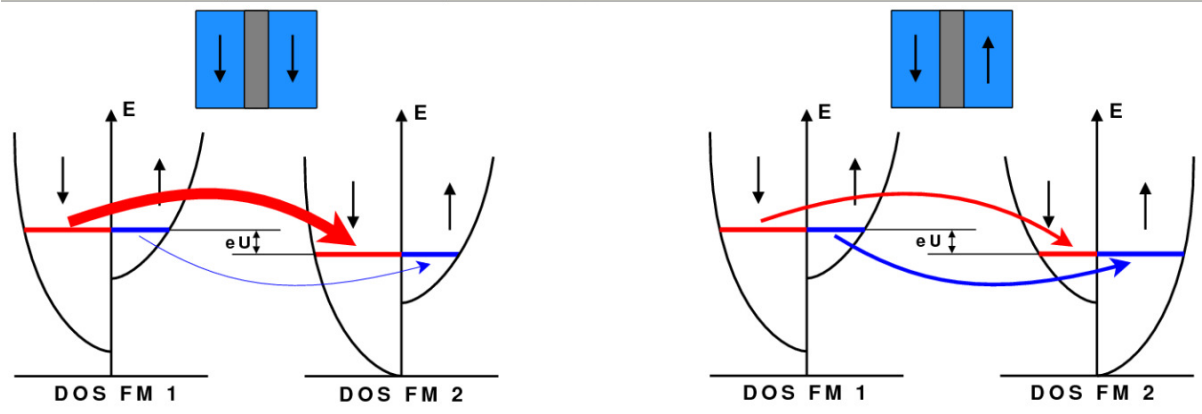
GMR olayı, komşu tabakaların mıknatıslanma vektörlerinin birbiri ile aynı yönde olması durumunda elektriksel iletkenliğin çok artmasıyla ortaya çıkar. Alışılmış Hall prob sensörlerinin tersine GMR sensörleri elektronun spinine bağlı olup yüküne bağlı değildir. Son zamanlarda alan sensörlerinde ferromanyetik tabakalar arasından ince bir alüminyum oksit tabakası gibi yalıtkan tabakadan spine bağlı elektronların tünellemesi üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Tünelleme manyetik direnç (TMR) sensör parametreleri sadece okuma cihazları yapılmasında değil pozisyon dedektörlerinde de kullanmaya uygundur.

Yukarıda anlatıldığı gibi, GMR veya TMR olaylarında direnç komşu tabakaların mıknatıslanma vektörlerinin yönleri birbirine göre nasıl baktığına göre değişir; genellikle aynı yönde olması durumunda elektriksel iletkenlik en fazla, ters yönde ise en düşük olur. Manyetik direnç karakterize eden parametre olarak en yüksek ve en düşük dirençlerin oransal farkı kullanılır, ve bazı TMR çok katmanlı ince film malzemeler için manyetik direnç oda sıcaklığında bile %300-400 gibi yüksek rakamlara ulaşır.

GMR olayın gözlemlendiği yapılarda ferromanyetik tabakalar arasında manyetik olmayan

metal tabaka kullanılarak kutuplu spinlerin bu tabakadan iletilmesi sağlanırken TMR olayında ferromanyetik tabakalar arasında yalıtkan ince tabakalar kullanılarak spinlerin bu tabakadan kuvantumsal olarak tünellemesi ile spinlerin iletilmesi sağlanmıştır. TMR efekte ise Tünelleme mekanizması, iki iletken tabaka ve bunlar arasında bir yalıtım tabakasından oluşur, bu tabaka elektriksel iletimde bir bariyer gibi davranır. Voltaj uygulanmasıyla alıcı tabakasının potansiyel enerjisi düşer ve elektron kuvantum mekaniksel olarak bariyerden tüneller. Voltaj yükseldikçe tünelleme olasılığı yükselir. Eğer bu iki iletken tabaka ferromanyetik ise TMR efekt oluşur, burada tünelleme olayı spinler için gerçekleşir. Spine bağımlı bir yalıtkan özellikli bariyer tercih edilir burada; eğer iki ferromanyetik tabakanın manyetizasyon yönü paralel ise düşük impedans, antiparalel ise yüksek impedansa sahiptir.

TMR efekti açıklanırken Julliere modeli kullanılır [26]. Yalnız bu model ile TMR efektin açıklanabilmesi için öncelikle iki varsayım yapılır; birincisi, tünelleme prosesi boyunca elektron spinlerinin korunduğu düşünülür. Spin-up ve spin-down elektronların tünellemeleri iki bir birinden bağımsız proses olup, iletkenlik iki birbirinden bağımsız kanal vasıtasıyla olduğu düşünülür. Birbirlerinden yalıtkan bir tabakayla ayrılmış olan iki ferromanyetik tabaka arasında spinlerin iletilmesi (kuvantum tünelleme yapmaları) fenomeninde sadece enerjileri fermi enerjisine E_F yakın olan elektronlar önem taşır. Şekil 3.1' de gösterildiği gibi eğer ferromanyetik tabakalar paralel yönelmişlerse, birinci tabakadaki majoriti spinler ikinci tabakadaki majoriti spin durumuna, birinci tabakadaki minoriti spinler ise ikinci tabakadaki minoriti spin durumuna tünelleme yapacaklardır. Eğer iki ferromanyetik tabaka birbirlerine antiparalel yönelmişlerse durum tam tersi olup, birinci tabakadaki majoriti spinler ikinci tabakadaki minoriti spin durumuna, birinci tabakadaki minoriti spinler ise ikinci tabakadaki majoriti spin durumuna tünelleme yapacaklardır.



Şekil 3.1. Kutuplu spinlerin tünellemesinde Julliere modeli. Solda, her iki ferromanyetik tabakadaki kutuplu spinlerin durum yoğunluğu (DOS) birbirlerine paralel, sağda ise birbirlerine antiparalel olduğu durum gösterilmektedir.

Bu modelin TMR efekti açıklarken kullandığı ikinci varsayım ise, spinlerin özel bir yönelimi için iletkenlik iki ferromanyetik tabakadaki elektronların efektif durum yoğunluklarının çarpımına eşittir. Bu iki varsayım kullanılarak TMR da elde edilen büyük direnç değişikliklerini açıklayan Julliere formülü elde edilir.

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_L P_R}{1 - P_L P_R} \quad (3.1)$$

$$P_L = \frac{(n_L^\uparrow - n_L^\downarrow)}{(n_L^\uparrow + n_L^\downarrow)} \quad \text{ve} \quad P_R = \frac{(n_R^\uparrow - n_R^\downarrow)}{(n_R^\uparrow + n_R^\downarrow)}$$

Burada $n_L^\uparrow$ ve $n_L^\downarrow$ Şekil 3.1' de soldaki ferromanyetik tabakaların paralel durumlar için sırasıyla spin-up ve spin-down olan Fermi seviyesindeki (E_F) elektronların sayısı olup, L alt indisi ile gösterilmiştir. R alt indisi ile gösterilenler ise sağdaki antiparalel yönelmiş ferromanyetik tabakaların spin durumlarındaki sayılarıdır. Buna göre spin-up sayısının spin-down sayısından çok olmasına yada tam tersine göre efektif polarizasyon ya pozitif yada negatif olacaktır.

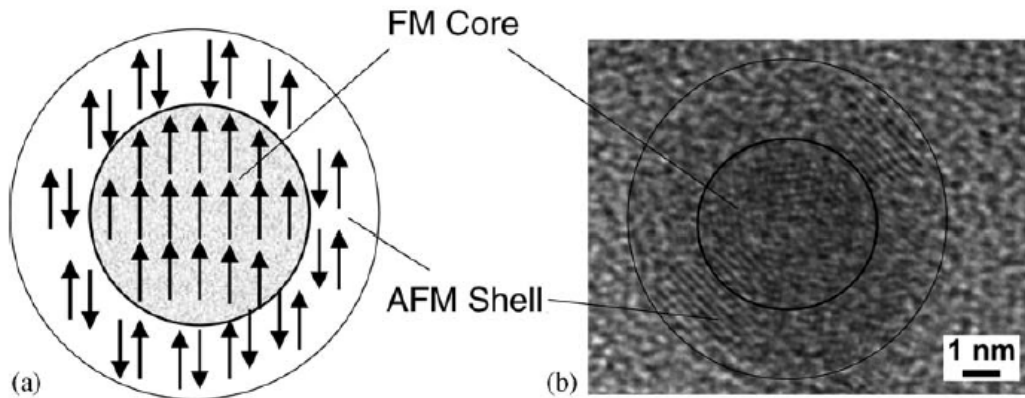
Tünelleme cihazları tüm metal GMR cihazlardan daha az akım taşır, buda güç sınırlaması olan taşınabilir cihazlar için avantajdır. Fakat, bunlar yüksek alan direncine sahiptirler, $10^6 \Omega \mu m^2$, buda gürültü ve istenmeyen cevap algılanmasına neden olabilir. Bu sorun yalıtkan tabakanın kalınlığı küçültülerek çözülmeye çalışılmaktadır, çünkü tünelleme cihazları akımı film yüzeyin dik olarak taşırlar ve tünelleme katmanının kalınlığı azalınca dirençleri azalır.

3.2. Exchange Bias

Ferromanyetik (FM) tabaka ile antiferromanyetik (AFM) tabakanın ara yüzey oluşturduğu yapılarda örnek Neel sıcaklığınca soğutulursa (Curie sıcaklığı Neel sıcaklığından büyük olmak zorundadır) ferromanyetik tabakada bir anizotropi oluşur ve buna Exchange bias (EB) denir. Exchange bias FM tabaka ile AFM tabakanın arayüzeyindeki spinlerin etkileşmesinden doğan bir efekttir. Exchange bias ilk kez 1956’ da Meiklejohn ve Bean tarafından, Co metalinin etrafı doğal olarak oksitlenmesi sonucu oluşmuş FM-AFM çekirdek-kabuk yapı (Şekil 3.2’ de gösterildiği gibi) modelinde keşfedildi [27]. Daha sonra farklı ferromanyetik parçacıklar oksitlenerek (Ni-NiO, Fe-FeO, gibi) ve ya oksit yerine nitrit ve sülfid kullanılarak (Fe-Fe₂N, Co-CoN, Fe-FeS,... gibi) farklı kabuk-çekirdek modellerinde Exchange bias yapıya sahip malzemeler elde edildi [28]. Fakat teknoloji alanında ki uygulanırlığı ve bir çok avantajlarından dolayı Exchange bias efekt verecek ince film yapılar üzerinde yoğunlaşıldı. Bu ince film sistemlerin de tabakalar arası ara yüzey (interface) etkin bir şekilde kontrol edilip karakterize edilebilir. Exchange bias efektinin kullanılmasının istenildiği birçok cihaz ince film formatındadır [29, 30]. Bu ince filmlerde EB efekti AFM kalınlığı, yüzeyler arası bozukluk, H_E yönelim bağımlılığı gibi birçok etkene bağlıdır. Exchange biasda tabakalar arası ara yüzeyde birim alan başına enerji ifadesi;

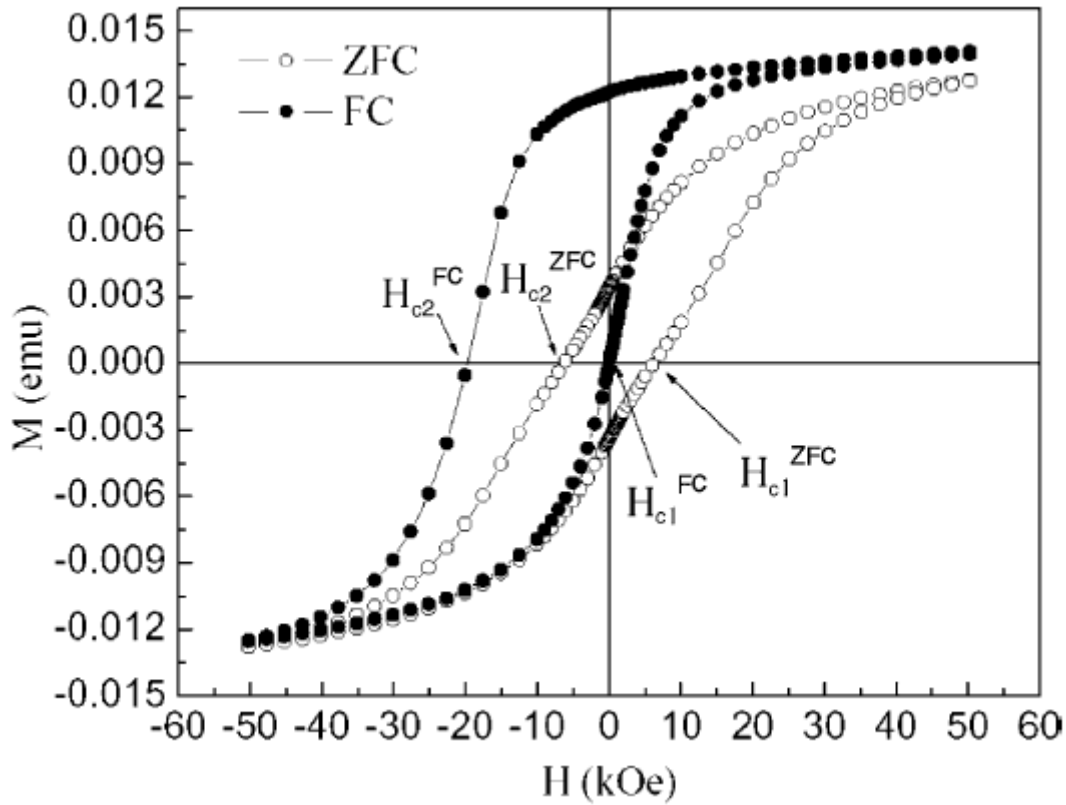
$$\Delta E = M_{FM} t_{FM} H_E \quad (3.2)$$

M_{FM} ferromanyetik tabakanın doyum mıknatıslanması, t_{FM} ferromanyetik tabakanın kalınlığı ve H_E exchange bias büyüklüğüdür.



Şekil 3.2. (a) Çekirdek-kabuk modelinin şematik gösterimi ve (b) oksitlenmiş Co parçacığının TEM imajı [28].

Exchange-bias anizotropiye sahip FM-AFM yapıları örnekler alanda soğutma (FC) yapıldıktan sonra alınan histeri eğrisinde farklı, sıfır alanda soğutma (ZFC) yaptıktan sonra alınan histeri eğrisinde farklı H_C zorlayıcı alan (coercive field) değeri verirler [28]. Şekil 3.3’ de çekirdek kabuk modeline sahip Co-CoO örneğine ait FC ve ZFC sonrası alınmış histeri eğrileri vardır. Ayrıca şekilden de görüldüğü gibi alanda soğutma yapıldıktan sonra histeri eğrisinin merkezinde de kayma gözlenirken, sıfır alanda soğutma yapıldıktan sonra histeri eğrisinin merkezinde bir kayma gözlenmemektedir.



Şekil 3.3. oksitlenmiş çekirdek-kabuk Co-CoO nano parçacıklarının 6 K sıcaklığında histeri eğrisi ($d_{\text{çekirdek}}=20$ nm+ $t_{\text{kabuk}}=3$ nm). İçi boş halkalar sıfır alanda soğutma (ZFC) sonrası alınmış, siyah noktalar ise alanda soğutma sonrası alınmış histeri eğrileridir.

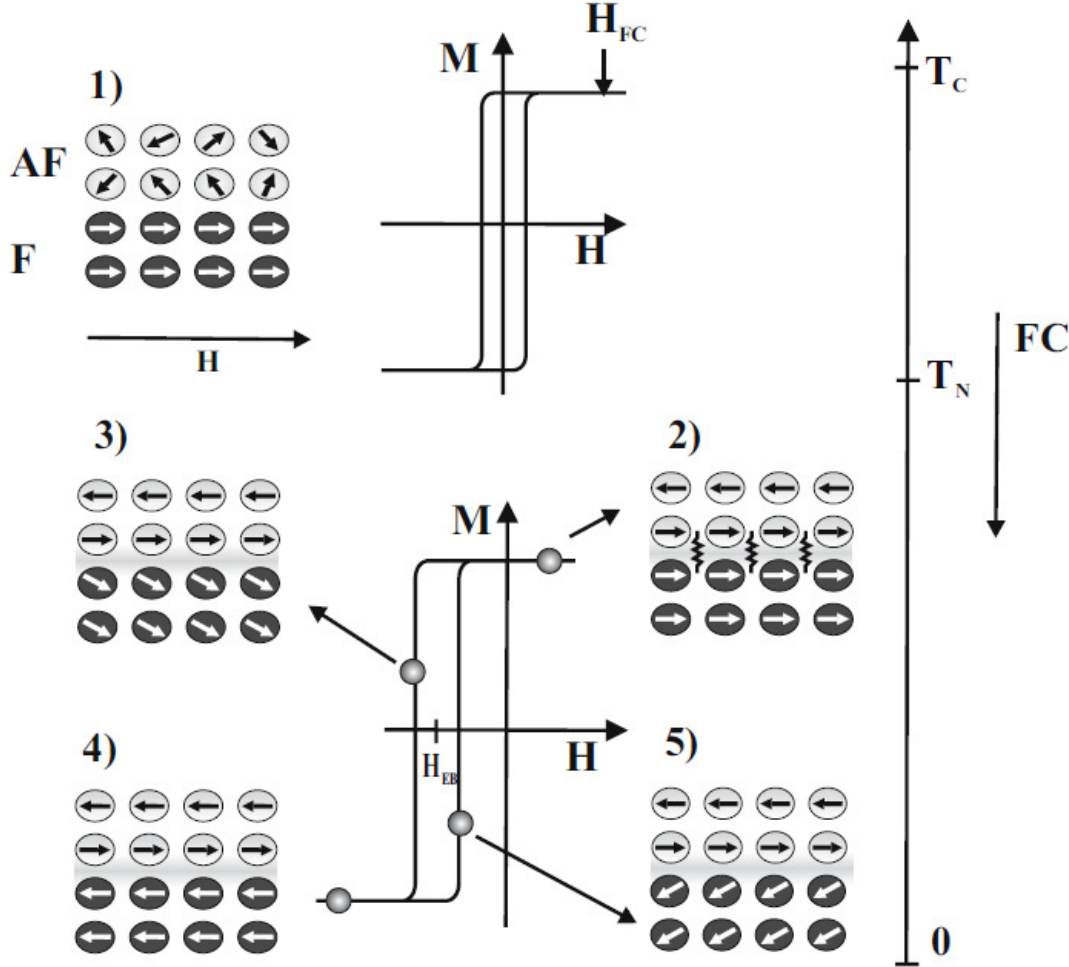
Exchange bias malzemeler keşfedildiğinde kalıcı (permanent) mıknatıslarda ve yüksek yoğunluklu kayıt sistemlerinde kullanıldılar. Daha sonraları ise ince film olarak üretildikten sonra özellikle GMR’ a dayalı “spin valve” cihazlarda kullanıldı. Bu tip malzemeler tipik olarak iki FM tabaka ve bunları birbirinden ayıran manyetik olmayan bir tabakadan oluşur. Birinci FM tabaka AFM tabaka üzerine büyütülür. Bu FM tabakası yönlendirilmiş (sabitlenmiş) tabaka (pinned layer) olarak isimlendirilir ve AFM tabakası ile kontakta olmasından dolayı histeri eğrisi kaymış durumdadır. Diğer FM tabaka ise serbest tabaka (free layer) olarak anılıp normal histeri eğrisine sahiptir. Böylece FM tabakaların manyetizasyon vektörleri antiparalel

yöneldiğinde bu tabakalar arasında alan aralığı oluşur. Tabakalar arası spin geçişlerinde, iki FM tabakanın mıknatıslanma vektörleri paralel ise düşük direnç, antiparalel ise yüksek direnç değeri elde edilir. Bu büyük direnç fark değeri GMR efekt olarak adlandırılmaktadır. Exchange bias spin valve yapılarında GMR' ın keşfinden birçok amaçla kullanılmaya başlandı; okuma kafaları, manyetik sensörler, manyeto direnç hafızalar.

Eksenel (unidirectional) anizotropi yüzünden FM/AFM ikili tabakanın mıknatıslanma eğrisinin kaymasının açıklanabilmesi ancak bu ikili tabakanın ara yüzeylerinin mikroskopik manyetik durumlarının analizi ile mümkün olur. Exchange bias fenomenolojisinin anlaşılması için Şekil 3.4' ü incelemeye çalışalım. Birbirleriyle kontak yapan ferromanyetik ve antiferromanyetik tabaka incelenmiştir burada. Bu tabakaların kritik sıcaklıkları bazı şartları sağlamalıdır: $T_C > T_N$, burada T_C ferromanyetik tabakanın Curie sıcaklığı, T_N antiferromanyetik tabakanın Neel sıcaklığıdır. Örneğin maruz kaldığı sıcaklık Neel sıcaklığından büyük fakat Curie sıcaklığından küçükse ($T_N < T < T_C$), ferromanyetik tabakadaki spinler uygulanan alan yönünde düzgün bir şekilde sıralanırken, antiferromanyetik tabakadaki spinler rastgele yönelmişlerdir (Şekil 3.4 (1)). Böyle bir yapıda mıknatıslanma eğrisi AFM yapıdan etkilenmeyerek merkezi sıfırdan geçecek şekilde konumlanmıştır. Daha sonra, yeterince yüksek alanda soğutma yapıldığında ferromanyetik tabaka doyuma ulaşır, bu soğutma yapılırken manyetik alanın yönü ve büyüklüğü değiştirilmez, sıcaklık Neel sıcaklığından daha düşük bir sıcaklığa düşürülür.

Alanda soğutma yapıldıktan sonra, değiş-tokuş etkileşmesinden dolayı AFM tabakanın ara yüzeye yakın kısmındaki spinler FM spinlere göre paralel (veya antiparalel), yüzey değiş-tokuş etkileşme işaretine bağlı olarak yönelirler. AFM tabakanın bu yönelmiş tabakasından bir sonraki tabakası ise bu yönelmiş kısma göre antiparalel yönelirler ve böyle devam eder (Şekil 3.4 (2)). Ferromanyetik ve antiferromanyetik tabakaların tek bir domain yapıda olduğu ve histeri eğrisi boyunca da bu durumun değişmediği düşünülmektedir. Alan yön değiştirildiğinde ferromanyetik tabakadaki spinler in-plane düzlemde ters yöne dönmek isterler. Antiferromanyetik tabakanın spinleri ile eşleşen spinler ise dönebilmek için daha büyük alana ihtiyaç duyarlar. Bunun sonucunda birinci zorlayıcı alan (coercive field) $T > T_N$ durumunda kullanıldan daha yüksek olur (Şekil 3.4 (3)). Uygulanan manyetik alan teryönde uygulanmaya başlandığında (negatif değerden pozitif değere dönüldüğünde) (Şekil 3.4 (4)) ferromanyetik tabakanın spinleri geri orijinal yönlerine dönmek için daha küçük bir dış kuvvete ihtiyaç duyarlar (Şekil 3.4 (5)). Alanda soğutma yapılırken bu yönün belirlediği tek yönlü anizotropi meydana gelir ve FM spinleri üzerine bu yön haricindeki tüm açılarda bir

tork etki ederken. Bunun sonucunda mıknatıslanma eğrisi uygulanan alanın negatif değerinde kayar. Bu kapalı histeri eğrisinin merkezinin yer değiştirme miktarı Exchange bias alanını verir. Bu alanın işaretinin negatif olması alanda soğutma sonrasında FM spinlerinin yönleri ile ilgilidir (negatif exchange bias). Anlaşılanın daha kolay olması amacıyla AFM spinlerinin basit tanımlamasında bu spinlerin kaskatı oldukları ve tüm ters proses boyunca FC yönünde sabitlenmiş oldukları düşünülmüştür [31].

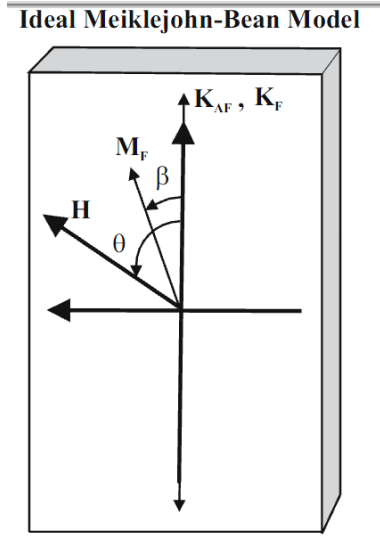


Şekil 3.4. AF-F ikili yapı için Exchange bias fenomenolojik modeli. 1) T_N sıcaklığından yüksek ve T_C sıcaklığından küçük bir sıcaklıkta spin konfigürasyonu. Ferromanyetik (F) tabaka düzenli iken antiferromanyetik (AF) tabaka paramanyetik durumdadır. Bu yapının mıknatıslanma eğrisi uygulanan alanın sıfır noktası etrafında konumlanmıştır. Panel 2) sistemin AF tabakanın Neel sıcaklığı boyunca pozitif yönde yüksek alan altında (H_{FC}) alanda soğutma yapıldıktan sonra AF ve F tabakaların spin konfigürasyonu. İki tabaka arasında AF ara yüzeydeki eşleşmemiş spinler yüzünden F tabakası AF tabakasıyla eşleşir. Panel 4) Negatif alanda doyum durumu. Panel 3) ve 5) örneğin yeniden mıknatıslanması esnasındaki spin konfigürasyonlarını gösterir (F spinlerinin dönmesi in-plane düzlem içinde olduğu farz edilmiştir). Mıknatıslanma eğrisinin merkezi H_{EB} ' nin negatif değeri kadar kaymıştır. [27, 32, 33]

Exchange bias etkileşmesini teorik olarak ifade etmek için iyi bir yaklaşım olan İdeal Meiklejohn-Bean Modelini verirsek; exchange bias sisteminde birim alan başına anizotropi [34];

$$E = -HM_{FM}t_{FM} \cos(-\beta) + K_{FM}t_{FM} \sin^2 \beta - J_{EB} \cos(\beta) \quad (3.3)$$

H uygulanan alan, M_{FM} FM tabakanın doyum mıknatıslanma değeri, t_{FM} FM tabakanın kalınlığı, K_{FM} FM tabakasının anizotropi sabiti, K_{AFM} AFM tabakasının anizotropi sabiti ve J_{EB} yüzeyler arasındaki eşleşme sabiti. β ve θ açıları Şekil 3.5’ de gösterilmektedir.



Şekil 3.5. İdeal Meiklejohn-Bean Modeli için, Exchange bias sisteminde açıları ve vektörleri içeren şematik gösterim [31].

Örnek alan içinde soğutulduğunda (FC), anizotropi alan yönünde yönlendiğinden θ açısı sıfır olur. Bu FC etkisinden dolayı FM ve AFM anizotropi sabitleri bu soğutma alanının yönünde ve birbirlerine paralel olarak yönelirler. Ayrıca alanda soğutma yapıldığında AFM tabakanın spinlerinin bu alan yönünde sabitlendiği düşünülür, yani AFM tabakanın mıknatıslanma vektörü de bu soğutma alanının yönündedir. Bu enerji eşitliğindeki birinci terim uygulanan manyetik alan içinde FM tabakanın Zeeman enerjisi, ikinci terim FM anizotropi etkisi ve son terimde bu iki tabakanın yüzeyler arasındaki etkileşmesinden kaynaklanan terimdir [32].

Denge durumunda $\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0$ olup, çözümünden $\beta=0$ ve π bulunur. Bu değerler için denge durumunda zorlayıcı (coercive) alan;

$$\begin{aligned}
H_{c1} &= -\frac{2K_{FM}t_{FM} + J_{EB}}{M_{FM}t_{FM}} \\
H_{c2} &= \frac{2K_{FM}t_{FM} - J_{EB}}{M_{FM}t_{FM}}
\end{aligned} \tag{3.4}$$

$$\left. \begin{aligned}
H_C &= \frac{-H_{c1} + H_{c2}}{2} \\
H_{EB} &= \frac{H_{c1} + H_{c2}}{2}
\end{aligned} \right\} \Rightarrow \tag{3.5}$$

$$\begin{aligned}
H_C &= \frac{2K_{FM}}{M_{FM}} \\
H_{EB} &= -\frac{J_{EB}}{M_{FM}t_{FM}}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Yukarıdaki eşitliklerde H_{c1} FM tabakanın mıknatıslanma vektörünü $\beta=0$, H_{c2} FM tabakanın mıknatıslanma vektörünü $\beta=\pi$ yönlerinde tutmaya zorlayan alan değerleridir. Exchange bias etkisi ile histeri eğrisinin merkezi kaymaktadır (Şekil 3.4' de görüldüğü gibi), bu kaymanın büyüklüğünü de H_{EB} alan değerini vermektedir. FM-AFM ikili tabaka şeklindeki ince film için zorlayıcı alan ve exchange bias alan değerleri bulunmuş oldu.

3.3. OKSİT TEMELLİ SEYRELTİK MANYETİK YARIİLETKENLER

İdeal Seyrelik Manyetik Yarıiletkenler (DMS, diluted magnetic semiconducture), spintronik malzemelerin fonksiyonlarını yerine getirebileceği uygun sıcaklıkta hem ferromanyetik hem de yarıiletken özelliği taşırlar. Şu an için en yüksek T_C ' ye sahip DMS olarak Mn katkılanmış GaAs malzemesi bilinmektedir. Bu malzemenin özellikleri çok titiz olarak araştırılmıştır ve seyreltilmiş manyetik yarıiletken olduğu kanıtlanmıştır. Birçok yüksek (oda sıcaklığı ve daha yukarı) Curie sıcaklığına sahip O-DMSs elde edilmiş olsa da bunların ferromanyetik özelliklerinin kaynağı halen çözülememiştir. Bu tip malzeme üretirken öncelikle amaç spini polarize ederek taşıma özelliğine sahip malzeme elde etmektir ve bu kategoride öncelikle incelenen malzeme yarı metaller oldu. Yarı metallerin spin polarizasyonu çok yüksek olup, yaklaşık %100 spin polarizasyonu sağlamaktadırlar. Buna rağmen bu önemli malzemenin, yüksek iletkenliğinden dolayı yarı iletken ile kontak yapıldığında iletkenlik uyumsuzluğu problemi ortaya çıkarmaktadır ve bundan dolayı yarı iletken malzeme ile

birleşik entegre devrelerde kullanılması çok zordur [35]. Bu nedenle yarı iletken içerisinde spin polarizasyonu sağlayabilecek alternatif malzeme üretme ihtiyacı doğdu. Yüksek spin polarizasyonu elde etmek için, manyetik olmayan yarı iletkenlere manyetik elementler katkılanarak spin aşağı ve spin yukarı bantlarının yarılması sağlandı. Bu yeni malzemelere de seyreltik manyetik yarı iletken adı verildi [36].

Tıpkı ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi, manyetik değiş tokuş etkileşmesi spin aşağı ve spin yukarı bantlarını birbirinden ayırır. DMSs malzemelerinin avantajı, taşıyıcıların spin polarize olması ile birlikte yarıiletken özelliğine de sahip olmalarıdır. Bundan dolayı, ideal bir DMS malzeme yapılırken aşağıdaki kriterleri sağlamasına dikkat edilmektedir [37];

- 1) Curie sıcaklığı 500K üzerinde olması
- 2) Ferromanyetizma ile iletim bantları birbirine yakın olması ve bu sayede taşıyıcıların spin polarize olması.
- 3) p ve ya n tipi katkı yapabilme seçeneği
- 4) Yüksek mobilite ve uzun spin difüzyon mesafesi.
- 5) Manyetik dairesel dikroizm içeren manyeto- optik etkileşmeler
- 6) Anormal Hall efekti.

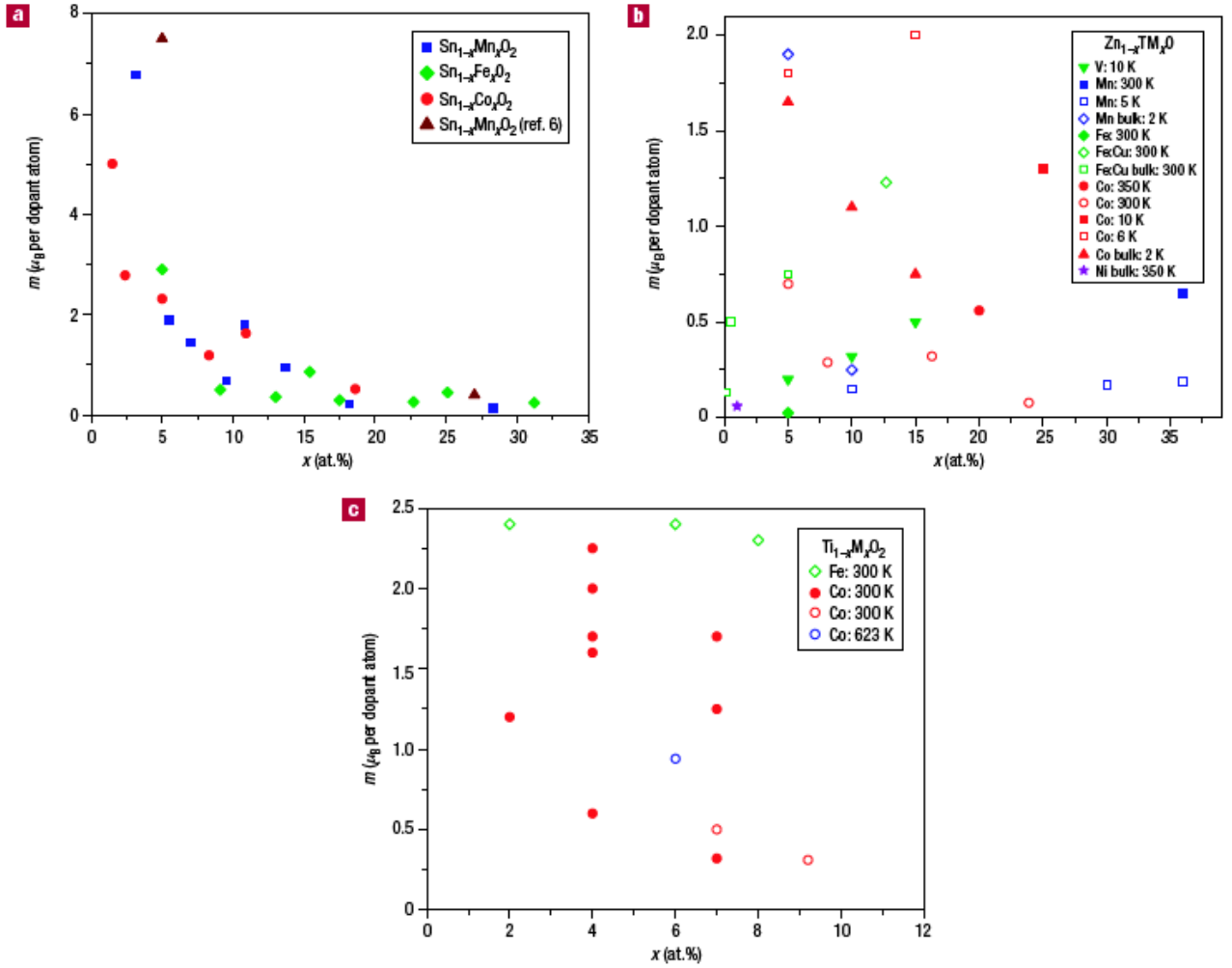
Seyreltik manyetik yarı iletken malzemeler; i) oda sıcaklığını üzerinde ferromanyetik özellik göstermesi ii) hareketli yük taşıyıcıların spin polarize olması iii) iletkenliğin “gate” yükleri tarafından üretilen elektrik alan veya ışık ile kolay kontrol edilebilme özelliği göstermesi. Malzeme bu üç özelliği sağlarken temel yarıiletken özelliklerini kaybetmediği sürece yeni mikro-elektronik cihazların uygulamalarında kullanılabilir. On yıldan daha uzun bir süredir bu malzemelerin özellikleri üzerinde hassas deneysel çalışmalar ve teorik araştırmalar yapılmaktadır. Bu konu üzerindeki çalışmalar, elde edilen başarılı sonuçlardan dolayı ilgi uyandıracak şekilde devam etmektedir [38].

Spintronik uygulamaları açısından yüksek potansiyel taşıdığı düşünülen bir malzeme grubu oksit-temelli seyreltik manyetik yarıiletken (O-DMS) sistemleridir [39, 40, 41, 42]. Bu sistemler TiO_2 , ZnO , SnO_2 gibi kendiliğinden manyetik olmayan bir metal oksidin Co, Fe, Mn, Cr, V, Cu gibi bir katyon ile katkılanması sonucunda elde edilmektedirler. O-DMS malzemeler yüksek Curie sıcaklığı ve yüksek manyetizasyon göstermektedirler. Tablo 3.1’ de görüldüğü gibi Curie sıcaklığı 700 K kadar yüksek bir değer ve katkı atomu başına düşen manyetik moment de $7.5 \mu\text{B}$ kadar yüksek bir değer alabilmektedir [40]. Bununla beraber, Şekil 3.6’ da gösterildiği gibi, yüksek manyetik moment değerleri katkı yoğunluğunun düşük değerlerine (yani seyreltik katkılanmaya) karşılık gelmektedir [40]. Bu açıdan manyetik

iyonlar arasındaki değiş-tokuş etkileşmesinin katkı atomlarına ev sahibi olan oksidin atomik ve elektronik yapısının elverdiği ölçüde, ferromanyetik düzeni doğuracak şekilde modifiye edildiği anlaşılmaktadır.

Tablo 3.1. Seyreltik ferromanyetik oksitlerde yüksek sıcaklık ferromanyetizması [39]

Material	E_g (eV)	Doping x	Moment (μ_B)	T_c (K)	Reference
TiO ₂	3.2	V – 5%	4.2	>400	28
		Co – 1–2%	0.3	>300	4
		Co – 7%	1.4	650–700	37
		Fe – 2%	2.4	>300	38
SnO ₂	3.5	Fe – 5%	1.8	610	39
		Co – 5%	7.5	650	6
ZnO	3.3	V – 15 %	0.5	>350	27
		Mn – 2.2%	0.16	>300	40
		Fe – 5%, Cu – 1%	0.75	550	41
		Co – 10%	2.0	280-300	5
		Ni – 0.9%	0.06	>300	42

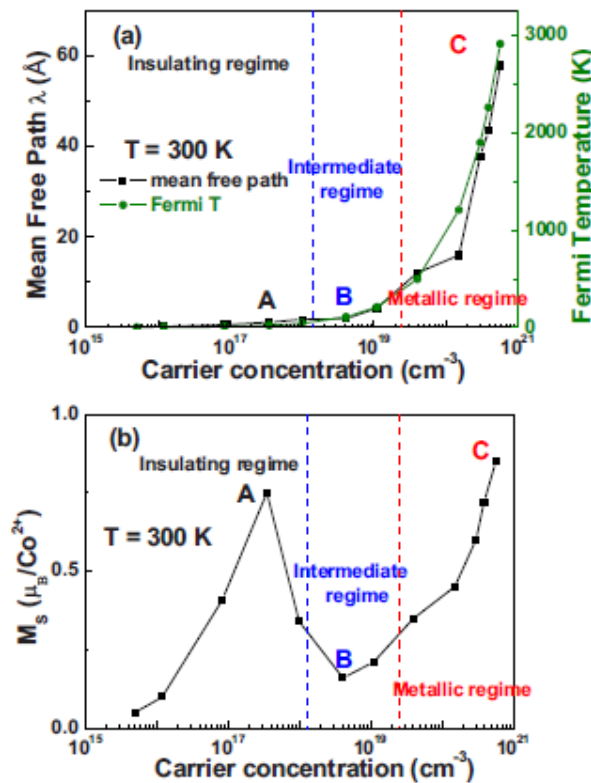


Şekil 3.6. Katkılanan oksit temelli ince filmlerde geçiş metal katyonu başına manyetik momentler. (a) Fe, Co ve Mn ile katkılandırılmış SnO_2 (b) V, Mn, Co, Fe ve ya Ni ile katkılandırılmış ZnO (c) Fe veya Co ile katkılandırılmış TiO_2 (açık halkalar rutile, dolu halkalar anatase yapıya ait) . yüksek spin durumlarında katyonların manyetik momentleri Mn^{2+} veya Fe^{3+} için $5 \mu_B$, Mn^{3+} , Fe^{2+} veya Co^{3+} için $4 \mu_B$, Mn^{4+} veya Co^{2+} için $3 \mu_B$. [39]

TiO_2 , ZnO , SnO_2 gibi oksitlerde doğal oksijen eksikliği ile bağlantılı olan nokta kusurların kendiliğinden oluştuğu bilinmektedir. Bu kusurların sağladığı taşıyıcılar (elektronlar) hem n-tipi iletkenlik sağlamakta hem de manyetik özelliklerde değişime neden olmaktadır. Bu açıdan O-DMS sistemlerinde gözlemlenen yüksek sıcaklık ferromanyetizmasının ortaya çıkmasında, oksit kristalinin zengin kusur (“defect”) yapısıyla tamamlanan taşıyıcı-aracılığıyla değiş-tokuş (“carrier-mediated exchange”) mekanizmasının önemli rol oynadığı düşünülmektedir [39, 40, 41, 42, 43, 44]. ZnO , TiO_2 ve SnO_2 gibi oksitlerde kolay iyonize olan donör (“shallow donor”) seviyelerinin varlığı, hem bağlı manyetik polaron (BMP, “bound magnetic polaron”) oluşumunu sağlayarak hem de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) mekanizması vasıtasıyla Curie sıcaklığının

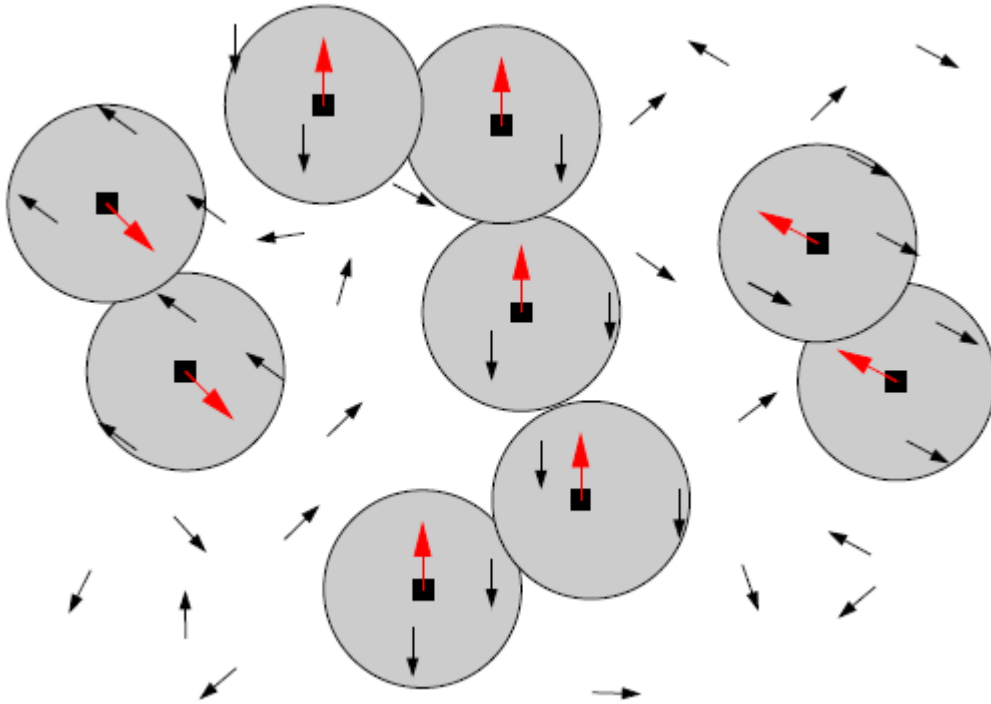
yükselmesine neden olmaktadır. Taşıyıcı yoğunluğu yüksek sıcaklıklarda arttığı için (daha çok donör iyonize olacağından), RKKY mekanizması sıcaklık yükseldikçe daha etkin hale gelmesi beklenilmelidir.

Yukarıda bahsedilen iki mekanizmanın katkılarını ortaya koymak için Co ile katkılanmış ZnO tek kristalleri üzerinde yapılan deneysel araştırma sonuçları Şekil 3.7’ de gösterilmektedir [44]: kontrollü şekilde kusur yapısını değiştirerek ve katkılama yaparak ZnO örneklerinin iletkenliği ayarlanarak hem yalıtkan hem de metalik (n-çeşit iletken) bölgelerde incelenmiştir. Şekil 3.7’ nin üst paneli transport ölçümlerinden elde edilen ortalama serbest yolun taşıyıcı (elektron) yoğunluğuna göre değişimini; alt paneli ise Co başına doyum manyetik momentinin taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimini göstermektedir. Taşıyıcı yoğunluğu arttıkça doyum manyetik momenti önce yalıtkan bölgeye artış göstermekte sonra azalarak tekrar metalik bölgede artış göstermektedir. Yalıtkan bölgedeki artışın BMP oluşumu ile ve metalik bölgedeki artışın ise RKKY etkileşmesiyle izah edilmesi akla yakın gelmektedir.



Şekil 3.7. (a) % 5 Co ve değişen seviyelerde Ga ile katkılanmış tek kristal ZnO filmlerine ait 300 K sıcaklığında taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı tahmini T_F ve λ (b) 300 K’ de tüm filmler için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı doyum momentini. A, B ve C farklı bölgeleri göstermekte olup, A yalıtkan, B ara ve C’ de metalik bölgeyi temsil etmektedir. [43]

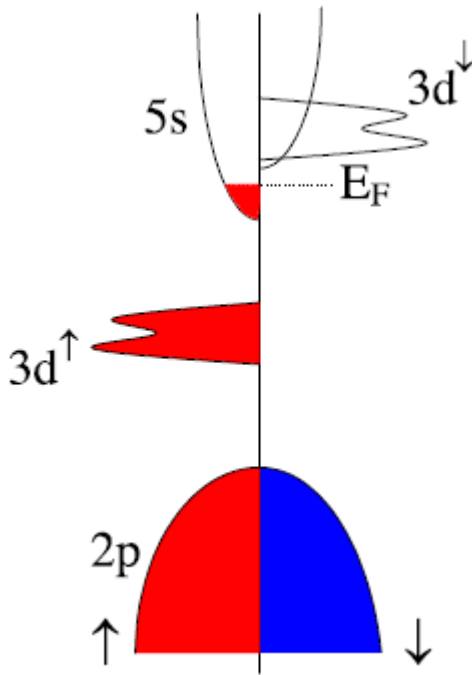
BMP'ler sayesinde ferromanyetik düzenin oluşumu Şekil 3.8' de şematik olarak anlatılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda BMP yarıçapı nispeten küçüktür ve sıcaklık düştükçe yarıçap artar [43]. Düşük sıcaklıklarda komşu BMP bölgeleri arasında örtüşme başladığından oksijen boşluğu gibi nokta kusurlarda yerleşen taşıyıcıların manyetik momentleri aynı yöne yönelme eğilimi gösterirler. Manyetik katkı atomları ise lokalize olan taşıyıcılarla antiferromanyetik bir etkileşme içerisindeyler. Bu nedenle manyetik katkı atomların manyetik momentleri hep aynı yöne yönelerek ferromanyetik düzen oluştururlar. Yüksek sıcaklıklarda BMP yarıçapı küçüldüğü için komşu BMP arasındaki etkileşme azalır ve ferromanyetik düzen bozulur.



Şekil 3.8. Birbirleriyle etkileşen BMP'lerin şematik gösterimi. Dolu kareler oksijen boşluğu gibi nokta kusurları ve kırmızı büyük oklar bu kusurlarda lokalize olan elektronların manyetik momentlerini göstermektedir. Siyah küçük oklar manyetik katkı atomlarının momentlerini göstermektedir. Gri daireler BMP'nin yarıçapını, yani taşıyıcı dalga fonksiyonunun uzaydaki yaygınlığını göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda BMP yarıçapı artarak komşu olan kırmızı oklar aynı yöne yönelme eğilimi gösterirler. Bu, katkı atomları ile kusurda lokalize olan taşıyıcılar arasındaki antiferromanyetik etkileşme olduğu için, küçük siyah okların da aynı yönde yönelmesini sonuç verir. Böylece manyetik katkı atomları ferromanyetik düzen gösterir [42].

BMP mekanizmasında nokta kusurlarda yerleşen elektronlar rol oynarken RKKY mekanizması ile ferromanyetik düzenin oluşmasında iletkenlik bandı elektronları rol almaktadırlar. Katkı atomlarında lokalize olan manyetik momentler kristalin iletkenlik bandı elektronlarında spin polarizasyonuna neden olmaktadır. Şekil 3.9 şematik olarak gösterildiği

gibi, hem katkı atomunun d elektron bandının değiş-tokuş yarılmasını hem de s-elektron durumlarından oluşan iletkenlik bandının yarılması söz konusudur. İletkenlik bandı elektronlarının spin polarizasyonu birbirine nispeten uzak mesafede olan iki katkı atomu arasında uzun-mesafeli ve salınımlı bir değiş-tokuş etkileşmesini sonuç vermektedir. Katkı atomları arasındaki mesafenin (diğer bir deyişle katkılama konsantrasyonunun) uygun değerleri için bu etkileşmenin ferromanyetik düzen doğurduğu bilinmektedir.



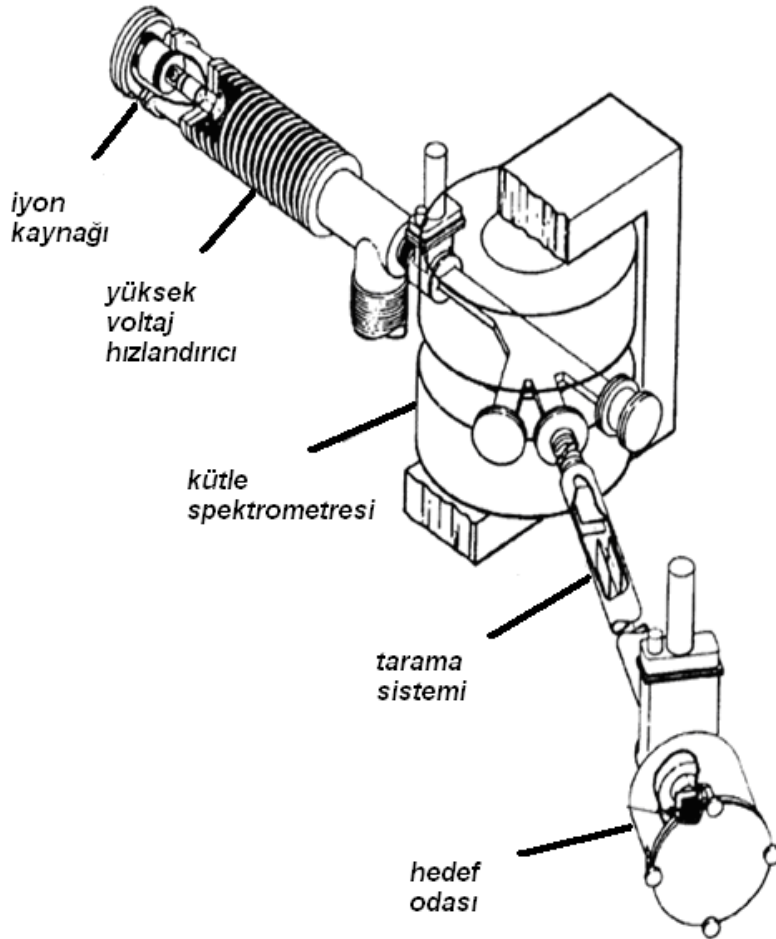
Şekil 3.9. Değiş-tokuş etkileşmesi için RKKY modeli [44]

Bununla beraber RKKY değiş-tokuş sabitinin belirlenen değerleri gözlemlenen yüksek Curie sıcaklığı değerlerini açıklamakta yetersiz kaldığı ifade edilmiştir [45]. Aynı durum BMP modeli için de geçerlidir [46]. Gözlemlenen yüksek manyetik moment değerleri de ne BMP modeli ile ne de RKKY mekanizmasıyla kesin bir şekilde açıklanamamaktadır. Özetle O-DMS sistemlerinde uzun-mesafeli ferromanyetik düzenin yüksek sıcaklıklarda gözlemleniyor olması hala kafa karıştırıcıdır ve alternatif açıklama arayışları sürmektedir [47]. Bu açıdan O-DMS sistemlerinde gözlemlenen yüksek sıcaklık ferromanyetizmasının mikroskopik mekanizmasının (teorisinin) ne olduğu konusu günümüzde halen belirsizliğini korumaktadır.

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. İYON İMPLANTASYON YÖNTEMİ

İyon implantasyon yöntemi yarıiletken katkılama tekniklerinden biridir. Katkılama yöntemlerinden diffüzyon ve iyon implantasyonu yöntemleri, kristal büyütme işlemi yapıldıktan sonra yapılır ve katkılamanın malzemenin yüzeyinden yapıldığı yöntemlerdir. Malzeme katkılanarak p-tipi veya n-tipi yarıiletken malzemeler elde edilir. İyon implantasyonu yönteminde katkı atomları alttaşa termal enerji uygulanmadan, katkı atomlarının hızlandırılmasıyla yüksek kinetik enerji kazandırılarak alttaşa enjekte edilir.



Şekil 4.1. İyon İmplantasyon Cihazı

İyon implantasyon cihazı temel olarak beş kısımdan oluşmaktadır;

- a) **İyon Kaynağı:** Katkı iyonunu elde etmek için yüksek voltaj uygulanır. Arsin, fosfin, diboron, diğer gazlar ve katılar katkı kaynağı olarak kullanılır.
- b) **Kütle Spektrometresi:** İstenilen iyon demetini belli bir açıyla saptırarak, doğru açıyla alttaş üzerine gitmesini sağlar. Bunun için çözümleyici mıknatıs (analyzer magnet) kullanılır. İyon demetinin saptırılma açısı iyonun kütlesine bağlıdır. Böylece her örnek farklı açılarda saptırılır. Bunun sonucu olarak da sadece istenilen iyonlar alttaşa ulaşır. İstenilen iyonlar bir delikten geçerler, istenmeyenler ise farklı açıda saptırıldıkları için bu deliği ıskalarlar.
- c) **Yüksek Voltaj Hızlandırıcı:** 5 MV' a kadar yükselebilen yüksek voltaj tüpleri kullanılır. İyonlar mümkün olabilecek en yüksek hıza kadar hızlandırılırlar.
- d) **Tarama Sistemi:** Saptırma plakasına değişken voltaj uygulanarak, iyon demetlerinin ızgara tarayıcıdan (raster scan) geçirilip, alttaş yüzeyine gönderilir. Bu sayede implantasyon alttaş yüzeyine muntazam bir şekilde yapılmış olur.
- e) **Hedef Odası:** Burada implante edilecek olan alttaş bulunur.

İyon implantasyon cihazındaki iyon demetlerinin geçtiği bütün yollar vakum altında tutulur. Alttaşlar elektrik kontak bağlanması ile elektronlar kolayca alttaşa ulaşarak dışarı akarlar. Böylece implante edilen iyonlar nütürlenmiş olur.

Bir elektronu koparılmış iyonlar (yükli atom ve ya moleküller) seçilerek hedef alttaşa doğru hızlandırılır ve bu hızlı iyonların alttaşa gömülmesi sağlanır. Dolayısıyla implantasyon derinliği bu hızlandırma enerjisine bağlıdır. Birim alan başına implante edilen iyonların sayısı, elektrik akımı I ve implantasyon süresi T ile kontrol edilir. Birim alan başına verilen doz,

$$Q = \frac{1}{nqA} \int_0^T Idt \quad (4.1)$$

A toplam implante edilen alan, q elektron yüküdür. Tek iyonlar için n=1, çift iyonlar için n=2 dir. Eğer akım sabit ise,

$$Q = \frac{IT}{nqA} \quad (4.2)$$

İmplant edilen malzemedeki katkı maddesinin profili Gaussien dağılım fonksiyonu ile tanımlanabilir,

$$N(x) = N_p \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right] \quad (4.3)$$

R_p hedeflenen saha olarak tanımlayabiliriz, yani implante edilen iyonun, alttaşın içinde gittiği ortalama mesafedir. N_p pik konsantrasyonu olup, ΔR_p standart sapmayı ifade eder. İmplant edilen doz, bu dağılımın verdiği eğrinin altında kalan alan olup,

$$Q = \int_0^{\infty} N(x) dx \quad (4.4)$$

ile verilir. Eğer implante edilen iyonlar tamamen alttaşa girmiş ise,

$$Q = \sqrt{2\pi} N_p \Delta R_p \quad (4.5)$$

eşit olur.

İmplantasyon dozu $10^{10}/\text{cm}^2$ ile $10^{18}/\text{cm}^2$ arasında değişir. Çalışılan iyonda hedeflenen doza ulaşmak; iyon enerjisine, iyonun atomik kütesine ve alttaşın atomik kütesine bağlıdır.

İyona kazandırılan enerji sayesinde iyonlar alttaşa yüksek hızla çarparak, alttaşın derinlerine girerler. Örneğin implante edilen bölgesi zarar görebilir. Eğer doz yüksek ise implante edilen tabakayı amorf yapabilir. İmplantasyonun zararları “annealing” fırınlama yapılarak giderilir. Genellikle fırınlama 600°C den 1000°C ye kadar sıcaklık aralığında yapılır.

Avantajları:

- İyon doz değerini ve yayılma derinliğini oldukça hassas ayarlayabilme kolaylığı sunar.
- Katkılanan iyonun alttaş içindeki implantasyon derinliği ve dozu birbirinden bağımsızdır.
- Çok yüksek olmayan dozlar için hızlı bir yöntemdir.
- Düşük sıcaklık süreci, katkıların difüzyon yolu ile taşınmasını en aza indirir.
- Multi-enerji implantasyonları ile kompleks profiller elde etme imkanı sağlar.
- İyon implantasyonunda çok çeşitli malzemeler maske olarak kullanılabilir.

Dezavantajları:

- İmplantasyon cihazının çok pahalı olması
- Çok derin veya çok geniş implantasyon yapmak zordur.

- İmplantasyon alttaşa zarar verir. Bunun giderilmesi içinde malzemenin fırınlanmasına ihtiyaç duyulur.
- Yüksek dozda uygulamalar için uzun süre gerekir, buda üretimi düşürür.
- İmplantasyon sırasında malzeme yüzeyinde çatlaklar oluşabilir ve bunun sonucunda da derinlik profilleri zarar görebilir.
- Genellikle oldukça toksik olan gaz kaynakları kullanılır (Arsin (AsH_3), fosfin (PH_3) ve çeşitli klorürler gibi).

4.2. ESR SPEKTROMETRESİ

Manyetik rezonans ölçüm sistemi, güçlü bir manyetik alana tabi tutulan manyetik malzemede ki enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmaların elektromanyetik dalga vasıtasıyla gözlenmesi temeline dayanır. Ölçüm sistemi iki şekilde yapılabilir; ya örnek sabit manyetik alana tabi tutularak uygulanan elektro manyetik dalganın frekansı değiştirilir, yada sabit frekanslı bir elektromanyetik alan altında örneğe uygulanan manyetik alan değiştirilir. Ölçümlerde kullanılan elektron spin rezonans (ESR) spektrometresi sabit mikrodalga frekansında, düzgün değişen manyetik alan ile çalışılmaktadır. EPR deneyleri belirli mikrodalga frekans aralıklarında, bandlarda, yapılır. Bu bandlar;

Tablo 4.1. EPR sistemi için tanımlı bandlar

BAND	TİPİK FREKANS(GHz)	$B_{res}(G)$
L	1.1	392
S	3.0	1070
X	9.75	3480
Q	34.0	12000
W	94.0	34000

EPR çalışmaları çoğunlukla X bandında yapılır. Q bandı da yaygın olarak kullanılan diğer bir bandır.

EPR deney mekanizmasının mantığı, büyük bir manyetik alan içine yerleştirilmesiyle enerji düzeyleri yarılan paramanyetik örnekte, uygulanan alan ile uyarılan geçişleri gözleyebilmektir. Bu amaç doğrultusunda EPR mekanizması şu başlıklar altında toplanabilir:

- Mikrodalga kaynak sistemi

- Kavite kılavuz sistemi
- Mıknatıs sistemi
- Rezonatör sistemi
- Modülasyon ve algılama sistemi

4.2.1. Mıknatıs Sistemi

Elektromıknatıs, ferromanyetik malzeme üzerine sarılmış bir çift bobinden oluşur. Bu mıknatıs düzgün ve kararlı manyetik alan üretmektedir. Alan sabit olsun ki örneğin tüm hacmine eşit şiddette etki etsin. Dar pikler elde etmek ve spektroskopide doğru çizgiyi elde edebilmek için, alan dalgalanması $\pm\mu\text{T}$ da korunmalıdır. Mıknatısın kararlılığı, çok iyi regüle edilmiş güç kaynağı sayesinde olur. Güç kaynağına bağlı tarama sistemi sayesinde doğrusal değişen alan elde edilir.

Bu mekanizmanın diğer bir parçasıda, Hall-effekt probudur. Bu manyetik alan ile orantılı çıkış voltajı verir. Hall-effekt probu mıknatıslar arası boşluğa yerleştirilerek sabitlenir. Sabitlenmiş Hall-prob voltajını korumak için, bir geribesleme sistemi sayesinde mıknatısın akımı ayarlanır.

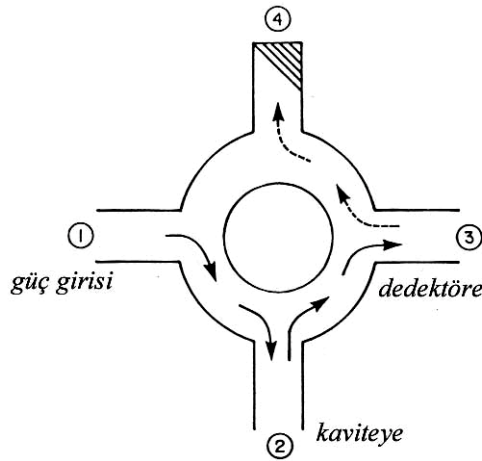
4.2.2. Mikrodalga Kaynak Sistemi

Elektron spin rezonans sisteminde elektro manyetik dalga katıhal diyot veya yansımali bir klistron tarafından üretilip, ESR sisteminin temel elemanıdır. Üretilen bu elektromanyetik dalgaın frekansı mikrodalga bölgesindedir. X-bant ESR spektrometrenin çalışma frekansı 9-10 GHz dir. Mikrodalga gücü 0-200 mW arasında değişir. RF dalga kaynağını geri yansıyabilecek sinyallerden korumak için izolator kullanılır. Deney sistemindeki mikrodalga kaynağı çalışırken oluşan ısınmayı önlemek için su ile soğutma yapılır. Zayıflatıcı (Attenuater) ise kaviteye giden mikrodalgaın gücünü ayarlar.

4.2.3. Kavite Kılavuz Sistemi

Bu sistem, mikrodalgayı örnek üzerine taşır ve örnek ile etkileştikten sonra geri yansıyan dalgayı algılayıcı sisteme iletir. Dalga kılavuzları genellikle dikdörtgen şeklinde olup, bazıları iyi iletim sağlamaları amacıyla içleri altın kaplıdır.

- a) *İzolatör*: cihazın diğer kısımlarından kaynaklanan yansımaların klistron frekansına etki etmesini önler (izole eder). İzolatör dalgayı tek yönde taşır. Mikrodalga izolatörleri değişik şekilde yapılır, örneğin ferrit malzemeden yapılanlar vardır.
- b) *Attenuatör*: Bu cihaz bir üreteç ile kılavuz arasına yerleştirilir. Üreteçten çıkan radyo frekansının fazını değiştirir ve genliğini düşürür. Attenuatöre üreteçten giren dalganın gücü P_2 , attenuatörden kanala geçen dalganın gücü P_1 ise zayıflatma oranı;
- $$dB=10\log(P_1/P_2) \quad (4.6)$$
- ile desibel cinsinden ifade edilir.
- c) *Magic (bias) T*: klistrondan gelen mikrodalgayı kaviteye ve kavitede örnek ile etkileştikten sonra geri yansıyan mikrodalgayı da dedektöre yönlendirir. Bir nevi kavşak görevi görür. Dört kollu bir cihazdır. Burada mikrodalga üretecinden gelen dalga eşit olarak ikiye bölünür ve birisi rezonans kavitesine, diğeri de ayarlama kanalına gider. Bu iki koldan geri yansıyan dalgalar da dedektöre gider.
- d) *Sirkülatör*: Bu cihazda aynı şekilde dalganın yönlendirilmesini sağlar. Sirkülatöre n. koldan giren dalga (n+1). koldan çıkar.



Şekil 4.2. Dört kollu sirkülatör

- e) *İris*: kavitenin mikrodalga girişinde, mikrodalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayarak kaviteye giden mikrodalganın yansımalarını minimuma indirir.

4.2.4. Rezonatör Sistemi

Mikrodalga ile etkileşmesi için örneğin yerleştirildiği dikdörtgen şeklinde kutudur. Farklı geometrik şekillerde de olabilir.

Mikrodalga frekansındaki dalgaının dalgaboyu, santimetre mertebesinde olur. Bu rezonans kavitesi için uygundur. Rezonans olayının gerçekleşebilmesi için kavite içerisinde duran dalga oluşturulması gerekir. Bunun için de kavite boyutu ile dalgaboyunun aynı mertebede olması gerekir.

Kaviteler, Q kalite faktörleri tarafından nitelendirilir, bunlar kavitede toplanan mikrodalga enerjisinin nasıl etkinlik sağladığını gösterir. Q faktörü şöyle belirlenir:

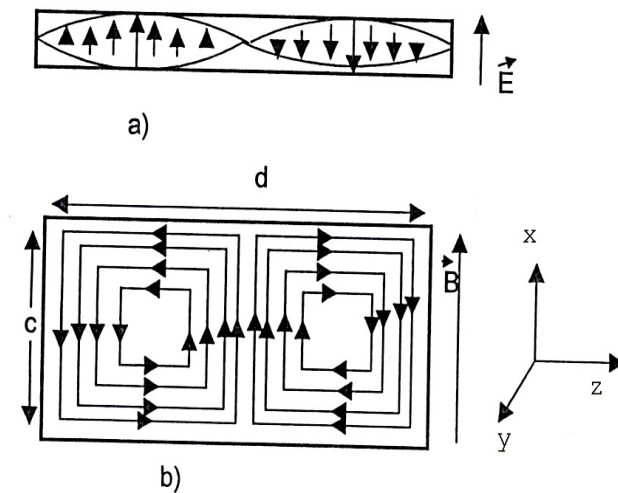
$$Q = 2\pi(\text{depolanmış enerji})/\text{her periyot için enerji kaybı} \quad (4.7)$$

Her devir için enerji dağılımı ifadesi, bir mikrodalga periyodu süresince enerji kaybı miktarıdır. İyi bir rezonans spektrumu elde etmek için Q değerinin yüksek olması gerekir. Q' yu ifade etmenin başka bir yolu:

$$Q = v_{\text{res}}/\Delta v \quad (4.8)$$

Burada v_{res} kavitenin rezonans frekansı ve Δv ise rezonans eğrisinin yarı yükseklikteki genişliğidir.

Mikrodalgaın manyetik alan bileşeninin maksimum ve elektrik alan bileşeninin minimum olması nedeniyle manyetik enerji soğurmasının maksimum olduğu yer kavitenin merkezidir. Bu nedenle örnek kavitenin tam merkezine yerleştirilmelidir.



Şekil 4.3. Kavite içerisinde manyetik alan çizgileri

4.2.5. Modülasyon ve Algılama Sistemi

Bu sistem örneğin soğurduğu enerjiyi algılar ve bazı elektronik işlemlerden sonra bilgisayarda spektrumu görmemizi sağlar.

Kaviteye gönderilen mikrodalga alanının bir kısmı örnek tarafından soğurulur. Kaviteden yansıyan dalga sirkülatör vasıtasıyla dedektöre gönderilir; dedektörde kaviteden gelen bu dalga ile orantılı elektrik akımı oluşur. Dolayısıyla yansıyan mikrodalga şiddeti rezonans durumunda değiştiğinden dedektör akımında da değişme gözlenir. Böylece rezonans olayı kaydedilir. Bu sinyal de sinyal yükseltici tarafından yükseltilir ve sinyalin manyetik alana karşı değişimi kaydedilir.

Statik manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri rezonans bölgesinin dışındayken, mikrodalga enerjisi kaviteden yansıyarak kristal dedektöre gider. Bu dedektör, üzerine düşen mikrodalga gücünün kareköküyle (yani gerilimiyle) doğru orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans durumunda yansıyarak dedektöre gelen güç azaldığında çıkış akımı değişir ve bu değişimden yararlanarak rezonans olayı gözlenir. Klistronun ışıma frekansını taramak, statik manyetik alanı taramaya göre daha zor olduğundan pratikte genellikle statik manyetik alan taranarak rezonansa ulaşılır. Kristal dedektörün gürültüsü frekansıyla ters orantılıdır. Dolayısıyla, DC çıkışlı dedektör en fazla gürültü etkisine maruz kalır. Bu yüzden manyetik alan ve dolayısıyla rezonans sinyali de modüle edilerek bu gürültü azaltılmaya çalışılır. Bunun için modülasyon frekansıyla küçük genlikli manyetik alan uygulanır. Bu alan örneğin içinde bulunduğu kavitenin genellikle iç yüzeylerine, düzlemleri elektromıknatısın kutuplarına paralel olacak biçimde yerleştirilmiş iki küçük bobin tarafından oluşturulur. Dolayısıyla rezonans eğrisinin eğimi ile orantılı olarak dedektör üzerine düşen mikrodalga gücü modüle edilir. Bunun ile orantılı olarak dedektör çıkışı modüle edilmiş voltaj verir.

Dedektör çıkışından alınan sinyal *Faz Duyarlı Algılayıcı Devresi (FDD)*’ ne verilir. FDD iki girişli ve bir çıkışlı bir devredir. Bir girişine dedektörden sonra alçak frekans geçiren yükselticinin çıkışı, diğer uçlarına da modülasyon bobinlerine frekans veren osilatör çıkışı bağlıdır.

Kaynak tarafından üretilen mikrodalgaın tek frekansta olmaması, incelenen sistemin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan statik alanın tam olarak homojen olmaması vb. faktörler yüzünden, rezonans geçişi yalnızca tek bir H manyetik alan değerinde değil de H’nin etrafında ΔH karakteristik genişliğinde bir bölgede olur. O halde statik manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük olan bir sinüsoidal alan bindirilirse, kristal dedektörün

çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüsoidal bir sinyal oluşturur. Kristal dedektörün bu sinyali dar bantlı bir yükselteçten geçirildikten sonra, FDD modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı dedektörün çıkışı, şiddeti rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Bir filtreden geçirildikten sonra, bu doğru gerilim bir kaydetme sistemine gönderilir.

4.3. VSM SPEKTROMETRESİ

VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ölçüm sistemi PPMS (Physical Property Measurement System) ölçüm sisteminin bir parçası olup oldukça hızlı ve hassas DC manyetometredir. VSM sisteminin temel çalışma prensibi manyetik akı değişiminin dedeksiyon bobinleri üzerinde bir voltaj üretmesine dayanır. Ölçümlerde kullanılan Quantum Design Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminde, kompakt gradyometre deteksiyon bobin konfigürasyonu kullanılarak, relatif olarak büyük sayılan osilasyon genliği (1.3 mm) ve 40 Hz' lik frekansla, sistemde 1 Hz' lik data oranında 10^{-6} emu altındaki manyetizasyon değişimlerini ile algılayabilmektedir.

VSM sistemi Faraday Yasasını esas alarak çalışır. Zamanla değişen manyetik akı tarafından bir iletkende elektromanyetik alan indüklenir. VSM sisteminde homojen bir manyetik alan tarafından mıknatıslanan örnek, deteksiyon bobinlerine sabit mesafede, küçük sabit bir genlikle sinüsoidal olarak titreştirilir. Sinüsoidal olarak salınan bu manyetik örnek tarafından deteksiyon bobinlerinde r mesafesinde indüklenen voltaj;

$$V(t) = \sum_n \int_A \frac{\partial B(t)}{\partial t} \cdot dA \quad (4.9)$$

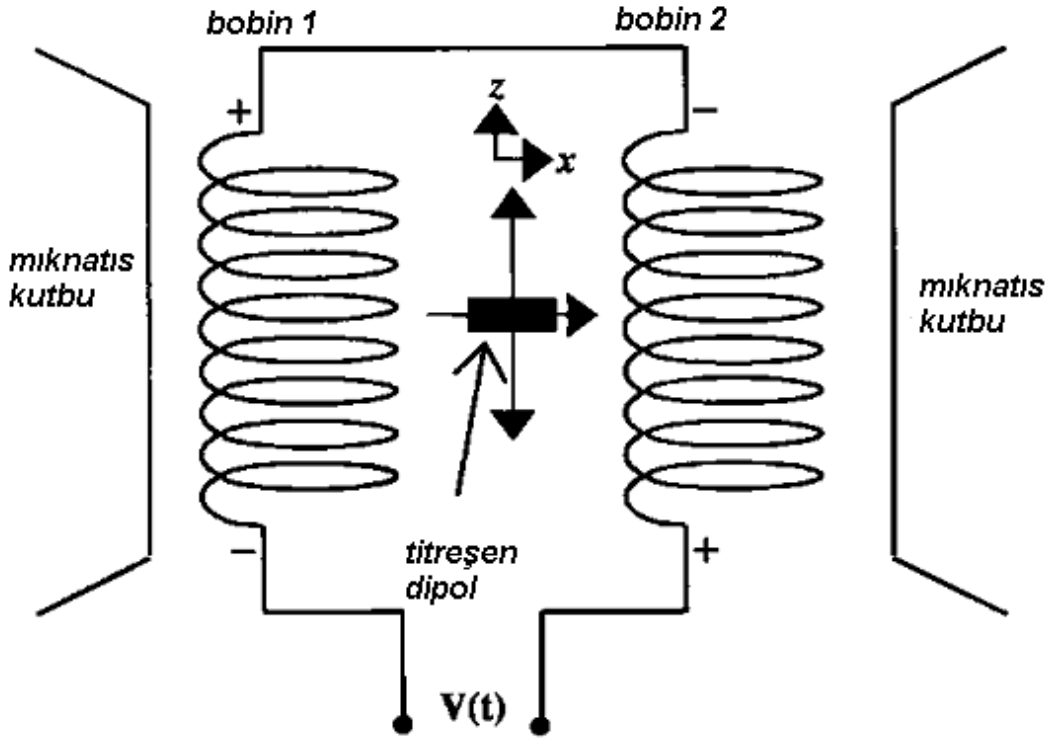
Burada A alan vektörü olup, deteksiyon bobininin tek bir halkasının alanını ifade eder ve bobindeki n sarım için toplam alınır. Örnek boyutunun örneğin deteksiyon bobinlerine olan mesafesine göre çok çok küçük olduğu düşünülerek, B(t) dipolar yaklaşım ile ifade edilir.

$$B(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{m}{r^3} - \frac{3(m \cdot r)r}{r^5} \right) \quad (4.10)$$

ve

$$\frac{\partial B_i(t)}{\partial t} = \frac{\partial a(t)}{\partial t} \cdot \vec{\nabla}_r \{B(r)\}_i$$

$a(t)$ dipolün pozisyonu ve $\{B(r)\}_i$, $i=1, 2, 3$, $\mathbf{m}$ dipolü yüzünden oluşan r noktasındaki B 'nin i inci bileşenini ifade etmektedir. VSM sisteminde uygun elektronik devreler ile $V(t)$ voltajı yüksek çözünürlükte ve hassasiyette algılanabilmektedir. Sistemde ölçülen bu $V(t)$ voltajı hareketli manyetik örnek tarafından oluşturulduğundan, aslında ölçülen bu $V(t)$ potansiyeli örneğin manyetik momentinin bir yansımasıdır. Dolayısıyla dolaylı olarak aslında örneğin manyetik momenti ölçülmektedir [48].

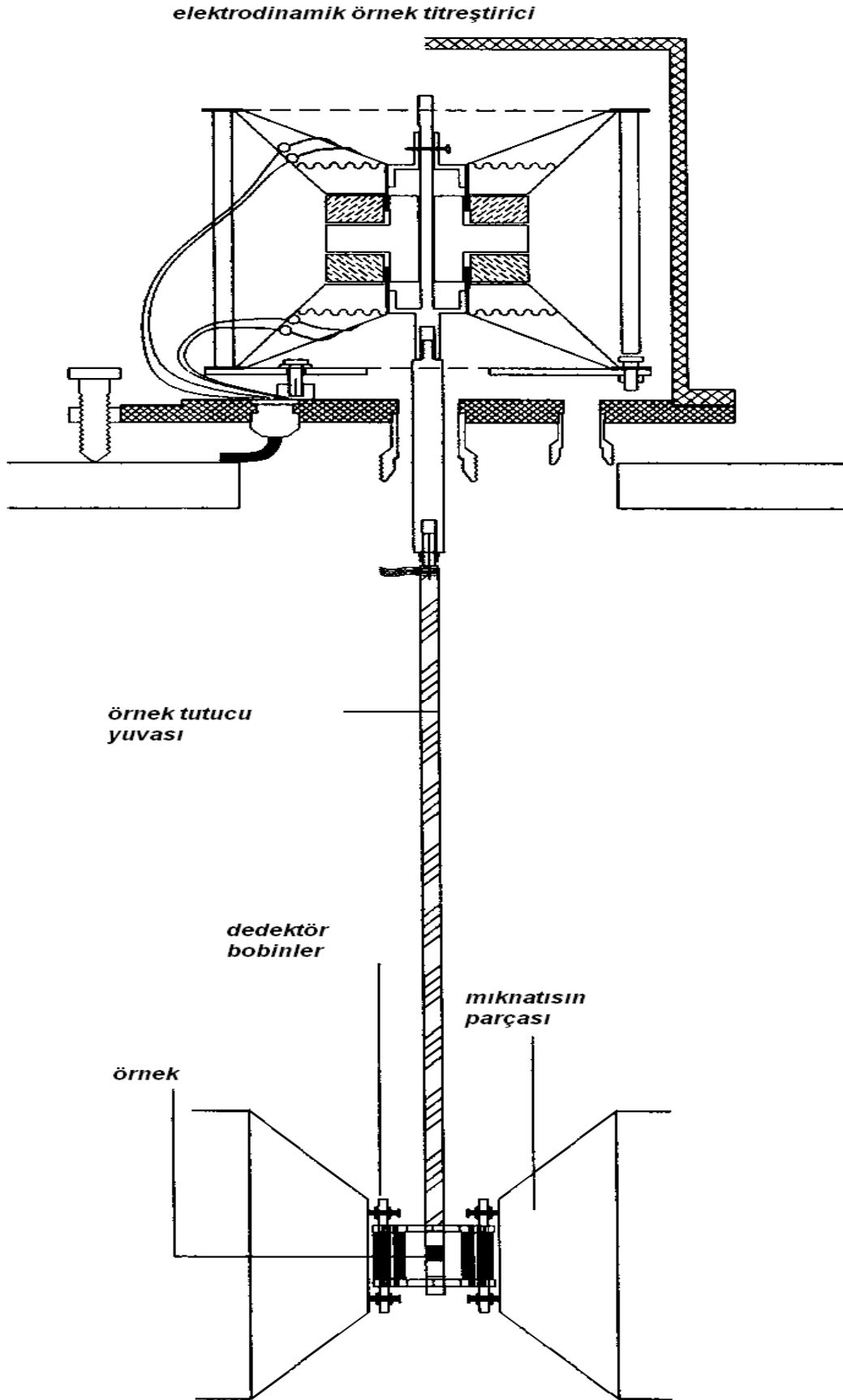


Şekil 4.4. VSM titreştirici çalışma prensibi

VSM Sistem Elemanları

VSM'i oluşturan başlıca kısımlar;

- Elektro-mıknatıs ve power supply (Electromagnet and power supply)
- Örnek titreştirici ve elektronik devresi (sample vibrator with associated electronic circuit)
- Dedektör bobinler (detection coils)
- Sinyal algılama, lock-in-amplifier sayesinde
- Kreostat ve örnek tutucu (cryostat and sample holder)



Şekil 4.5. VSM sistemi

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) ÇALIŞMALARI

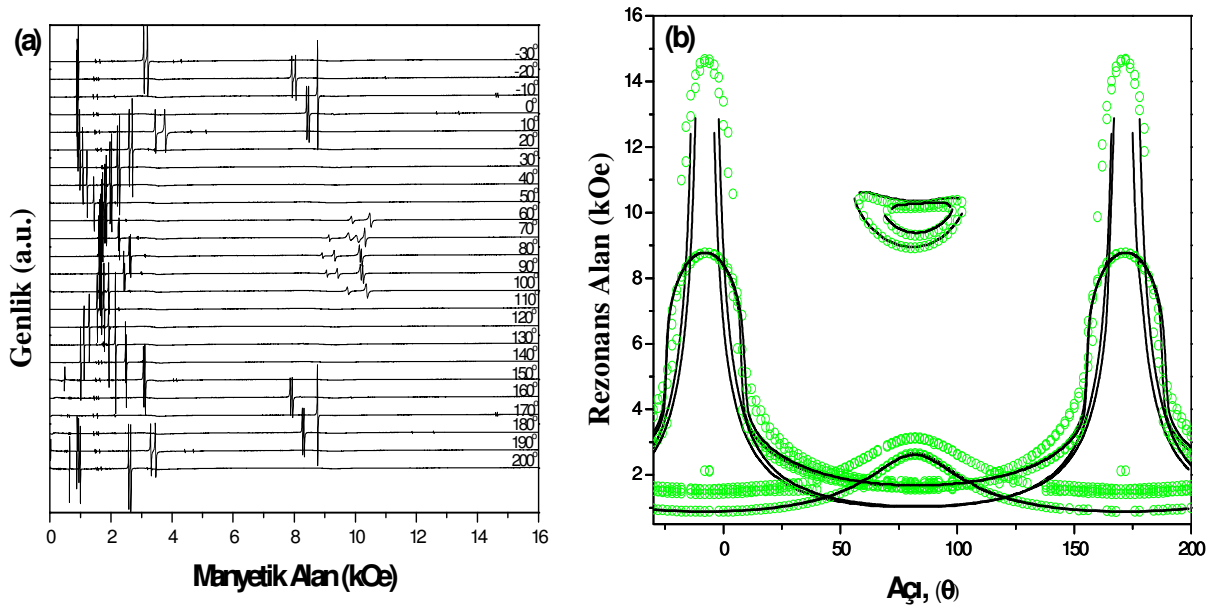
Yüksek Curie sıcaklığına sahip seyreltik manyetik oksitlerin (diluted magnetic oxides, O-DMSs, geçiş iyonları ile katkılanmış TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ...gibi) keşfinden sonra spintronik cihazların geliştirmek ve ortaya çıkan yeni fiziği araştırmak amacıyla bu tip malzemelere ilgi oldukça artmıştır [1,49]. Birçok deneysel çalışmada seyreltik manyetik oksitlerde oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmiştir [20, 50]. Bu alandaki çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiş olsa da, bu tip malzemelerde gözlemlenen ferromanyetizmanın “intrinsic” örgü içinde yerleşmiş seyreltik manyetik iyonlardan kaynaklı mı yoksa “extrinsic” yani oksit içinde meydana gelen istenmeyen katkıların fazlarından kaynaklı mı olduğu halen anlaşılamamıştır. Üstelik katkılanmış manyetik iyonların yerel çevresi de yakınındaki oksijen boşlukları kadar da, bu tip malzemelerin manyetik özelliklerinde önemli rol oynamaktadır. Teorik çalışmalar katkılanan iyonun manyetik durumu kristal içindeki yerel çevresine karşı çok hassas olduğunu göstermektedir. Katkılanan manyetik iyonun özelliklerini etkileyen örgü kusurları, iyon boşlukları, kirlilikler ve çok sayıda başka faktörler vardır [51, 52]. Elektron Spin Rezonans (ESR) ise kristalin yerel manyetik ve yapısal özelliklerinin araştırılmasında çok iyi bir yöntemdir. Kristal katkılı olduğunda, kristalde bir iyon çeşidi yerine oturan manyetik iyonun yerel çevresinin incelenmesinde etkili ve geçerli bir yöntemdir.

5.1.1. Fe İmplant Edilmiş TiO_2 Tek Kristali

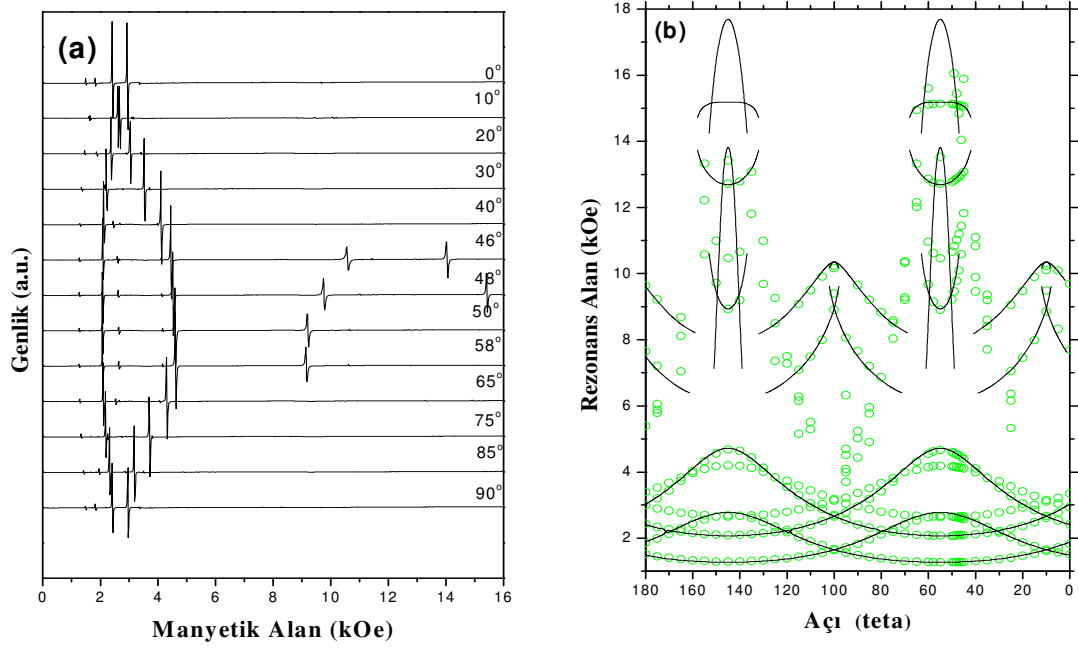
Tek kristal (100) ve (001) TiO_2 rutil alt-taşları 1.50×10^{17} iyon/ cm^2 dozda ve $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğuna sahip 40 keV Fe^+ iyonları ile ILU-3 hızlandırıcıda implantasyon yöntemi kullanılarak implante edilmişlerdir. İmplantasyondan sonra örnekler atmosfer ortamında 1 saat süre ile 950°C sıcaklığında tavlanmışlardır. Tavlanmış örneklerin yüzey yapısı PhilipsXL-30ESEM taramalı elektron mikroskobu ve EMR-100 elektron saçılma mikroskobu ile analiz edilmiştir. Tavlama prosedürü sonucunda demir iyonlarının kristalin iç kısımlarına nüfus ettikleri ve bu nedenle de pik konsantrasyonlarının azaldığı anlaşılmıştır. Ayrıca tavlama yapmak örnekleri şeffaf yaparak renklerini koyu griden açık turuncu rengine dönüştürmüştür.

Tavlanmış olan bu örnekler Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanılarak Bruker EMX X-bant (9.8 GHz) spektrometresinde oda sıcaklığında ölçülmüştür. Statik manyetik alan 0-16000 G aralığında değiştirilerek ölçümler alınmıştır. ESR ölçümleri statik manyetik alanın örneğin “in-plane” geometride ve “out of-plane” geometride döndürülmesi ile elde edildi. Her iki (001) ve (100) demir katkılı TiO_2 rutile tek kristalinde çoklu ESR çizgileri ve bu çizgilerin rezonans alan değerleri 0-16kG aralığında değişen yüksek anizotropik özellik gösterdiği gözlenmiştir.

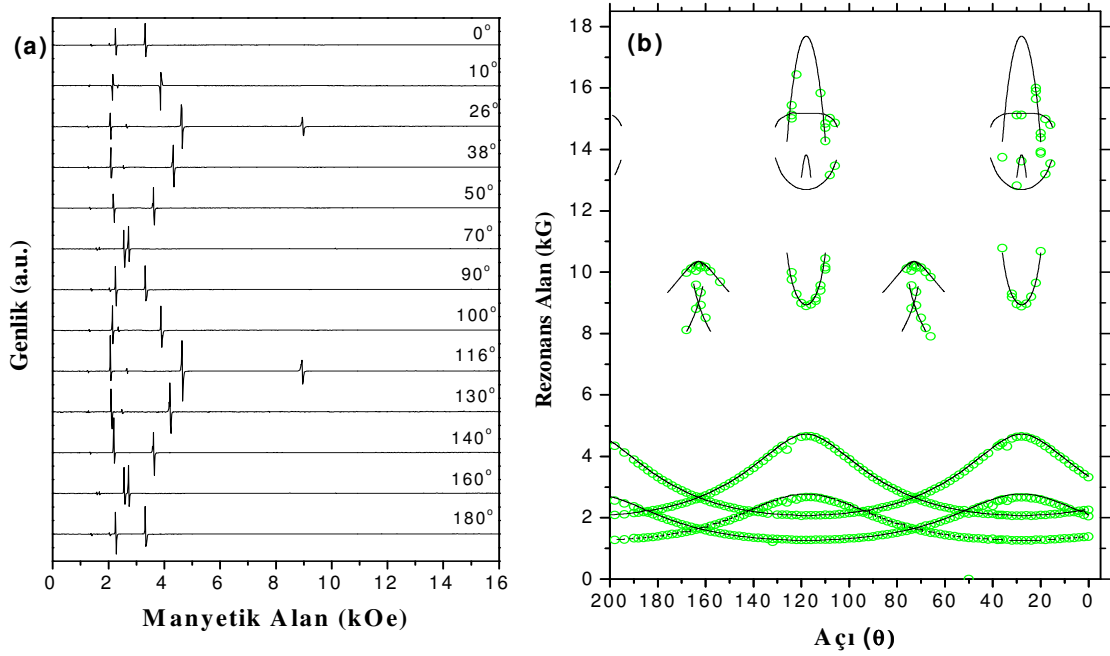
Fe implante edilmiş (100) TiO_2 rutile tek kristaline ait ESR ölçümlerinde, DC alanın (100) düzleminde döndürülerek (in-plane geometri) ve DC alanın (001) düzleminde döndürülerek (out-of plane geometri) elde edilen ESR spektrumları farklı açılar için Şekil 5.1a & 5.2a’ da gösterilmektedir. (001) TiO_2 rutile tek kristaline ait ESR ölçümlerinde ise, DC alanın (001) düzleminde döndürülerek (in-plane geometri) elde edilen ESR spektrumları farklı açılar için Şekil 5.3a’ da gösterilmektedir. Bu her iki örnek gurubuna ait in-plane ve out-of-plane ESR spektrumlarından elde edilen rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı Şekil 5.1b, 5.2b & 5.3b’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. (a) Fe implante edilmiş (100) TiO_2 örneği için (100) düzleminde (in-plane geometri) statik manyetik alanın farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik alan spektrumları. (b) Rezonans alan değerlerinin teorik ve deneysel sonuçları (yuvarlaklar deneysel sonuçları, çizgiler ise teorik sonuçları göstermektedir).



Şekil 5.2. (a) Fe implante edilmiş (100) TiO₂ örneği için (001) düzleminde (out-of-plane geometri) statik manyetik alanın farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik alan spektrumları. (b) Rezonans alan değerlerinin teorik ve deneysel sonuçları (yuvarlaklar deneysel sonuçları, çizgiler ise teorik sonuçları göstermektedir).



Şekil 5.3. (a) Fe implante edilmiş (001) TiO₂ örneği için (001) düzleminde (in-plane geometri) statik manyetik alanın farklı yönelimlerinde elde edilmiş manyetik alan spektrumları. (b) Rezonans alan değerlerinin teorik ve deneysel sonuçları (yuvarlaklar deneysel sonuçları, çizgiler ise teorik sonuçları göstermektedir).

Oda sıcaklığında bile yüksek anizotropi gösteren ESR spektrumları üç değerlikli paramanyetik demir iyonlarından kaynaklanmaktadır. Her iki örnek için yapılan ESR ölçümlerinde, (001) düzleminde yapılan dönme (Şekil 5.2 & 5.3) sonucu elde edilen veriler iki tane simetri eksenleri birbirine dik paramanyetik merkezin varlığına işaret etmektedir. Bunların yanında bazı zayıf sinyallerde gözlenmektedir. Bazı çok zayıf rezonans çizgilerinden bulunan deneysel datalar başka iyonların (Mn, Cr) ESR sinyallerinden kaynaklandığı için demir için yapılan teorik eğrilerin dışında kalmaktadır. Bu iyonların ESR sinyali sonraki bölümlerde tartışılacaktır. Bu zayıf sinyaller özellikle (100) düzlemleri örnekte net olarak görülmektedir.

Serbest Fe^{3+} iyonunun ($3d_5$ elektronik konfigürasyon) temel durumu $L=0$ ve $S=5/2$ olan ${}^6S_{5/2}$ olduğundan dejenere olmamış orbital singlettir. Bu durumda Fe^{3+} merkezinin spin Hamiltoniyeni iki terim içerir [20]. Bunlar:

- 1) İzotropik Zeeman terimi
- 2) Ortorombik simetrisinin kristal alan etkileşme terimidir.

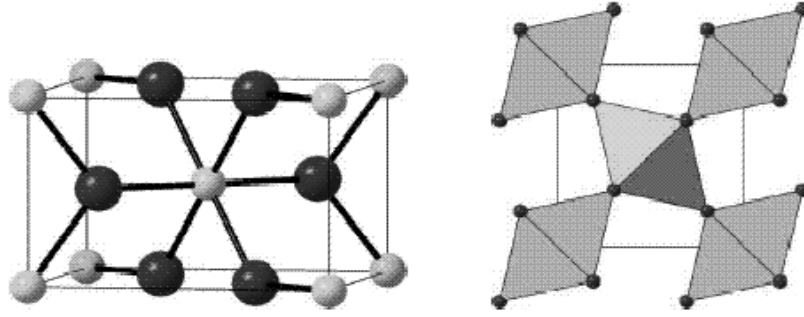
Rutile birim hücresi lokal ortorombik (D_{2h}) simetriye sahip iki birbirine denk katyon pozisyonu içerir. Bilindiği gibi $S=5/2$ için kristal alan Hamiltonyen terimi spin operatörlerinin sadece ikinci ve dördüncü kuvvetleri gerekmektedir [17].

$$H = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + D\left(S_z^2 - \frac{35}{12}\right) + E(S_x^2 - S_y^2) + \frac{a}{6}\left(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{707}{16}\right) + \frac{7}{36}F\left(S_z^4 - \frac{95}{14}S_z^2 + \frac{81}{16}\right) \quad (5.1)$$

Burada g , D , E , a ve F terimleri deneysel olarak bulunacak parametrelerdir. Burada aşırı ince yapı etkileşmesi olmadığı için A parametresi olmayacaktır.

Rutile içerisine implante edilmiş Fe^{3+} iyonları için kristal alan parametrelerini elde etmek için özel bir bilgisayar simülasyon programı geliştirilmiştir. Bu program sayesinde ESR' de incelenen kristalin herhangi bir dönme eksenine için rezonans geçişlerin açısal bağımlılığı simüle edilmiştir.

Deneysel çalışmamızda Fe^{3+} implante edilmiş TiO_2 rutile tek kristali içerisinde iki tane birbirine denk fakat lokal simetri eksenleri dik olan paramanyetik merkezin varlığı gözlenmiştir. TiO_2 rutile kristalinin yapısı Şekil 5.4' de gösterildiği gibi olup, birim hücre içerisinde iki denk Ti^{4+} pozisyonu bulunmaktadır.



Şekil 5.4. Soldaki resim rutile yapının birim hücresi (koyu renk olan O atomunu, açık renk olan ise Ti atomunu göstermektedir). Sağdaki resim ise, TiO_2 oktahedranlarının bir araya gelerek oluşturdukları yapıyı göstermektedir.

Her bir merkezin yerel simetrisi D_{2h} olup bu iki merkezin temel eksen sisteminin z yönleri hem birbirlerine diktir hem de kristal yapının tetragonal eksenine diktir. Böylece Fe^{3+} iyonları oksijen oktahedralar merkezindeki Ti^{4+} pozisyonlarına yerleşerek temel eksenleri Tablo 1’ de verilen iki paramanyetik merkez oluşturmaktadır.

Tablo 5. 1. Rutile kristali içinde iki denk Fe^{3+} merkezlerinin temel eksen yönleri

Kristal Alan terimi temel eksen takımları	Kristal Yönelimleri	Merkez
x	$[\bar{1}10]$	Merkez I
y	$[001]$	
z	$[110]$	
x	$[\bar{1}\bar{1}0]$	Merkez II
y	$[001]$	
z	$[\bar{1}10]$	

Tablo 5.1’ de verilen temel eksen takımları kullanılarak Fe^{3+} paramanyetik merkezleri için deneysel değerlerle uyuşacak şekilde simülasyonlar yapılmış ve kristal alan parametreleri belirlenmiştir. Her bir merkez için aynı kristal alan parametre setleri kullanılmıştır. Simülasyon sonuçları ve deneysel veriler Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3’ ün “b” kısımlarında sunulmuş olup çizgiler simülasyon verilerini yuvarlaklar ise deneysel verileri göstermektedir. Simülasyon sonucunda elde edilen spin Hamiltonyen parametreleri Tablo 5.2’ de verilmektedir.

Tablo 5.2. Fe³⁺ için kristal alan parametreleri

D (G)	E (G)	a (G)	F (G)	g _x	g _y	g _z
6840±20	710±5	-216±10	540±10	1.95±0.02	1.95±0.02	1.95±0.02

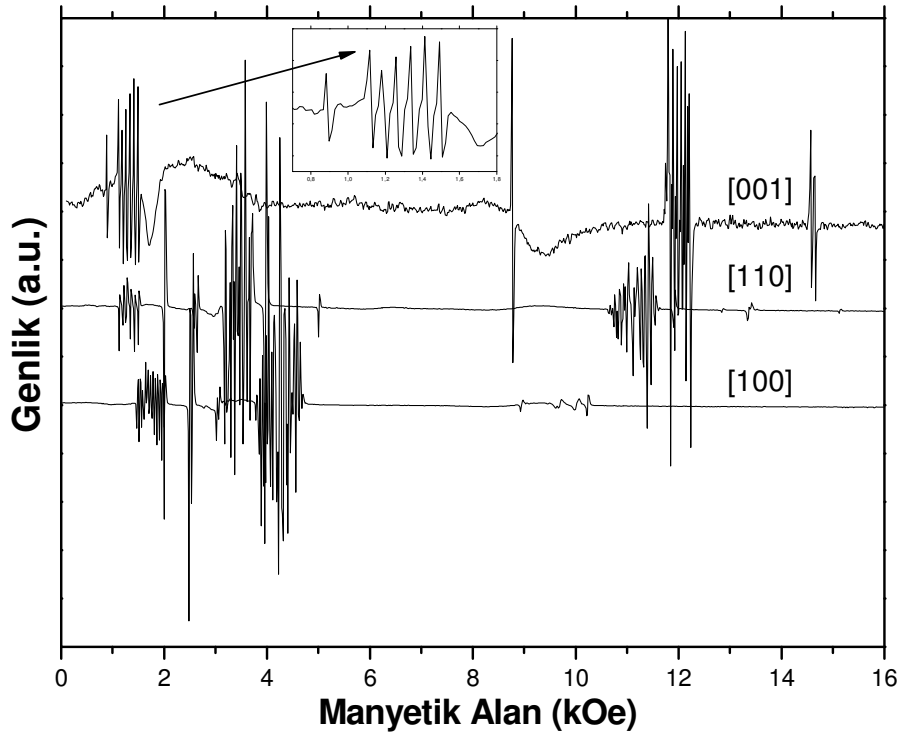
Böylece, çalışmalarımız bize gösteriyor ki, TiO₂ rutile kristali Fe iyonları ile implante edildiğinde rutile yapısı içerisinde Fe³⁺ iyonları Ti⁴⁺ iyonlarının yerine yerleşmişlerdir. TiO₂ rutile tek kristali içerisindeki paramanyetik Fe³⁺ için elde ettiğimiz kristal alan parametreleri literatürdeki katı kristal TiO₂ içerisindeki parametrelerden bir miktar farklıdır [53]. Bu da incelediğimiz Fe implante edilmiş TiO₂ örneklerinin (örneğin, oksijen boşlukları) yapı içindeki kusurlardan dolayı kaynaklanıyor olabilir. ESR spektrumlarında kirlilik olarak çok az miktarda bulunan başka iyonlardan ekstra çizgiler gözlenmiştir. Ayrıca bu çizgileri araştırmak için Mn ile implante edilmiş örneklerde incelendi ve bu sonuçlar daha sonraki bölümde tartışılacaktır.

5.1.2. Mn İmlante Edilmiş TiO₂ Tek Kristali

DMSs seyreltik manyetik yarı iletken malzemelerin ESR (Elektron Spin Rezonans) tekniği ile incelenmesi ve birbirleriyle kıyaslanması amacı ile devam eden çalışmalarda daha sonra Mn⁺ ile katkılanmış TiO₂ tek kristali incelenmiştir. İncelenen malzemenin deneysel çalışması ardından teorik çalışması yapılmıştır.

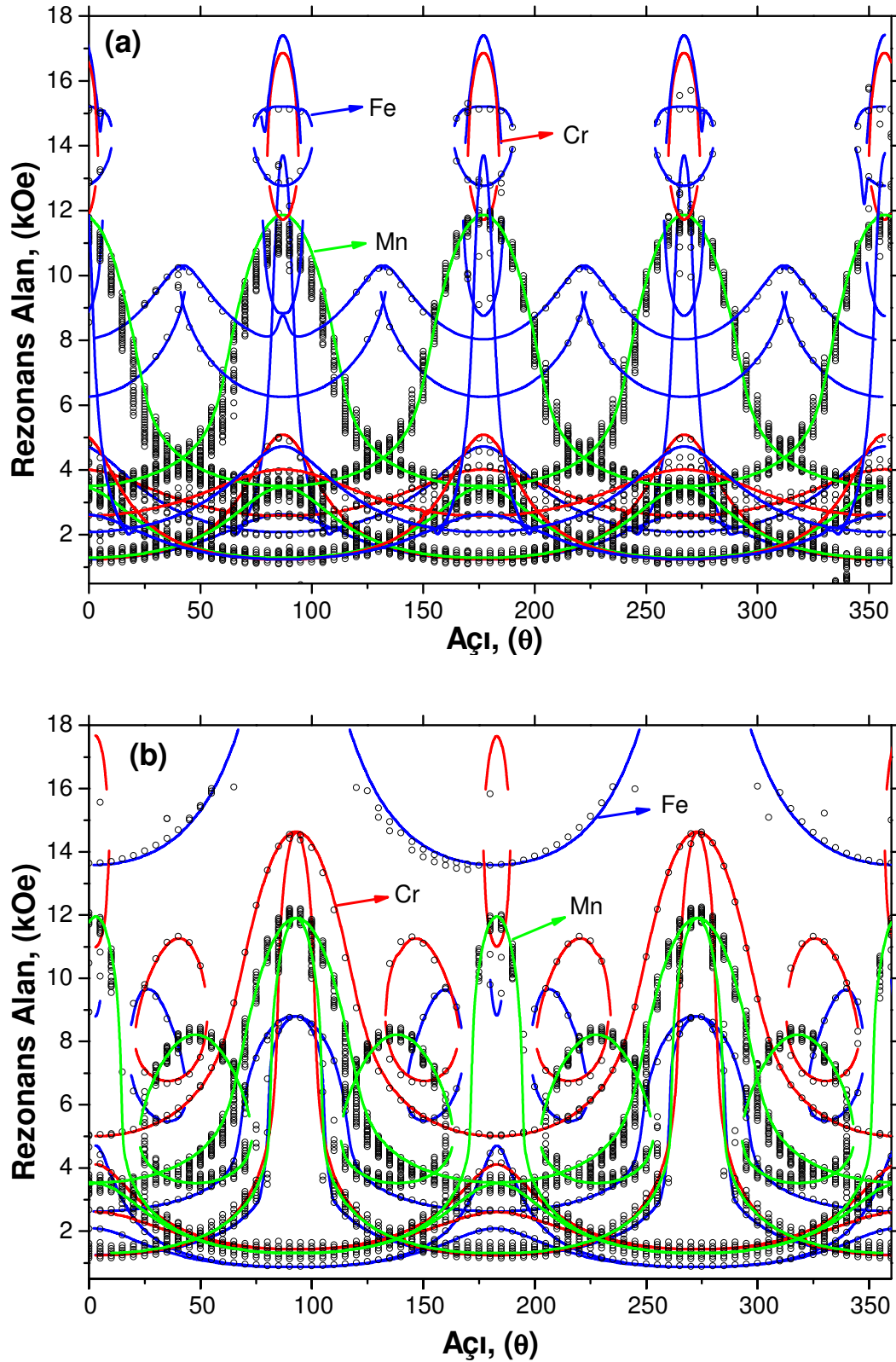
Tek kristal (001) ve (100) TiO₂ rutile, iyon akım yoğunluğu yaklaşık 8 µA/ cm² olan 40 keV Mn⁺ iyonları ile 1,5x10¹⁷ iyon/cm² dozda ILU-3 hızlandırıcıda implantasyon yöntemi ile üretilmiştir. İmlante edilmiş olan örnekler hava ortamında bir saat boyunca T=950°C sıcaklıkta tavllanmışlardır.

Tavllanmış olan örnekler Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanılarak *Bruker* EMX X-bant (9.8 GHz) spektrometresinde oda sıcaklığında ölçülmüştür. ESR ölçümleri statik manyetik alanın örneğin “in plane” geometride ve “out of plane” geometride döndürülmesi ile elde edildi. Her iki (001) ve (100) mangan katkılı TiO₂ rutile tek kristalinde çoklu ESR çizgileri ve bu çizgilerin rezonans alan değerleri 0-16 kG aralığında değişen yüksek anizotropik özellik gösterdiği gözlenmiştir.

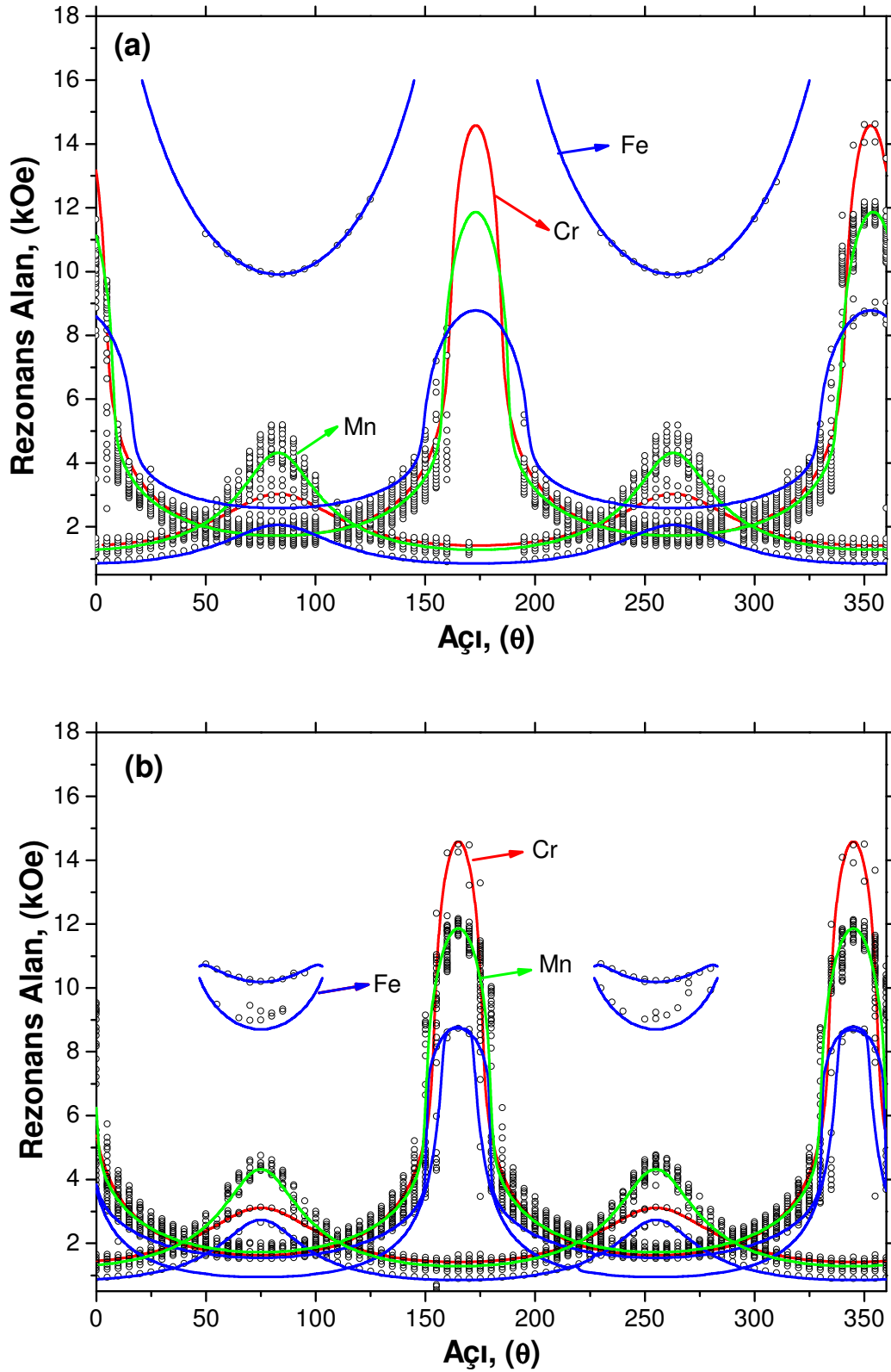


Şekil 5. 5. Mn katkılanmış TiO_2 (001) örneği için her üç simetri yönünde deneysel ESR spektrumları. Altılı grup şeklinde oluşmuş pikler Mn^{4+} merkezine ait olup, tekli pikler ise Fe^{3+} ve Cr^{3+} merkezlerine aittir.

DC manyetik alanın [100], [001] ve [110] kristal doğrultularında uygulanması ile elde edilen tipik ESR spektrumları Şekil 5.5’ de gösterilmektedir. (001) örneği için DC manyetik alanın (001) düzleminde (“in plane” geometri) ve (110) düzleminde (“out of plane” geometri) döndürülmesi ile elde edilen rezonans alanının açısal bağımlılığı Şekil 5.6’ da, (100) örneği için DC manyetik alanın (100) düzleminde (“in plane” geometri) ve (001) düzleminde (“out of plane” geometri) döndürülmesi ile elde edilen rezonans alanının açısal bağımlılığı Şekil 5.7’ de gösterilmektedir.



Şekil 5.6. Mn ile katkılandırılmış TiO_2 (001) örneğinin ESR rezonans alanının açısal bağımlılığının deneysel ve teorik dataları. Siyah halkalar deneysel verileri, renkli çizgiler ise teorik değerleri göstermektedir. Bu çizgilerden yeşil renkli olan mangan, mavi renkli olan demir ve kırmızı renkli olan çizgilerde krom için yapılan simülasyondur. **(a)** (001) "in plane" geometri için elde edilen sonuçlar. **(b)** (110) "out of plane" geometri için elde edilen sonuçlar. Semboller deneysel dataları, çizgiler ise teorik dataları göstermektedir.



Şekil 5.7. Mn ile katkılandırılmış TiO_2 (100) örneğinin ESR rezonans alanının açısal bağımlılığının deneysel ve teorik dotaları. Siyah halkalar deneysel verileri, renkli çizgiler ise teorik değerleri göstermektedir. Bu çizgilerden yeşil renkli olan mangan, mavi renkli olan demir ve kırmızı renkli olan çizgilerde krom için yapılan simülasyondur. **(a)** (100) “in plane” geometri için elde edilen sonuçlar. **(b)** (001) “out of plane” geometri için elde edilen sonuçlar. Semboller deneysel dotaları, çizgiler ise teorik dotaları göstermektedir.

Teorik hesaplamalar sonucunda ^{55}Mn iyonundan kaynaklanan tipik altılı pik gurubu paramanyetik Mn^{4+} iyonundan kaynaklandığı ve ayrıca örneğin ESR verilerinde gözlenen ekstra piklerin Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarından kaynaklandığı gözlenmiştir [54, 55]. Mangan, demir ve kromun kütleleri birbirlerine yakın olduğundan implantasyon esnasında örnek içerisinde bu iyonlar da karışmıştır. Ayrıca, implantasyon öncesi bile TiO_2 alt taşları hazırlanması esnasında oluşan çok az miktarda Fe kirliliği içerdiği bilinmektedir. Hesaplamalar sonucunda Mn/Fe/Cr konsantrasyonları ESR spektrumlarının yoğunlukları kullanılarak, Mn/Fe/Cr konsantrasyon oranları yaklaşık olarak sırasıyla 14:5:1 olarak hesaplanmıştır.

Temel durumdaki serbest Mn^{4+} ve Cr^{3+} iyonlarının ($3d^3$ elektronik konfigürasyon) temel durumu $L=3$ ve $S=3/2$ olan $^4F_{3/2}$ dir. Ancak L' nin kısıtlanmasından dolayı efektif $\langle \ell_{\text{ef}} \rangle = 0$ olur. Oktahedral koordinasyonda d^3 iyonlarının temel durumu orbital singlettir ama spin yörünge etkileşmesinden dolayı neredeyse izotropik g-faktöre sahip spin kuadrupletin ince yapı yarılması gözlenir. Ayrıca da çekirdek spini $I=5/2$ olan Mn^{4+} iyonu aşırı ince yapı etkileşmesi gösterir ve bu yüzden spin seviyelerinde ek altı katlı yarılmalar gözlenir. Çekirdek spini $I=3/2$ olan ^{53}Cr çekirdeği için aşırı ince yapı etkileşmesinin de gözlenmesi beklenirken bu Cr izotop iyonunun doğada düşük bulunma olasılığından (%9.5) dolayı ve çok zayıf ESR çizgilerinden dolayı Cr için aşırı ince yapı etkileşmesi gözlenmemiştir. Bu yüzden teorik hesaplamalarda Cr için yazılan Hamiltonyen ifadesinde ince yapı etkileşme terimi ihmal edilmiştir. Bu durumda Mn^{4+} ve Cr^{3+} merkezlerinin spin Hamiltonyeni üç terim içerir [20]. Bunlar:

- 1) İzotropik Zeeman terimi
- 2) Ortorombik simetrlili kristal alan etkileşme terimi
- 3) Mangan çekirdek ve spinlerinin etkileşmesini ifade eden aşırı ince yapı etkileşme terimi.

Cr^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarının $S=3/2$ durumu için Hamiltonyen, spin operatörlerinin sadece ikinci derece terimlerini içerir. Serbest Fe^{3+} iyonunun ($3d^5$ elektronik konfigürasyon) temel durumu $L=0$ ve $S=5/2$ olan $^6S_{5/2}$ olduğu için dejenere olmayan orbital singlettir. Bu durumda Fe^{3+} merkezinin spin Hamiltonyeni iki terim içerir[20]. Bunlar:

- 1) İzotropik Zeeman terimi
- 2) Ortorombik simetrisinin kristal alan etkileşme terimidir.

$S=5/2$ olan sistemler için spin operatörlerinin dördüncü derece ve daha düşük kuvvet terimleri kullanılmak zorundadır. Bütün paramanyetik merkezler için genel Eşitlik (5.2) spin Hamiltonyen kullanılır(Mn^{4+} ve Cr^{3+} sadece dördüncü ve beşinci terim kullanılmaz).

$$H = g\beta\mathbf{HS} + D\left(S_z^2 - \frac{35}{12}\right) + E(S_x^2 - S_y^2) + \frac{a}{6}\left(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{707}{16}\right) + \frac{7}{36}F\left(S_z^4 - \frac{95}{14}S_z^2 + \frac{81}{16}\right) + \mathbf{I}\ddot{\mathbf{A}}\mathbf{S} \quad (5.2)$$

g , D , E ve A deneyler ile belirlenmiş olan spin Hamiltonyen parametreleridir. Deneysel datalardan elde ettiğimiz sonuçlara göre aşırı ince yapı etkileşmesini ifade eden A tensörü çok küçük anizotropiye sahiptir ve bundan dolayı yapılan analizlerde bu terimin anizotropisi ihmal edilmiştir. Deneysel spektrumlardan açıkça görüldüğü gibi aşırı ince yapı etkileşmesi teriminin Zeeman teriminden çok daha küçük olduğu için izotropik aşırı ince yapı etkileşme sabiti direk rezonans çizgilerinin yarılmasından bulunmuştur.

Mn^{4+} , Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının ince yapı yarılma parametrelerini elde etmek için herhangi bir dönme düzleminde rezonans alanının açılma bağımlılığını simüle etmek için önceki bölümde bahsedilen bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu modelleme sonucu elde edilen grafikler ve deneysel datalar birlikte Şekil 5.6 & 5.7' de sunulmuştur.

Daha önce tartışıldığı gibi paramanyetik iyonlar oksijen oktahedranların merkezinde bulunan Ti^{4+} nın yerine yerleşirlerse, iki birbirine denk paramanyetik merkez oluşması beklenir. Deneysel datalarımızda incelendiğinde, kristal c eksenı etrafında döndürüldüğünde paramanyetik spektrumun 90° lik periyodu gözlenmiştir. Bu durum bize rutile kristali içerisinde mangan, krom ve demir paramanyetik iyonlarının Ti^{4+} iyonlarının yerlerine oturduklarını gösterir. Bizim yapmış olduğumuz modelleme (simülasyon) daha önce literatürde verilen [53] bilgiler ile uyumlu olarak temel eksen sistemlerinin Tablo 5.3' de gibi olduğunu göstermektedir.

Tablo 5. 3. Rutile kristalinde Mn^{4+} merkezlerinin temel eksenlerinin yönelimleri

Temel eksenler	Kristal yönelimleri		Merkez
	Mn ⁴⁺ &Cr ³⁺	Fe ³⁺	
x	$\bar{[110]}$	$\bar{[110]}$	Merkez I
y	$[110]$	$[001]$	
z	$[001]$	$[110]$	
x	$\bar{\bar{[110]}}$	$\bar{\bar{[110]}}$	Merkez II
y	$\bar{[110]}$	$[001]$	
z	$[001]$	$\bar{[110]}$	

Deneysel spektrum çizgilerinin in-plane ve out-of-plane yönelim bağımlılıkları Tablo 5.3’te verilen her iki merkez için de simüle edilmiştir. Mn^{4+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} paramanyetik merkezlerin bilgisayar modellemesi sonucu elde edilen kristal alan parametreleri Tablo 5.4’te verilmiştir.

Tablo 5.4. Teorik modelleme sonucu elde edilmiş olan TiO_2 rutile kristalinde paramanyetik iyonların spin Hamiltonyen parametreleri. Yaptığımız çalışma sonuçları (*) ile literatürde verilen parametreler ile karşılaştırılmıştır.

Iyon	Ref.	D [$10^{-4}cm^{-1}$]	E [$10^{-4}cm^{-1}$]	a [$10^{-4}cm^{-1}$]	F [$10^{-4}cm^{-1}$]	A [$10^{-4}cm^{-1}$]	g_x	g_y	g_z
Mn^{4+}	*	4003±20	1324±5	-	-	72±2	1.988±0.02	1.985±0.02	1.985±0.02
	[56]	4079±10	1307±10	-	-	72±5	2.008±0.02	1.994±0.02	1.992±0.02
	[57]	4040±10	1300±10			72±5	1.99	1.99	1.99
Fe^{3+}	*	6578±20	699±5	-223±10	335±10	-	2.000±0.02	2.000±0.02	2.000±0.02
	[53]	6787±10	737±70	-167±30	366±20	-	2.000±0.005	2.000±0.005	2.000±0.005
	[58]	6275±20	651±5	-198±10	491±10	-	1.95±0.02	1.95±0.02	1.95±0.02
Cr^{3+}	*	-6858±20	-1352±5	-	-	27±5	1.970±0.02	1.970±0.02	1.970±0.02
	[59,60]	-6800±50	-1400±50	-	-	15±2	1.970±0.02	1.970±0.02	1.970±0.02

Böylece, ESR analiz ve bilgisayar modelleme sonucunda mangan iyonları ile implante edilen ve sonrada tavlama yapılan TiO_2 rutile örneklerinde Ti^{4+} pozisyonlarına Mn^{4+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonları yerleşerek kristalde paramanyetik merkez oluşturması gözlenmiştir. Simülasyon sonuçları literatürdeki hacimsel rutile değerlerine göre biraz farklılık göstermektedir [56, 57, 61]. Bunun nedeni olarak da yüksek dozlu Mn^{4+} implantasyonunun rutile kristal yapısını modifiye (distortion) ettiği ve çok sayıda defekt oluşturduğu düşünülebilir.

Mn iyonları ile implante edilmiş TiO_2 örneklerinin tavlama prosedürüne (anneal) tabi tutulmamış olanları için de ESR ölçümleri yapılmıştır. Fakat bu örneklerde sadece Fe^{3+} ve Cr^{3+} EPR sinyalleri gözlenmiş olup Mn iyonlarına ait herhangi bir EPR sinyali gözlenmemiştir. Buradan da anlaşıyor ki tavlama prosedürü Mn katkılı TiO_2 örneğinde Mn^{4+} paramanyetik iyonu üretmek için gerekli bir prosedürdür. Çünkü yüksek dozlu mangan implantasyonu yapıldığında mangan kümeleri oluşması ve mangan iyonlarının birbirleriyle değiş-tokuş etkileşmesine girmesi beklenmektedir. Ayrıca, TiO_2 içerisinde Mn konsantrasyon limiti yaklaşık %1 olup, bu limitin üzerindeki konsantrasyonlarda $MnTiO_3$ fazı

oluşabilmektedir [62]. Buradan anlaşılan odur ki, rutile yapı içerisinde seyreltilmiş olarak paramanyetik Mn^{4+} elde edebilmek için tavlama prosedürü çok önemlidir.

5.2. FERROMANYETİK REZONANS (FMR) ve VIBRATING SAMPLE MAGNETOMETER (VSM) ÇALIŞMALARI

Geleceğin spintronik teknolojisinin seyreltik manyetik yarıiletkenler, DMSs (diluted magnetic semiconductures) üzerine dayalı olacağı düşünülmektedir [63]. Bu nedenle de son zamanlarda bu alana ilgi büyük ölçüde artmıştır. Son zamanlarda oksit temelli DMS' ler üzerinde yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gözlenmiştir. Co implante edilmiş TiO_2 sisteminde oda sıcaklığında ferromanyetizma ilk kez Matsumoto ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir [64]. Yapılan birçok deneysel çalışmaların ardından bu malzemelerde 650 K üzerinde Curie sıcaklığına ulaşılmış ve yüksek Cruie sıcaklığının örneğin hazırlama koşullarına ve katkılanan iyonun konsantrasyonuna bağlı olduğu anlaşılmıştır [65]. ZnO bant genişliği yaklaşık 3.4 eV olan II–VI yarı iletken olup DMS çalışmalarında oldukça popüler bir malzemedir. ZnO bir çok 3d grubu geçiş metal iyonları ile katkılanmış ve üzerilerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bunların bir kısmında oda sıcaklığında Ferromanyetizma gözlenirken [66- 68], diğerlerinde de paramanyetizma ve spin-glass özellik gözlenmiştir [69]. Seyreltik manyetik yarı iletken malzemelerinde oda sıcaklığında ferromanyetik özellik elde etmek başarılı olursa da, bu malzemelerin ferromanyetik özelliklerinin mikroskobik kaynağının anlaşılması hala karmaşıklığını korumaktadır.

Tez çalışmamızın bu aşamasında oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren seyreltik manyetik yarı iletken elde etmek amacıyla farklı çeşitlerde üretilmiş örneklerin FMR ve VSM tekniği ile manyetik özelliklerinin incelenmesi yapılmıştır. Oksit malzemelerden ZnO ve TiO_2 ince filmleri seyreltik manyetik yarıiletken üretme çalışmalarında oldukça popüler iki malzeme olduğundan çalışmalarda bu iki malzeme gurubunda yoğunlaşmıştır. ZnO ve TiO_2 ince filmleri farklı manyetik iyonlarla implante edilerek çok çeşitli örnek gurupları elde edilmiş olup, bu örneklerin anizotropik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi amacıyla FMR ve VSM çalışmaları yapılmıştır. Öncelikle tek kristal (11 $\bar{2}$ 0)

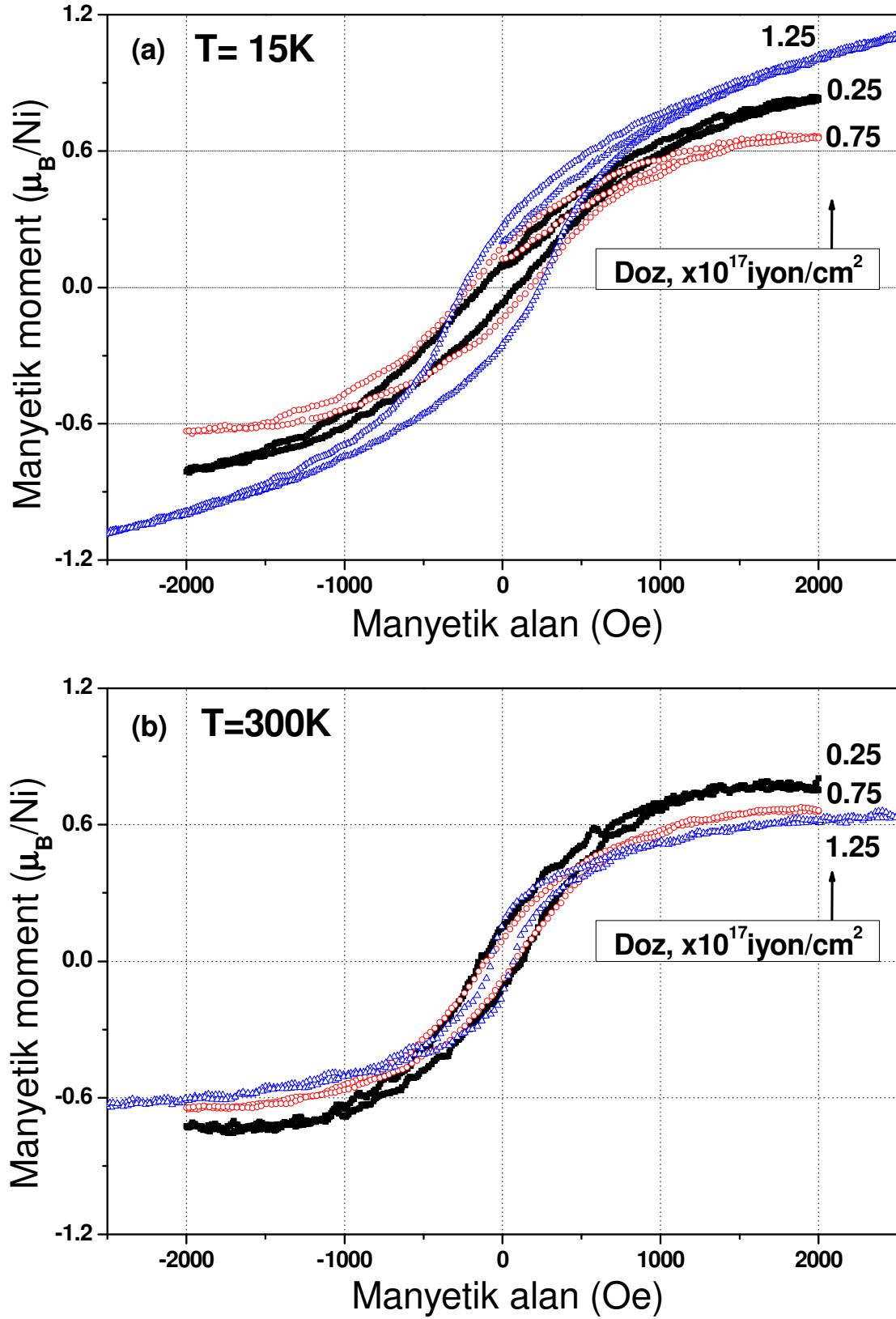
Al_2O_3 alttaşı üzerine büyütülen ZnO (0001) ince filmleri Ni^+ iyonları ile farklı dozlarda implante edilmiş örnekler incelenmiştir. Daha sonra üzerinde çalışılan örnek gurubu ise kobalt iyonları ile farklı dozlarda implante edilmiş yüzey normali (0001) ve $(11\bar{2}0)$ yönlerinde olan tek kristal ZnO ince filmleridir. Bu çalışmanın devamında ise, yine farklı dozlarda kobalt ile implantasyon yapılan ve tek kristal $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 alttaşı üzerine büyütülen ZnO (0001) ince filmleri olmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalar ise bir başka popüler oksit örneği olan rutile TiO_2 tek kristalleri üzerine olmuştur. Bu aşamada Fe^+ iyonları ile implante edilmiş (100) ve (001) TiO_2 rutile tek kristalleri üzerinde çalışılmıştır.

Deneyisel çalışmalarımızda ayrıca spintronik malzeme olarak üretilmiş çok katlı ince film örneği incelenmiştir. İncelenen bu malzeme CoFeB ferromanyetik tabakalar ve bunlar arasında yalıtkan tabaka olarak MgO tabakası bulunan çok katlı ince film örneğidir. Spin valf yapısı incelenen bu çok katlı örneğimizin karakterinin daha iyi anlaşılması amacıyla ayrıca 5 nm ve 10 nm kalınlıklarında iki ayrı CoFeB ince filmleri de incelenmiştir.

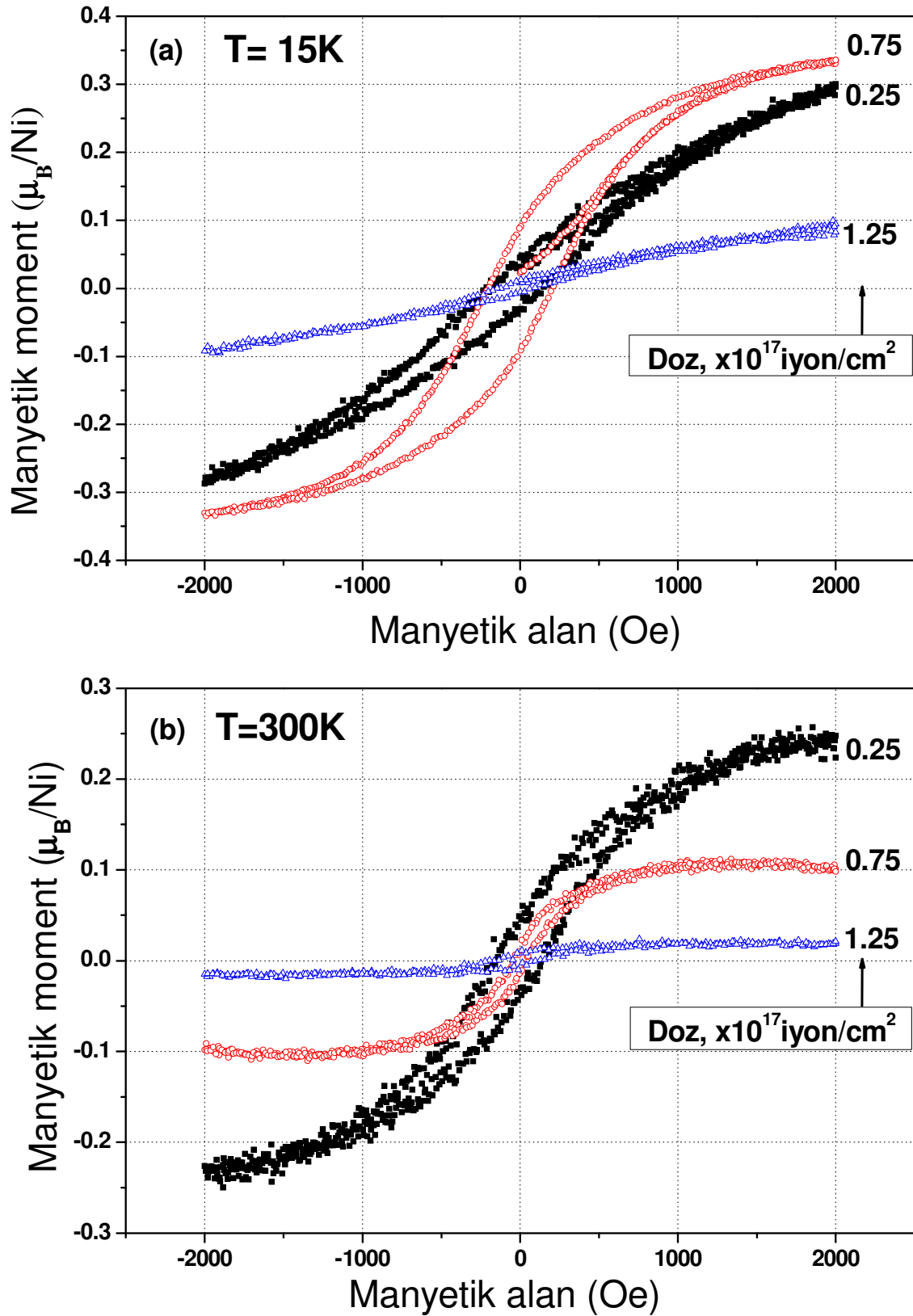
5.2.1. ZnO:Ni

Deneyisel çalışmanın bu aşamasında, safir alttaşı üzerine büyütülmüş ve farklı konsantrasyonlarda nikel implante edilmiş ZnO ince filmlerinin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Yaklaşık 100 nm kalınlığındaki ZnO (0001) ince filmleri $(11\bar{2}0)$ düzleminde, tek kristal Al_2O_3 alttaşı üzerine büyütülüp, bu ZnO örnekleri 40 keV Ni^+ iyonları ile farklı dozlarda implante edilmiştir. Bu örnekler iki gruba ayrılıp; birinci grup örnekler implantasyondan sonra atmosfer ortamında 30 dakikalığına 1000°C sıcaklığında tavllanmış, ikinci grup örnekler ise tavlınmamışlardır. Her iki grup örneklerin manyetik özellikleri FMR ve VSM tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Al_2O_3 alttaşı üzerine büyütülmüş olan ZnO ince filmlerine ait histeri eğrileri farklı sıcaklıklarda VSM tekniği ile ölçülmüştür. Şekil 5.8 & 5.9' da tavlınmamış ve tavlınmış Ni implante edilmiş ZnO örneklerine ait 15 K ve 300 K sıcaklıklarında ölçülmüş histeri eğrileri diyamanyetik katkının çıkarılmış hali ile gösterilmektedir. VSM verilerinde manyetik moment μ_B biriminde verilmiştir.

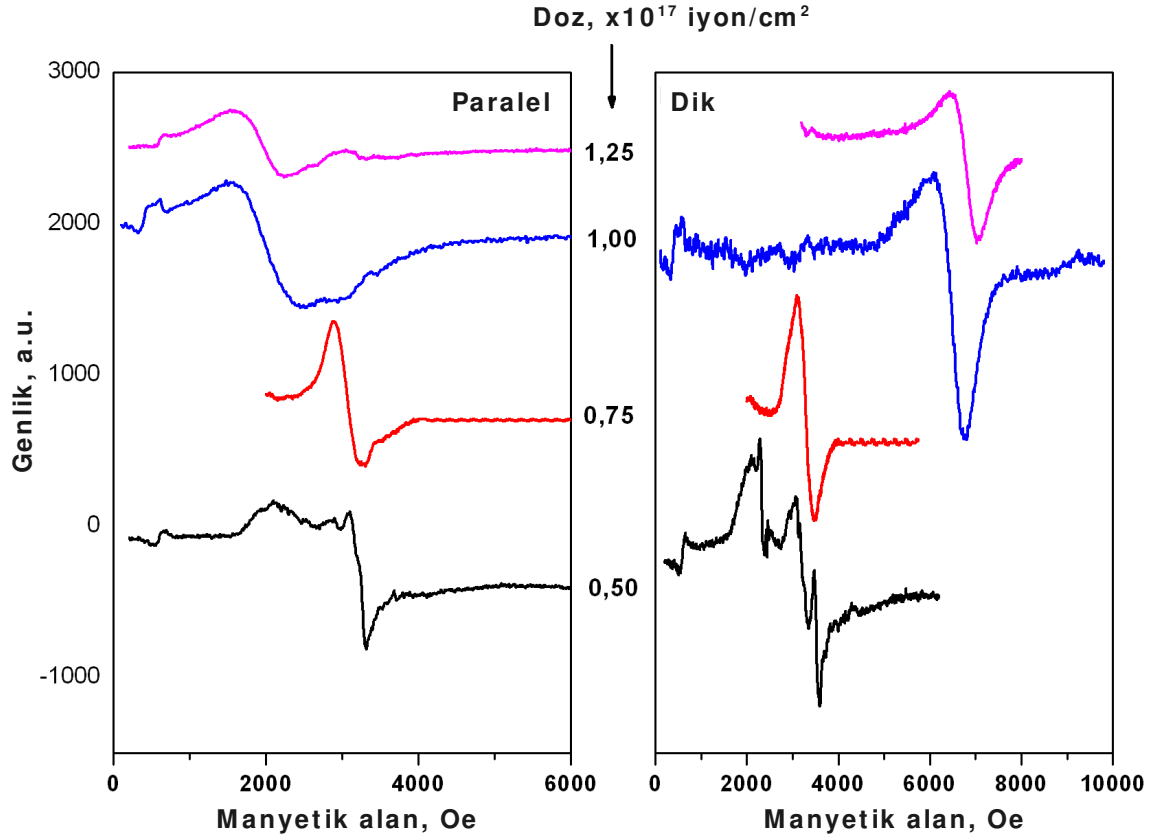


Şekil 5.8. Tavlama prosedürüne tabi tutulmamış Nikel ile implante edilmiş farklı dozlarda ki ZnO ince filmlerine ait (a) 15 K (b) 300 K sıcaklığında VSM histeri eğrileri

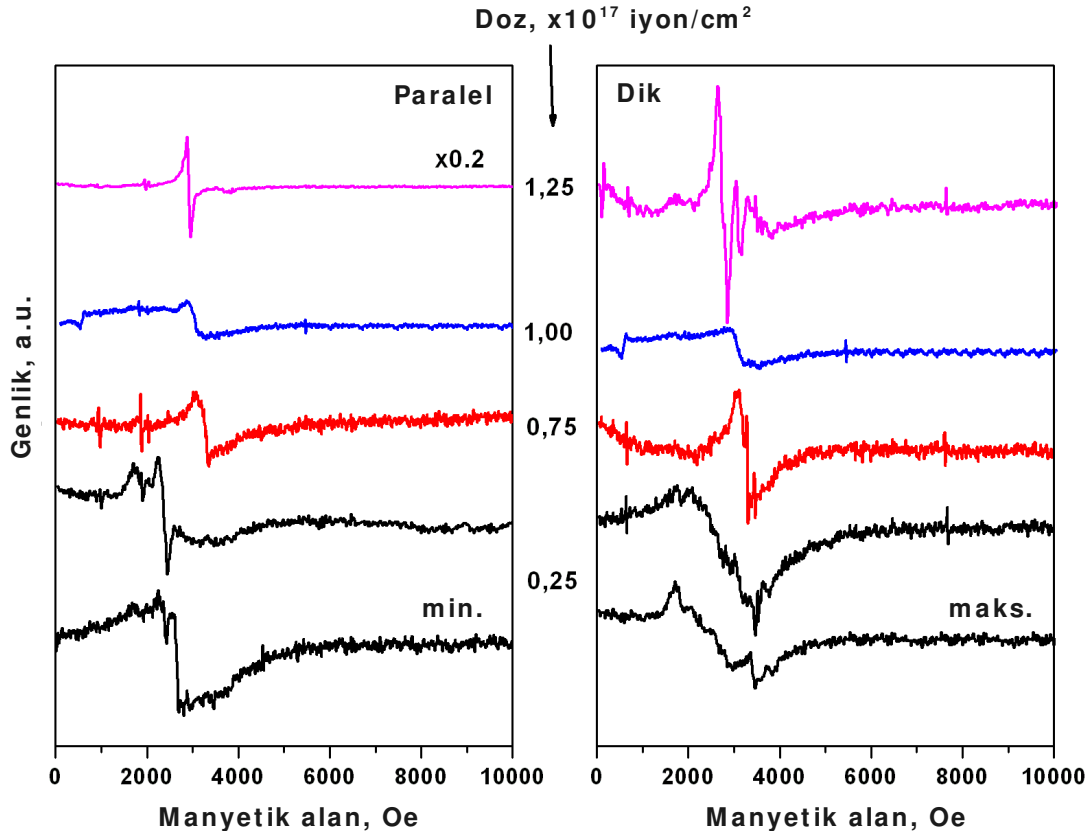


Şekil 5.9. İmplantasyon sonrasında tavlama işlemi yapılmış Nikel ile implante edilmiş farklı dozlarda ki ZnO ince filmlerine ait (a) 15 K (b) 300 K sıcaklığında VSM histeri eğrileri.

Tavlama prosedürüne tabi tutulmamış Ni-implante edilmiş ZnO örneklerine ait ve tavlama işlemi yapılmış Ni-implante edilmiş ZnO örneklerine ait ferromanyetik rezonans spektrumları farklı implantasyon dozlarına göre sırasıyla Şekil 5.10 & 5.11’ de gösterilmektedir.

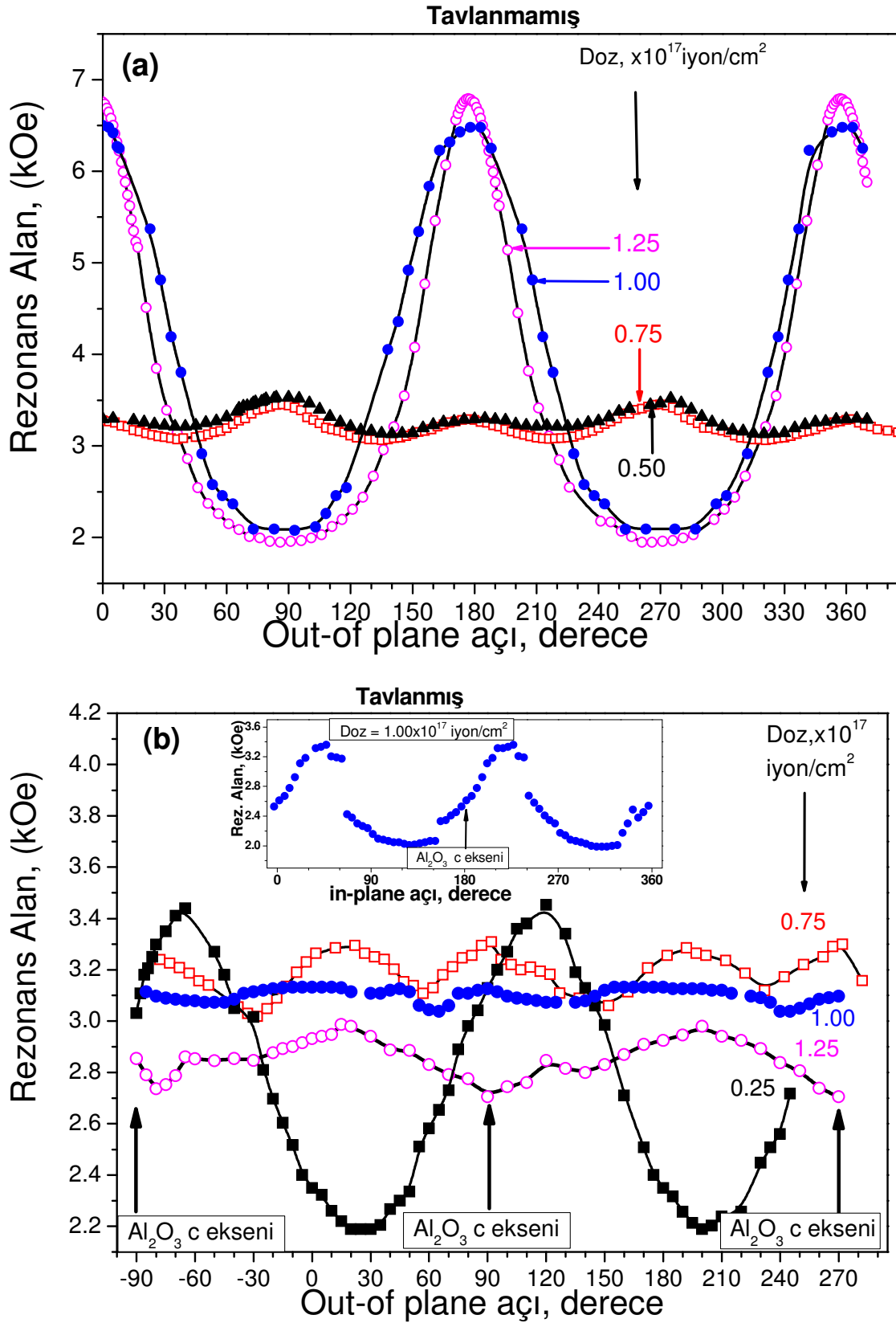


Şekil 5.10. Tavlama prosedürüne tabi tutulmamış Nikel ile implante edilmiş farklı dozlarda ki ZnO ince filmlerine ait manyetik rezonans spektrumları. Spektrumlar, dc manyetik alanın film düzlemine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilmiştir.



Şekil 5.11. Tavlama prosedürüne tabi tutulmuş Nikel ile implante edilmiş farklı dozlarda ki ZnO ince filmlerine ait manyetik rezonans spektrumları. Spektrumlar, dc manyetik alanın film düzlemine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilmiştir.

Tavlama yapılmış ve tavlama yapılmamış Ni-implante edilmiş ZnO tek kristalinin “out-of plane” düzleminde ferromanyetik rezonans alanlarının açılal bağımlılığı Şekil 5.12’ de gösterilmektedir.



Şekil 5.12. (a) Tavlanmamış ve (b) tavlanmış Ni-ZnO örnekleri için out-of-plane FMR rezonans alanlarının açısal bağımlılığı.

Tavlama işlemi yapılmamış örnekler için manyetik rezonans ölçümlerinde “out-of-plane” anizotropinin 1.0×10^{17} iyon/cm² doz değerinde ani artışını gösteren bir ferromanyetik rezonans sinyali gözlenmektedir. Bu örneklerde “in-plane” düzleminde yapılan ölçümlerde ferromanyetik sinyal anizotropisi gözlenmemiştir. FMR sinyali 0.5×10^{17} iyon/cm² dozundan itibaren gözlenmekle beraber düşük dozlarda (0.5 & 0.75×10^{17} iyon/cm²) örnek out-of-plane açısal bağımlılığı sürekli ince manyetik filmlerdeki durumundan farklılık göstermektedir. Öte yandan yüksek dozlarda (1.0 & 1.25×10^{17} iyon/cm²) örnek yönelimine olan açısal bağımlılık sürekli ince manyetik filmlerdeki duruma benzemektedir. FMR sinyali, statik manyetik alan film düzlemine paralel ($\theta_H=90^\circ$) uygulandığında düşük alan bölgelerine doğru, dik ($\theta_H=0^\circ$) uygulandığında ise yüksek alan bölgelerine doğru kaymaktadır. “Out-of-plane” anizotropide gözlemlenen ani artış bu tür örnekler için 0.75 & 1.00×10^{17} iyon/cm² dozları arasında manyetik “percolation” olayı meydana gelmekte yani ferromanyetik faz parçacıklarının (granüllerin) birbirleriyle manyetik kontak yaparak sürekli film olarak davrandığını göstermektedir.

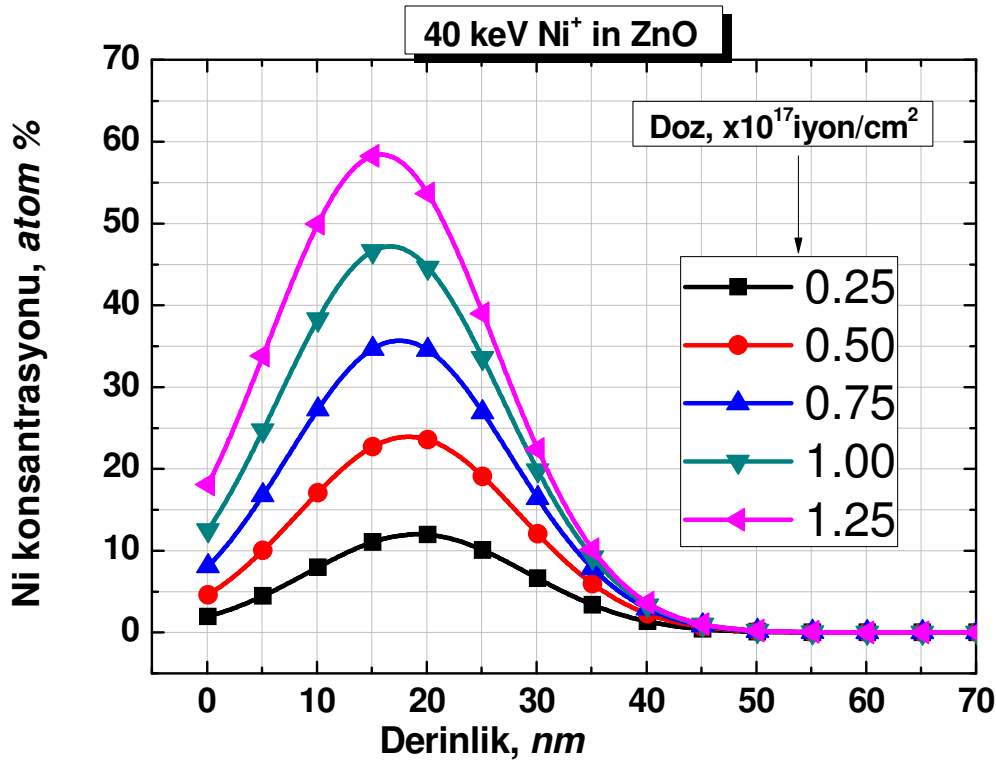
Tavlanmış örneklerin manyetik rezonans spektrumlarının yorumlanması, zayıf ve bazen çoklu sinyallerin bazı örnek yönelimlerinde gözlemleniyor olması sebebiyle, son derece çetrefillidir. Yine de tavlama işlemi yapılmamış örneklerin spektrumlarında 2200-3400 Oe aralığında dar ve anizotropik sinyal ortak bir özellik olarak kendini belli etmektedir. Bu sinyalin rezonans alanının “out-of-plane” açısal bağımlılığı Şekil 5.12b' de verilmiştir.

İlk olarak tavlama prosedürü uygulanmamış Ni implante edilmiş ZnO tek kristal örneklerini tartışalım. Bu grupta yüksek implantasyon dozlarında metalik Ni nano parçacıkları oluşması, yapılan optik ölçümlerinden “percolation” olayından açıkça anlaşılması bunu desteklemektedir. VSM ölçümlerinde elde edilen ZnO kristali içerisindeki Ni atomu başına manyetik moment değeri metal nikel için Ni atomu başına manyetik moment ($0.6 \mu_B$) değerine çok yakın çıkmaktadır. Yüksek dozda implante edilmiş örnekler (1.0 & 1.25×10^{17} iyon/cm²) yüksek mıknatıslanmaya sahip FMR sinyalinin gözlenmesi metalik nikel nano parçacıklarının oluşmasını desteklemektedir. Düşük dozlu örneklerde ise ZnO film içerisinde çinko iyonlarının yerine oturan nikel iyonları arasındaki değiş-tokuş etkileşmesinden kaynaklanan “intrinsic” ferromanyetizma tartışılabilir. Birlikte düşük olasılıktır. Çünkü, manyetik “percolation” yapacak nano parçacıklar düşük dozlarda bile oluşmaya başlaması aşıkardır.

Tavlama prosedürü uygulanmış Ni implante edilmiş ZnO tek kristal örnek grubuna ait manyetizma ölçümlerinden elde edilen analizlere göre, VSM ve manyetik rezonans

ölçümlerinde gözlenen ferromanyetik fazın sadece metalik kümelerin varlığından kaynaklandığı söylenemez. Tavlama süresince örneklerde Ni/Zn oranında düşüş, metalik kümelerin kaybolduğu ve ince filmlerin tamamen şeffaf haline gelmesi gözlenmiştir. Bu örneklerde başka dikkat çekici bir önemli sonuç ise şekil anizotropisinin ortadan kaybolmasıdır. Bu durum Şekil 5.12b’ de verilen ‘out-of plane’ açısal bağımlılığında açıkça kendini göstermektedir (özellikle 1.00 ve 1.25×10^{17} iyon/cm² dozlu örnekler için tavlama sonrası kuvvetli anizotropi ortadan kaybolmaktadır). Bu durum tavllanmış örneklerde bir manyetik fazın düşük konsantrasyonuna ve homojen olmayan bir dağılıma işaret etmektedir. Ayrıca VSM ölçümlerinden elde edilen implante edilmiş nikel iyonları başına manyetik moment değeri çok düşüktür. Eğer “intrinsic” yani seyreltilmiş manyetik iyonların etkileşmesinden meydana gelen ferromanyetik faz oluşmuş olsaydı bu değer Ni²⁺ iyonu başına $2 \mu_B$ civarında olacaktı. Bu sonucu destekleyen başka bir veri ise, FMR ölçümlerinde gözlenen dar rezonans sinyalinin açısal bağımlılığının gösterdiği simetrisi ile ZnO kristal yapısı arasında bir ilişki görülmemesidir [C. Okay, B.Z. Rameev, S. Güler, R.I. Khaibullin, R.R. Khakimova, Yu.N. Osin, N. Akdoğan, A. Nefedov, H. Zabel, and B. Aktaş, Applied Physics A (basımda)].

Enerji dispersive X-ray (EDX) spektroskopisi Ni/Zn oranının implantasyon dozu ile arttığını göstermektedir. Yüksek implantasyon dozlarında Ni içeriği Zn içeriği ile kıyaslanacak düzeyde olmaktadır. Bu durumu gösterebilmek için ZnO için modifiye edilen SRIM-2006 kodu yardımı ile iyon yayıcı radyasyonun teorik modellenmesi üretilip [70], Şekil 5.13’ de gösterilmektedir. Yapılan bu modellemede 1.25×10^{17} iyon/cm² yüksek implantasyon dozlarında Ni rastgele konsantrasyonunun pik konsantrasyonu ile artarak ve %53’ e ulaştığı gözlenmektedir. Bu hesaplar ayrıca 20 nm’ lik derinlikte implante edilen nikel konsantrasyonunda pik göstermektedir.

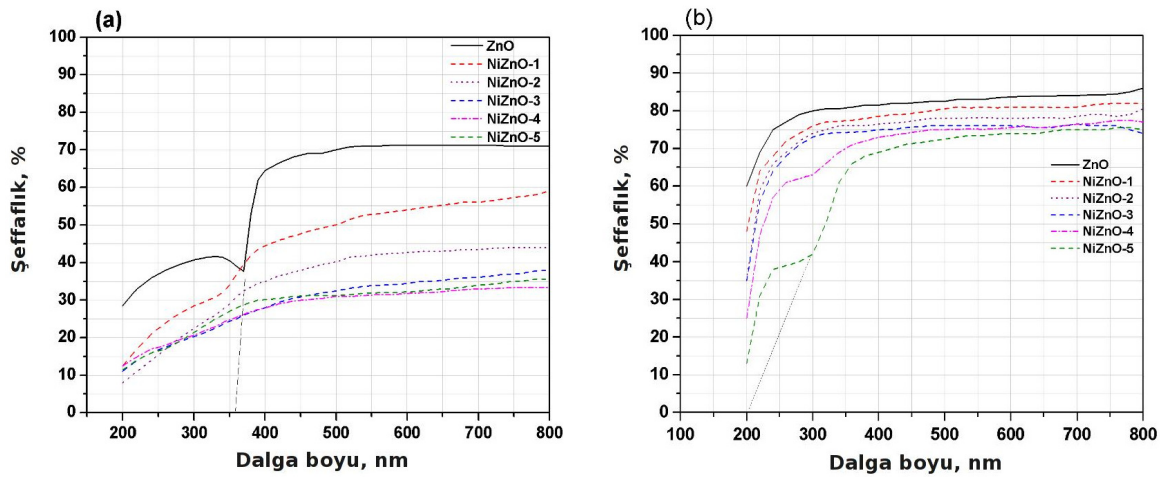


Şekil 5.13. Farklı implantasyon dozlarında Ni ile implante edilen Al₂O₃ alt taşı üzerine büyütülen ZnO ince filmlerinde nikel konsantrasyonunun derinlik ilişkisi.

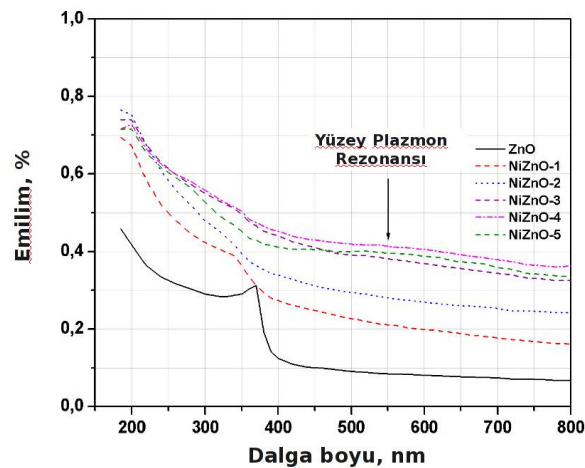
Ni implante edilmiş ZnO örneklerine ait optik çalışmaları Şekil 5.14 ve 5.15 de gösterilmektedir. Şekil 5.14’ de hem tavllanmış hem de tavlınmamış farklı dozda örnekler için şeffaflık-dalga boyu ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler açıkça göstermektedir ki, implantasyon dozu arttıkça örnek şeffaflığı azalmaktadır; saf ZnO maksimum şeffaflık gösterirken, 1.25×10^{17} dozlu örnek en az şeffaflık göstermektedir. Emilim ölçümlerinde ise durum bunun tam tersidir (Şekil 5.15). Bu durum hem tavllanmış hem de tavlınmamış örneklerde de aynıdır. Bu örneklerde şeffaflık doza göre giderek azalarak 1.00×10^{17} ve 1.25×10^{17} dozlu örneklerde şeffaflık-dalgaboyu eğrileri bir pik vermeye başlamakta, yani eşik oluşmaya başlamaktadır. Bu durum bize bu dozdaki örneklerde yapı içerisinde farklı yapıların oluşabileceğini, şeffaflığı bu nedenle bozulacağını düşündürmektedir.

Nikel implante edilmiş ZnO örneklerinde tavlama durumuna göre iki ek yapı gözlenmiştir. Birincisi, $0.25 - 0.75 \times 10^{17}$ iyon/cm² doz aralığında implante edilen ZnO filmlerinin emilim kenarı UV bölgesine kayarak Al₂O₃’ ün ($\lambda=160$ nm) emilim kenarı ile örtüşmektedir. İkinci yapı ise, yüksek dozlarda (1.0×10^{17} ve 1.25×10^{17} iyon/cm²) implante edilen ve fırınlanan örnekler için elde edilen spektrum optik sınırda ikinci bir faz yüzünden

gözlenmektedir. Bu örnekler için optik sınır $\lambda_{ph}=300$ nm olup saf ZnO ince filmi için olan optik kenar ($\lambda_{ZnO}=375$ nm) kaymaktadır. Yüksek dozda Nikel implante edilen ve tavlanan ZnO örneklerindeki bu ikinci fazın varlığı NiO veya $Ni_xZn_{1-x}O$ yapısının varlığına işaret etmektedir. NiO nanoparçacıkları için emilim kenar değeri yaklaşık 320 nm' dir [71]. Nerdeyse aynı ya da biraz UV-kaymış emilim kenarı NiO ince filmler için [72] ve NiO nanoparçacıklar için [73] gözlenmiştir. Şekil 5.14b' de verilen emilim sınır değeri de yaklaşık 320 nm olduğundan veriler NiO fazının varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca bu yüksek dozlu örneklerde Şekil 5.15' de optik emilim spektrumunda gözlemlenen geniş bir pik şeklinde yüzey plazmon rezonansı ($\lambda=550$ nm) nikel nano parçacıklarının varlığına işaret etmektedir.



Şekil 5.14. Ni:ZnO filmleri için (a) tavlansamış (b) tavllanmış örnekler için şeffaflık spektrumu [74]



Şekil 5.15. Farklı dozlarda nikel implante edilen ZnO ince filmlerinin emilim spektrumu. Şekildeki ok işareti Ni nano parçacıklarının yüzey plazmon rezonansından kaynaklanan $\lambda=550$ nm deki geniş piki göstermektedir. [74]

Tablo 5.5. Farklı implantasyon dozlarında ZnO örneklerinin listesi.

Örnek	ZnO	NiZnO-1	NiZnO-2	NiZnO-3	NiZnO-4	NiZnO-5
İmplantasyon dozu, iyon/cm^2	–	0.25×10^{17}	0.50×10^{17}	0.75×10^{17}	1.00×10^{17}	1.25×10^{17}

Hem Optik ölçümler hem de manyetik ölçümler bu yüksek dozda Ni implante edilmiş ve tavllanmış örneklerde ikinci bir fazın varlığını işaret etmektedir; optik spektroskopisinden elde edilen veriye göre emilim kenarı yaklaşık 320 nm olup bu değer NiO yapısı ile karakterizedir. Ayrıca manyetik ölçümlerde nikel çekirdeği ve NiO kabuğundan oluşan nano parçacıklardan kaynaklanan ferromanyetizmanın varlığına işaret etmektedir. Bu doğrultuda, benzer bir sistem olan Ni^+ iyonları ile yüksek enerjide implante edilen ve daha sonra oksijen ortamında tavlanan silikon örneklerinde yapılan çalışmalarda gözlemlenen fazların Ni^+ ve NiO fazlarından oluştuğunu belirtmek isteriz [75, 76]

NiO nano kristali ferromanyetik özellik gösterebilirken, katı NiO Neel sıcaklığı 523 K olan antiferromanyetikdir [77]. Ferromanyetik davranışın nedeni çoklu alt örgü konfigürasyonunun dizilişi [77, 78] ve eğimli yüzey spinlerinin katkısı [79, 80] ile açıklanabilir. Fakat, VSM ölçümlerinde çok yüksek manyetik moment değerleri elde edilmiştir. Buda bize sistemde sadece NiO fazının yalnız olamayacağını göstermektedir. Bu durum özellikle düşük dozlu implante edilmiş örnekte daha açıkça gözlenmektedir. Böylece sistemde Ni çekirdeği ve NiO kabuğundan oluşan iki ferromanyetik faz varlığını işaret etmektedir. Ayrıca bu tavllanmış örneklerin VSM ölçümlerinde negatif alanlar için histeri eğrisinde kayma gözlenmiştir. Örneğin, 0.5×10^{17} iyon/cm^2 dozlu örnekte $T=15$ K için 50 Oe ve $T=300$ K için 30 Oe kayma gözlenmiştir. Bu sonuçlar exchange-bias efektinin varlığını ve böylece Ni/NiO iki fazlı bir sistemin oluştuğunu kanıtlamaktadır.

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarını kısaca özetlersek;

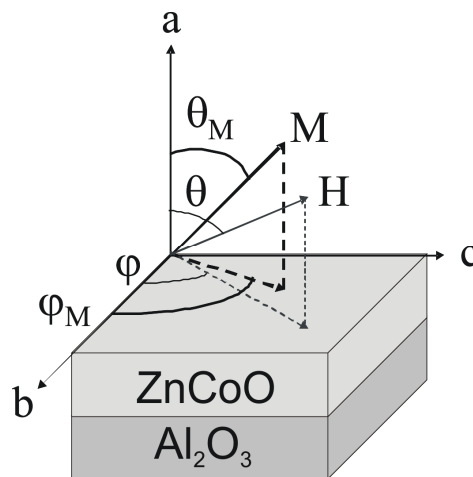
- Tavllanmış ve tavlannmamış her iki grup Ni-implante edilmiş ZnO örneklerinde oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmiştir.
- Ni implante edilmiş ZnO örneklerinde “intrinsic” ferromanyetizma gözlenememiştir.
- Yüksek implantasyon dozlarında nikel nano parçacıkları gözlenmiştir.
- Tavlannmamış örnekler için VSM ve FMR çalışmaları gösteriyor ki, ferromanyetizmanın ana kaynağı yüksek doz implantasyonu süresince ferromanyetik Ni nano parçacıklarının oluşması.

- Tavlanmış örneklerde yeni bir manyetik faz oluşmaktadır. Ni çekirdeği ve NiO kabuğundan oluşan nano parçacıkların ikili faz sistemine neden olduğu düşünülmektedir.

5.2.2. ZnO:Co (Al₂O₃ alt taşı üzerine büyütülmüş)

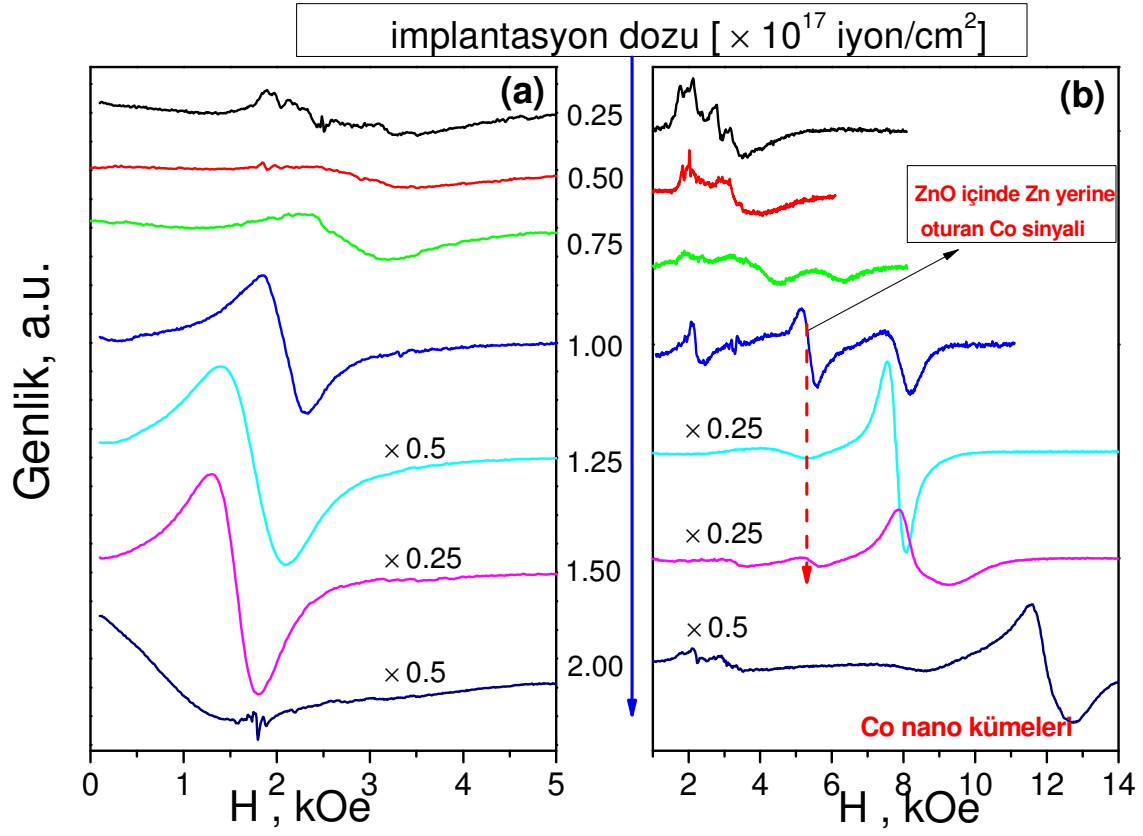
Kalınlığı yaklaşık 35 nm olan (0001) düzlemlili ZnO ince filmi, tek kristal Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 0) alttaşı üzerine (13.56 MHz) RF sputter cihazı ile 5×10^{-3} mbar Ar atmosferinde ve alttaşı sıcaklığı 500 °C tutularak büyütülmüştür. Elde edilen bu ince film daha sonra fırınlama prosedürüne tabi tutulmuştur. Fırınlama oksijen atmosferinde ve ZnO ince filmlerine ait kısım 2000 mbarlık basınç ve 800 °C sıcaklık altında yapılmıştır. Daha sonra fırınlanmış bu ZnO ince filmleri 40 keV Co⁺ iyonları ile iyon akım yoğunluğu 8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak farklı implantasyon dozlarında implante edilmiştir. Yapılan bu iyon implantasyonunda ince filmlerin implantasyon dozları $0.25\text{-}2.0 \times 10^{17}$ iyon/cm² aralığında değişmektedir.

Co iyonları ile implante edilen bu ZnO ince filmlerinin manyetik özellikleri ve anizotropik davranışlarını incelemek üzere Bruker EMX ESR spektrometresi kullanılarak X-bantta (9.8 GHz) ve oda sıcaklığında FMR çalışmaları yapılmıştır. FMR spektralarının açısal bağımlılığı statik manyetik alanın örnek düzleminin içinde (“in-plane” geometri, $\theta = 90^\circ$ ve ϕ -değiştiriyor) ve örnek yüzeyine dik bir düzlem içinde (“out-of-plane” geometri, θ -değiştiriyor ve ϕ -sabit tutuluyor) döndürülmesi ile ölçülmüştür (Şekil 5.16’ da gösterildiği gibi).

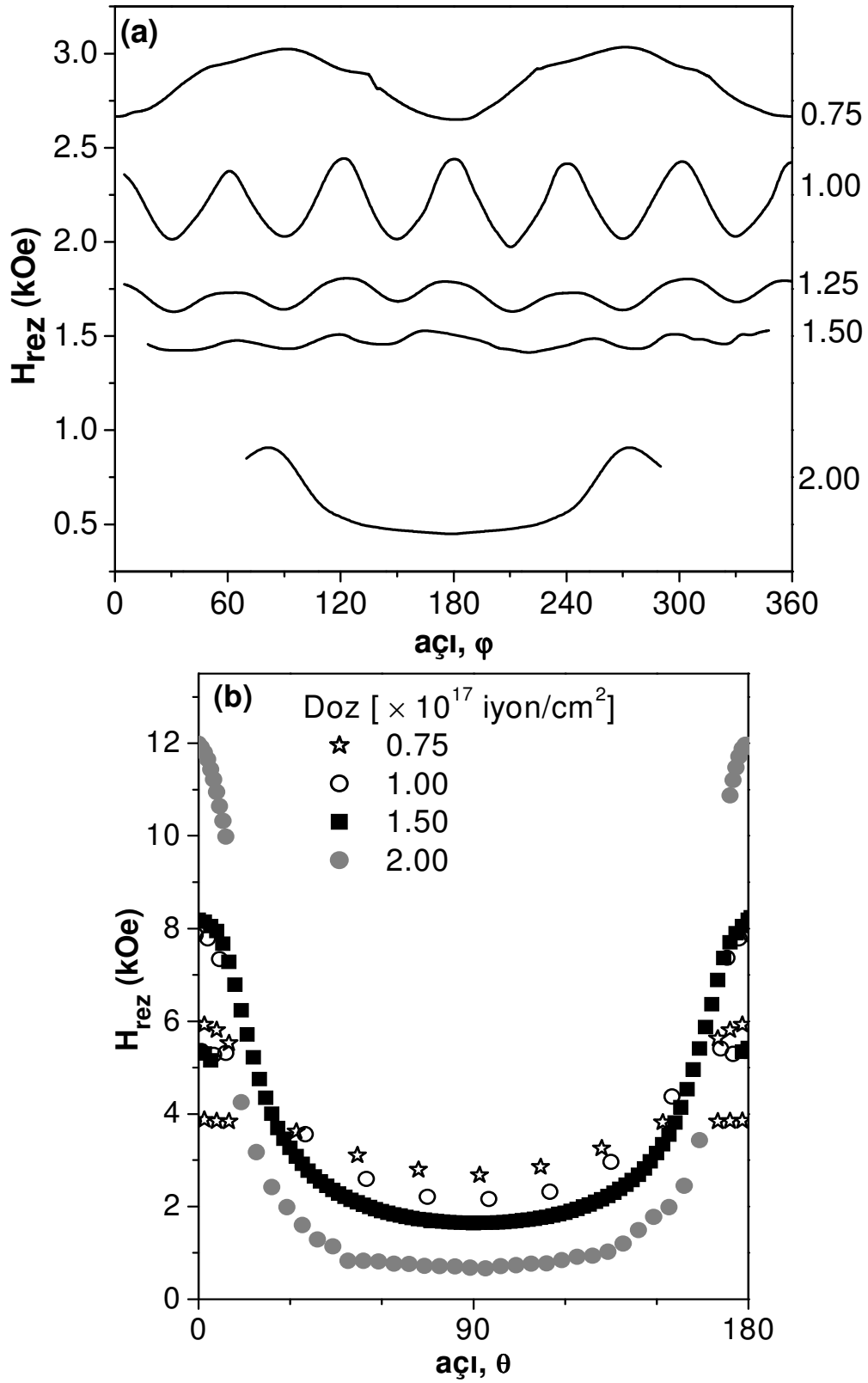


Şekil 5.16. Co implante edilmiş ZnO ince filmlerinin FMR ölçümleri için koordinat sistemi.

Kobalt ile implante edilmiş ZnO ince film örneklerine ait farklı dozlarda ki örnekler için in-plane düzlemde ölçülmüş FMR spektrumları Şekil 5.17a' da, rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı ise Şekil 5.18a' da gösterilmektedir. Rezonans alan eğrisi azimutal açının bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Rezonans alanındaki bu periyodik davranış örneklerin anizotropik özelliğini yansıtmaktadır. Bu periyodik değişimin maksimum ve minimum noktaları manyetik malzemenin “zor” ve “kolay” eksenlerini göstermektedir. FMR çalışmalarından elde ettiğimiz sonuçlara göre de bu periyodik davranış implantasyon dozuna bağlıdır. Örnek dozu 0.75×10^{17} iyon/cm² den daha düşük dozlarda FMR sinyali daha zayıf olarak gözlenmekte ve in-plane düzlemde altı katlı simetriden çok az katkı gelecek şekilde baskın olarak iki katlı anizotropi gözlenmektedir. İki katlı in-plane anizotropi kobalt nano-parçacıklarından kaynaklanmaktadır. Gözlemlenen bu iki katlı anizotropi, ZnO/Al₂O₃ ara yüzeyine yakın bölgede safir alttaşının içinde oluşmuş olan nanoparçacık formundaki kobaltlarla ilgili bir durumdur. Safir (Al₂O₃) kristali kobalt iyonları ile implante edildiğinde hekzagonal yapıda kobalt nano-parçacıklarının c eksenini ev sahibi safir yapısının c eksenine paralel olarak yönelir [81]. Böylece Al₂O₃ matrisi kobalt nano-atom kümeleri için manyetik anizotropiyi sağlar [82]. Çalışmalarımızda gözlemlediğimiz iki katlı in-plane anizotropi kobalt nano-parçacıklarından kaynaklandığını söyleyebiliriz.



Şekil 5.17. Farklı implantasyon dozları için (a) in-plane düzlemde (b) out-of-plane düzlemde FMR spektrumları.



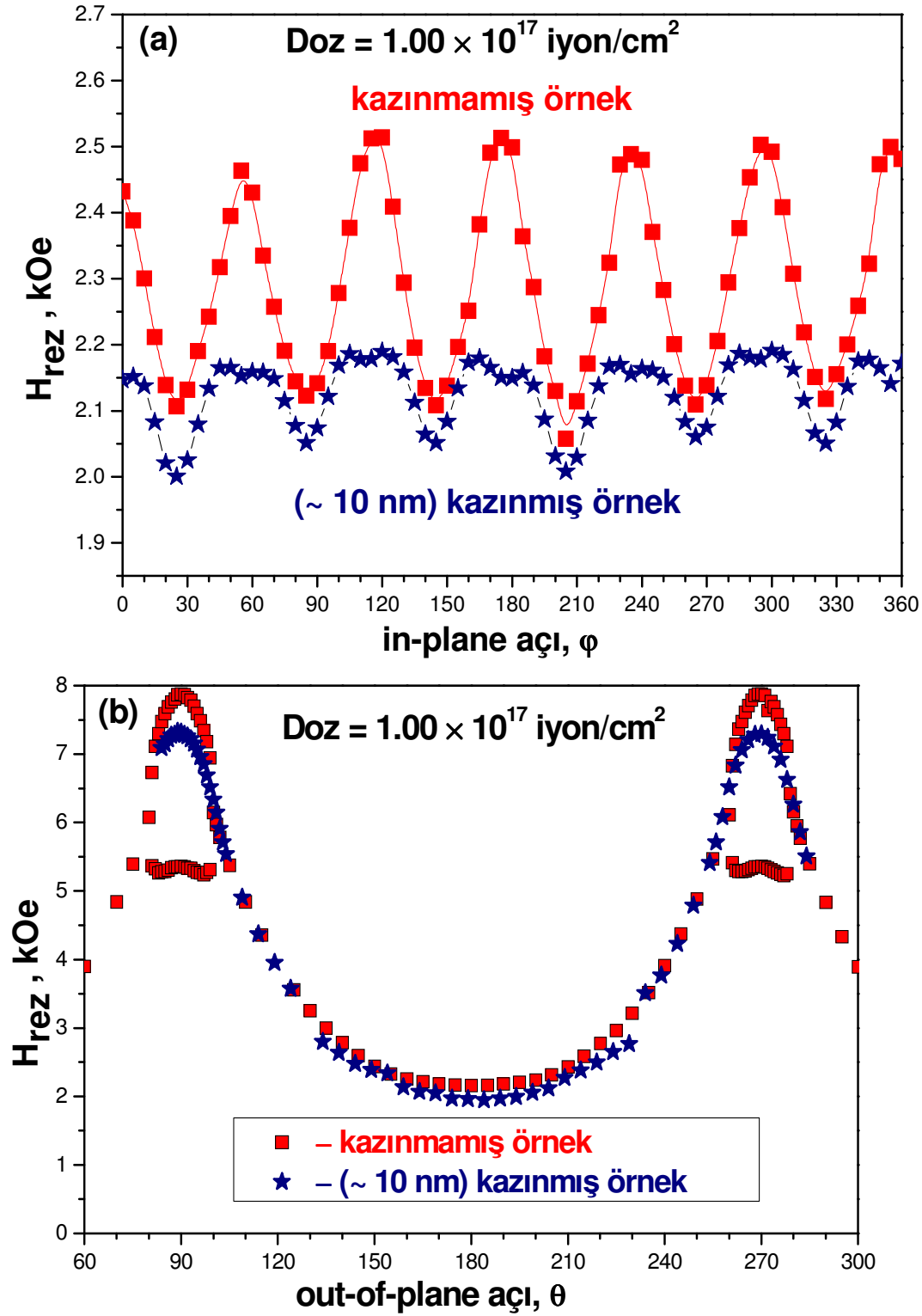
Şekil 5.18. (a) İn-plane geometride farklı implantasyon dozları için ferromanyetik rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı. (b) out-of-plane geometride farklı implantasyon dozları için ferromanyetik rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı.

Örnek dozu $1.00-1.50 \times 10^{17}$ iyon/cm² aralığı için elde edilen FMR verileri gösteriyor ki örnek düzlemi içinde kolay eksen ve zor eksen, ZnO filmlerinin hekzagonal yapısına uygun olarak, 60° de bir kendini tekrar etmektedir. Bu altı katlı in-plane manyetik anizotropi ZnO yapısındaki Zn atomlarının yerlerine kobalt iyonlarının oturması ile anlatılabilir. Yani ZnO kristali içerisindeki çinko pozisyonlarına oturan manyetik Co²⁺ iyonları uzun mesafeli değiş-tokuş etkileşmesinden dolayı ferromanyetik düzen oluştururlar. 2.00×10^{17} iyon/cm² yüksek implantasyon dozlu örnekte ise tekrar iki katlı in-plane anizotropi gözlenmiştir. İki katlı anizotropinin tekrar baskın hale gelmesi şöyle yorumlanabilir: çok yüksek implantasyon dozlarında çinko atomları yerine oturan kobalt iyonları ile birlikte, ZnO içerisinde oluşmuş olan metalik kobalt atom kümeleri de vardır [83]. Böylece, yüksek implantasyon dozlu örnekler için rezonans sinyalinin kaynağı, hem ZnO tabakası içerisindeki hem de safir alttaşı içerisindeki metalik kobalt nano-parçacıkları olarak gösterilebilir. Zaten 1.50×10^{17} iyon/cm² dozlu örnekte altı katlı anizotropide dikkat çekici bir düşüş gözlenmektedir. Buradan 2.00×10^{17} iyon/cm² doz altındaki örneklerde çok küçük kobalt atom kümelerinin oluştuğu düşünülebilir. Bu da, altı katlı anizotropinin 1.00×10^{17} iyon/cm² dozlu örnekte maksimum genliğe ulaşarak daha yüksek dozlarda neden düşmeye başladığını anlatmaktadır. Dolayısıyla, ZnO yapısı içerisinde seyreltilmiş manyetik oksit, yani Zn atomlarının yerine oturan kobalt atomlarının fazı için, en yüksek implantasyon doz değerinin limitine işaret etmektedir. Daha yüksek dozlu örneklerde ise kobalt atom kümelerinden oluşan ve seyreltilmiş manyetik yarı iletken malzeme hazırlanmasında istenmeyen ferromanyetik faz oluşması başlamaktadır.

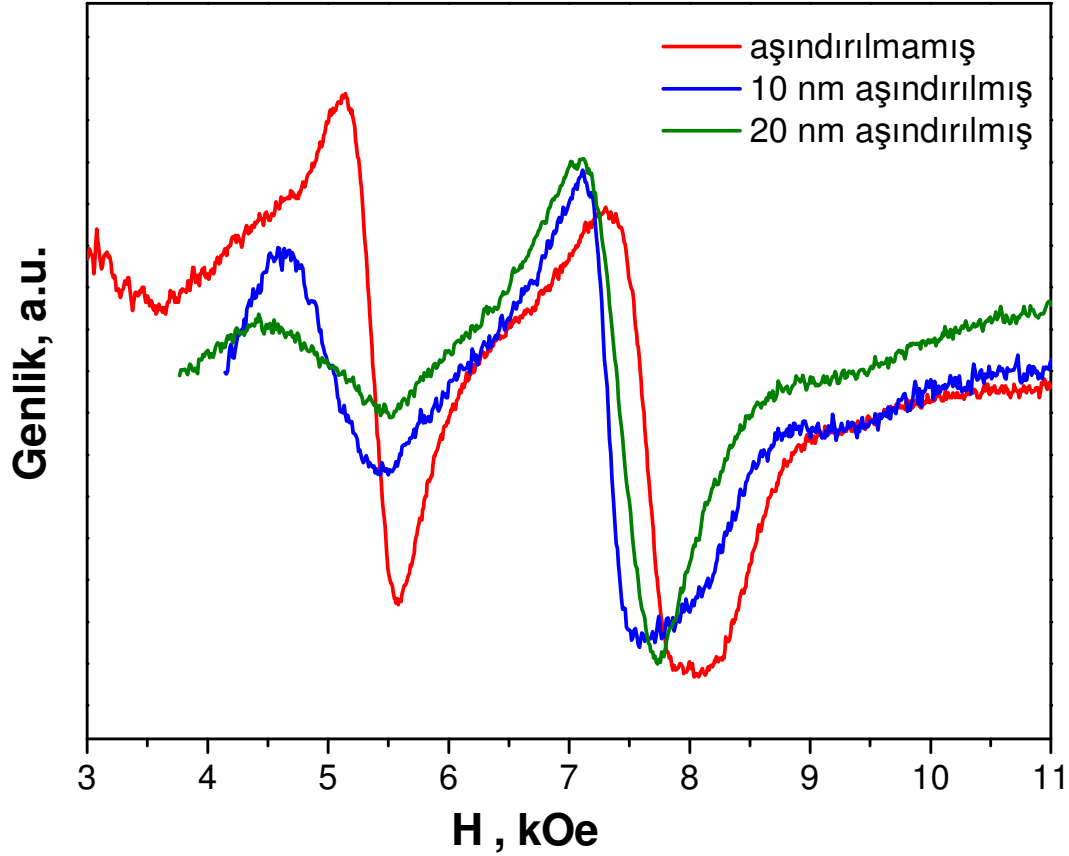
Farklı kobalt implantasyon dozlarındaki örneklerle ait out-of-plane düzlemde FMR spektrumları Şekil 5.17b' de, FMR rezonans alan değerlerinin polar açıya (θ) bağımlılığını gösteren grafik ise Şekil 5.18b' de gösterilmektedir. Düşük dozlar için FMR sinyali oldukça zayıf olup, doz yükseldikçe sinyal gücü artmaktadır. FMR sinyali, dc manyetik alanın ZnO film düzlemine paralel olduğu durum için tek sinyalden oluşmakta iken dik durumunda iki sinyalden oluşmaktadır. Sinyalin bu şekilde iki moda yarılması film kalınlığı boyunca kobalt konsantrasyonunun homojen olmaması ile ilgilidir. Mıknatıslanmanın bir gradiente sahip olmasının yanı sıra yüzey anizotropi etkisiyle bu homojen olmayan FMR modları gözlenebilmektedir [84 , 85]. Bu nedenle, dik durumda gözlenen bu sinyalde ikiye yarıma dış yüzey modu ve interface (film-alt taş yüzeyi) modu uyarılması ile açıklanır. Çünkü, iyon implantasyon yöntemi ile elde edilen filmlerde şekil SRIM' den beklenildiği gibi mıknatıslanmanın dış yüzeyden film-alttaş sınırına doğru artması gerekir. Altı katlı anizotropinin baskın olduğu $1.00-1.50 \times 10^{17}$ iyon/cm² doz aralığındaki örneklerde düşük alan

modunun şiddeti (genliği) değişmezken yüksek alan modunun şiddeti belirgin olarak artmaktadır. Böylece yüksek alan FMR modunu implantasyon dozunun artmasıyla oluşan kobalt metali nano parçacıkları tabakasının etkisine bağlanabilir. 2.00×10^{17} iyon/cm² dozlu örnekte ZnO ve Al₂O₃ içinde büyüyen parçacıkların artık sürekli tabaka haline gelmesiyle en yüksek efektif mıknatıslanmaya sahip FMR sinyali meydana gelmektedir (Şekil 5.17 ve 5.18).

Altı katlı in-plane manyetik anizotropiye sahip FMR sinyalinin kaynağının ZnO tabakası olduğunu kontrol etmek için, 500 eV Ar-iyonları kullanılarak örnekteki ZnO tabakası aşındırılarak FMR ölçümü yeniden yapılmıştır. Şekil 5.19' da 1.00×10^{17} iyon/cm² dozunda Co implante edilmiş ZnO örneğinin ZnO tabakası kazınmadan önce ve sonrasına ait FMR ölçümlerinin in-plane ve out-of-plane düzlemlerine ait rezonans alanlarının açısal bağımlılığı gösterilmiştir. ZnO tabakası 10 nm kazındığında in-plane manyetik anizotropinin altı katlı simetrisi hala gözlenirken anizotropinin büyüklüğünde keskin bir düşüş göze çarpmaktadır. Ayrıca, bu kazıma sonucu sinyal şiddetinde belirgin düşüş gözlenmiştir. FMR sinyal şiddetindeki bu düşüş Şekil 5.20' de gösterilmektedir. Tamamen kazınmış örnekte ise bu altı katlı anizotropi tamamen ortadan kaybolmuştur. Bu kazıma işlemi sonucu elde ettiğimiz veriler bize göstermektedir ki, altı katlı in-plane manyetik anizotropinin kaynağı ZnO tabası içerisinde Zn atomları yerine oturan Co atomlarıdır ve Al₂O₃ alt taşında oluşan kobalt nano parçacıklarının bu anizotropiye neden değildir (katkısı yoktur).



Şekil 5.19. 1.00×10^{17} iyon/cm² dozunda Co implante edilmiş ZnO ince filmi aşındırılmadan önce ve 10 nm aşındıktan sonra (a) in-plane düzlemdeki ve (b) out-of-plane düzlemdeki manyetik anizotropileri.



Şekil 5.20. 1.00×10^{17} iyon/cm² dozunda Co implante edilmiş ZnO ince filmi aşındırılmadan önce, 10 nm aşındırıldıktan sonra ve 20 nm aşındırıldıktan sonra alınmış FMR spektrumları.

Yapılan tüm bu FMR çalışmaları sonucunda elde ettiğimiz veriler incelenen bu örneklerde yapı içi (intrinsic) ferromanyetizma gözlendiğinin güçlü bir delilidir. Dolayısıyla bu örneklerin ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken olduklarını söyleyebiliriz [Numan Akdoğan, Bulat Rameev, Sümeysa Güler, Osman Öztürk, Bekir Aktaş, Hartmut Zabel, Rustam Khaibullin, and Lenar Tajirov, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **95**, 102502 (2009)].

İn-plane geometride altı katlı anizotropi gösteren bu örneklerin anizotropi parametrelerini incelemek amacıyla bazı teorik çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla özel bir bilgisayar programı geliştirilmiş ve farklı dozlardaki örnekler için simülasyonlar yapılmıştır. Ferromanyetik bir malzemede mıknatıslanma vektörünü yerel bir serbest enerji belirler. Bu serbest enerjide sadece dışarıdan uygulana manyetik alan bağlı olmayıp, malzemenin anizotropisine bağlıdır.

Curie sıcaklığı altında yapılan FMR ölçümleri için ferromanyetik malzemenin serbest enerjisi için genel ifade manyetokristal (E_A), manyetoelastik (E_{ME}), demanyetizasyon (E_D), değiş-tokuş enerjisi (E_E), dışarıdan uygulanan manyetik alan enerjisi (Zeeman enerjisi, E_Z) ve

entropi $-ST$ terimlerinden oluşmaktadır. Ferromanyetik fazda manyetik momentler düzenli dizildiğinde, entropi terimi Curie sıcaklığının altındaki durumlar için ihmal edilebilir bir terimdir. Ayrıca homojen olarak mıknatıslanmış olan ferromanyetik malzemenin değiş-tokuş enerjisi E_E (spin dalgalarının olmadığını var sayarsak) mıknatıslanma (iç tork) için hareket eşitliğine herhangi bir katkıda bulunmaz. Dolayısıyla tüm bu durumları göz önünde tutarak bizim incelediğimiz ferromanyetik ince filmlerin FMR sonuçlarını analiz edebilmek için kullanacağımız serbest enerji ifadesi;

$$E_F = E_Z + E_D + E_A + E_{ME}$$

Dışarıdan uygulana alan sonucu oluşan Zeeman enerjisi;

$$E_Z = -HM (\sin \theta \sin \theta_H \cos(\varphi - \varphi_H) + \cos \theta \cos \theta_H)$$

Manyeto kristal anizotropi enerji terimi ferromanyetik malzemenin kristal yapısı ile aynı simetriye sahiptir. Manyetokristal anizotropi enerji ifadesi;

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos(6\varphi)$$

İnce filmler için demanyetizasyon tensörünün köşegen terimleri;

$\tilde{N} = \{0 \ 0 \ 4\pi\}$ olup, buna göre ince film için demanyetizasyon enerji ifadesi;

$$E_D = 2\pi M^2 \cos^2 \theta$$

Manyetoelastik anizotropi enerjisi ZnO ince film tabakası ile safir alt taşının birleşme bölgesindeki yapı kusurlarından dolayı ortaya çıkan bir enerjidir. Bu tek yönlü (uniaxial) anizotropi enerjisi yaklaşık olarak şu şekilde ifade edilir;

$$E_{ME} \cong K_{u1} \sin^2(\varphi - \delta) \sin^2 \theta$$

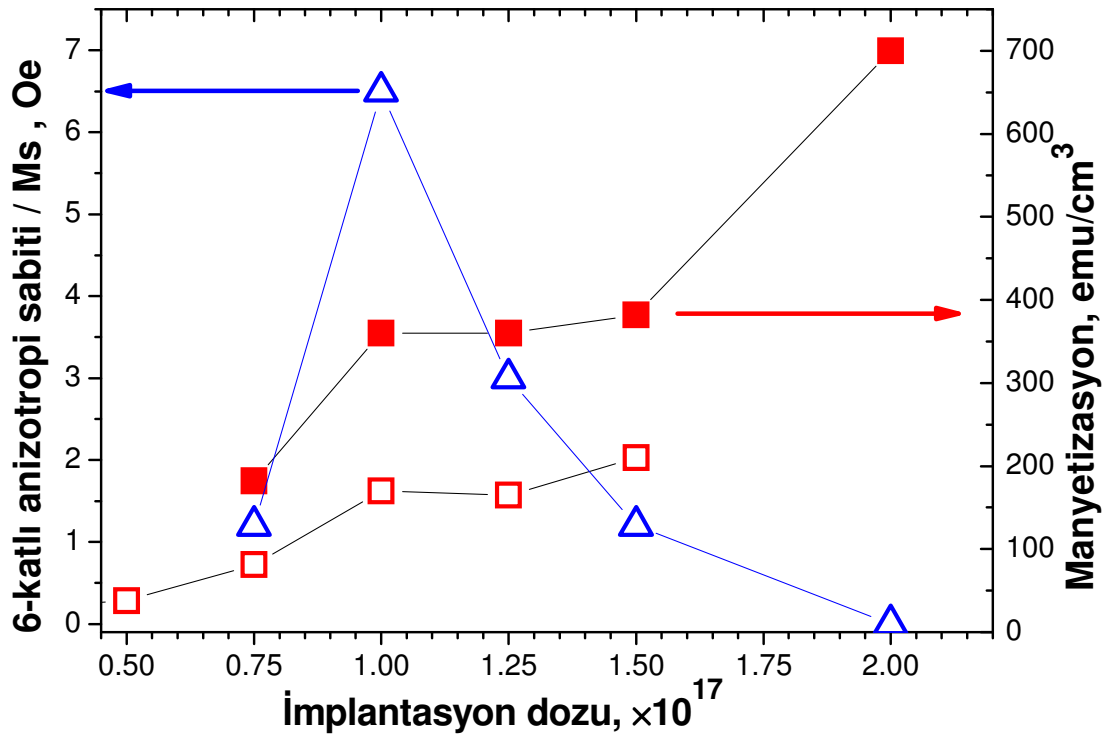
δ referans yönünü gösteren bir açı olup, K_{u1} manyetoelastik teriminin etki gücünü gösteren bir terimdir ($K_{u1} = M_s H_{el}$).

Farklı dozlarda kobalt iyonları ile implante edilen bu örneklerin simülasyonunu yapabilmek için Tablo 5.6' da verilen değerler kullanılmış ve bu değerlerin daha iyi yorumlanabilmesi için kullanılan altı katlı anizotropi parametreleri ve manyetizasyon değerleri farklı dozlar için Şekil 5.21' de verilmektedir. Simülasyon sonucu görüyoruz ki altı

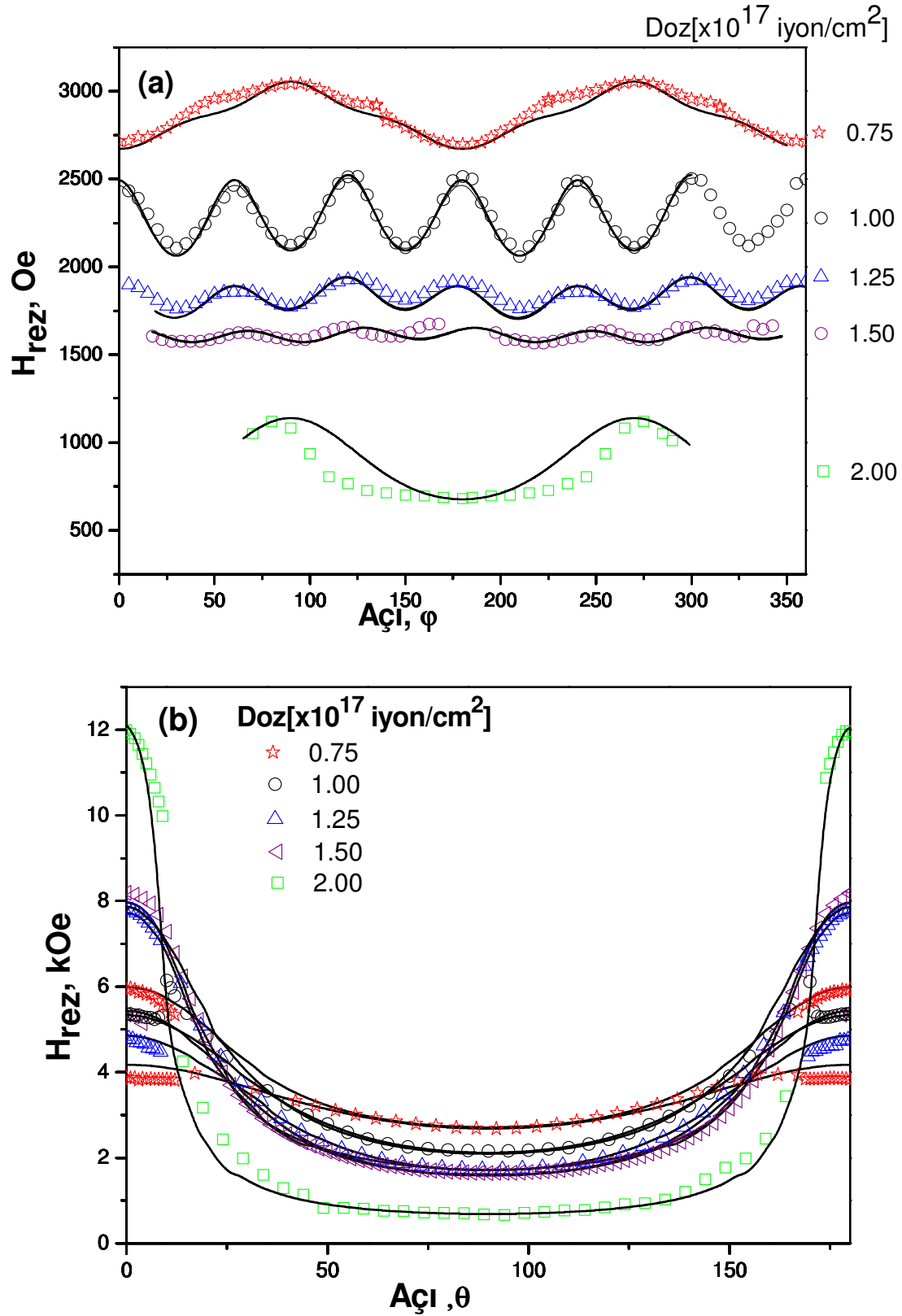
katlı anizotropiye neden olan anizotropi terimimiz 1.00×10^{17} iyon/cm² dozlu örnekte en yüksek değere sahiptir. Yukarıda belirtilen serbest enerji eşitlikleri kullanılarak simüle edilen kobalt implante edilmiş ZnO kristalimizin farklı dozlar için deneysel FMR çalışması in-plane düzlemde ve out-of-plane düzlemde Şekil 5.22’ de verilmektedir.

Tablo 5.6. Anizotropik rezonans alanları modellenirken kullanılan bazı serbest enerji terimleri

İmplantasyon dozu	M_{eff} (emu/cm ³)	6-katlı anizotropi sabiti / Ms (Oe)	g-faktör
0.75×10^{17} iyon/cm ²	192	1.2	1.93
1.00×10^{17} iyon/cm ²	360	6.5	2.1
1.25×10^{17} iyon/cm ²	165	3	2.2
1.50×10^{17} iyon/cm ²	210	1.2	2.2
2.00×10^{17} iyon/cm ²	720	0	2.2



Şekil 5.21. Farklı dozlar için yapılan simülasyonda kullanılan 6-katlı anizotropi ve manyetizasyon değerleri.



Şekil 5.22. (a) İn-plane geometride farklı implantasyon dozları için ferromanyetik rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığını gösteren deneysel ve teorik değerler. (b) out-of-plane geometride farklı implantasyon dozları için ferromanyetik rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığını gösteren deneysel ve teorik değerler. Renkli semboller deneysel değerleri, siyah çizgiler ise teorik değerleri göstermektedir.

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarını kısaca özetlersek;

- (0001) düzlemlili ZnO ince filmi tek kristal Al_2O_3 ($11\bar{2}0$) alttaşı üzerine büyütölerek Co iyonları ile $0.25\text{-}2.0 \times 10^{17}$ iyon/ cm^2 aralığında dozlarda implante edilmişlerdir. Elde edilen bu farklı dozlardaki örneklerin Curie sıcaklığı yüksek olup hepsi oda sıcaklığında ferromanyetik davranış göstermiştir.
- Örnek dozu 0.75×10^{17} iyon/ cm^2 den daha düşük dozlarda FMR sinyali daha zayıf olarak gözlenmekte ve in-plane düzlemde baskın olarak iki katlı anizotropi gözlenmektedir. Gözlemlenen bu iki katlı anizotropi, ZnO/ Al_2O_3 ara yüzeyine yakın bölgede safir alttaşının içinde oluşmuş olan nanoparçacık formundaki kobaltlarla ilgili bir durumdur. İki katlı in-plane anizotropi kobalt nano-parçacıklarından kaynaklanmaktadır.
- Örnek dozu 0.75×10^{17} iyon/ cm^2 den daha büyük dozlarda FMR sinyali daha şiddetli olarak gözlenmekte ve in-plane düzlemde baskın olarak altı katlı anizotropi gözlenmektedir. Bu altı katlı anizotropi dozla giderek artmakta ve 1.00×10^{17} iyon/ cm^2 dozlu örnekte en şiddetli gözlenmektedir. Bu altı katlı anizotropi ZnO kristalinin hekzagonal yapısını yansıttığından dolayı Co iyonlarının Zn iyonlarının yerlerine yerleştiğini söyleyebiliriz. ZnO kristali içerisindeki çinko pozisyonlarına oturan manyetik Co^{2+} iyonları uzun mesafeli değiş-tokuş etkileşmesinden dolayı ferromanyetik düzen oluştururlar.
- 2.00×10^{17} iyon/ cm^2 yüksek implantasyon dozlu örnekte ise tekrar iki katlı in-plane anizotropi gözlenmiştir. Çok yüksek implantasyon dozlarında çinko atomları yerine oturan kobalt iyonları ile birlikte, ZnO içerisinde oluşmuş olan metalik kobalt atom kümeleri de vardır.
- $0.75\text{-}1.50 \times 10^{17}$ iyon/ cm^2 doz aralığında oksit temelli seyreltik manyetik yarı iletken üretebilmede başarılı olunmuştur. Daha yüksek dozlarda ise istenmeyen ferromanyetik fazlar oluşmaya başlamaktadır.

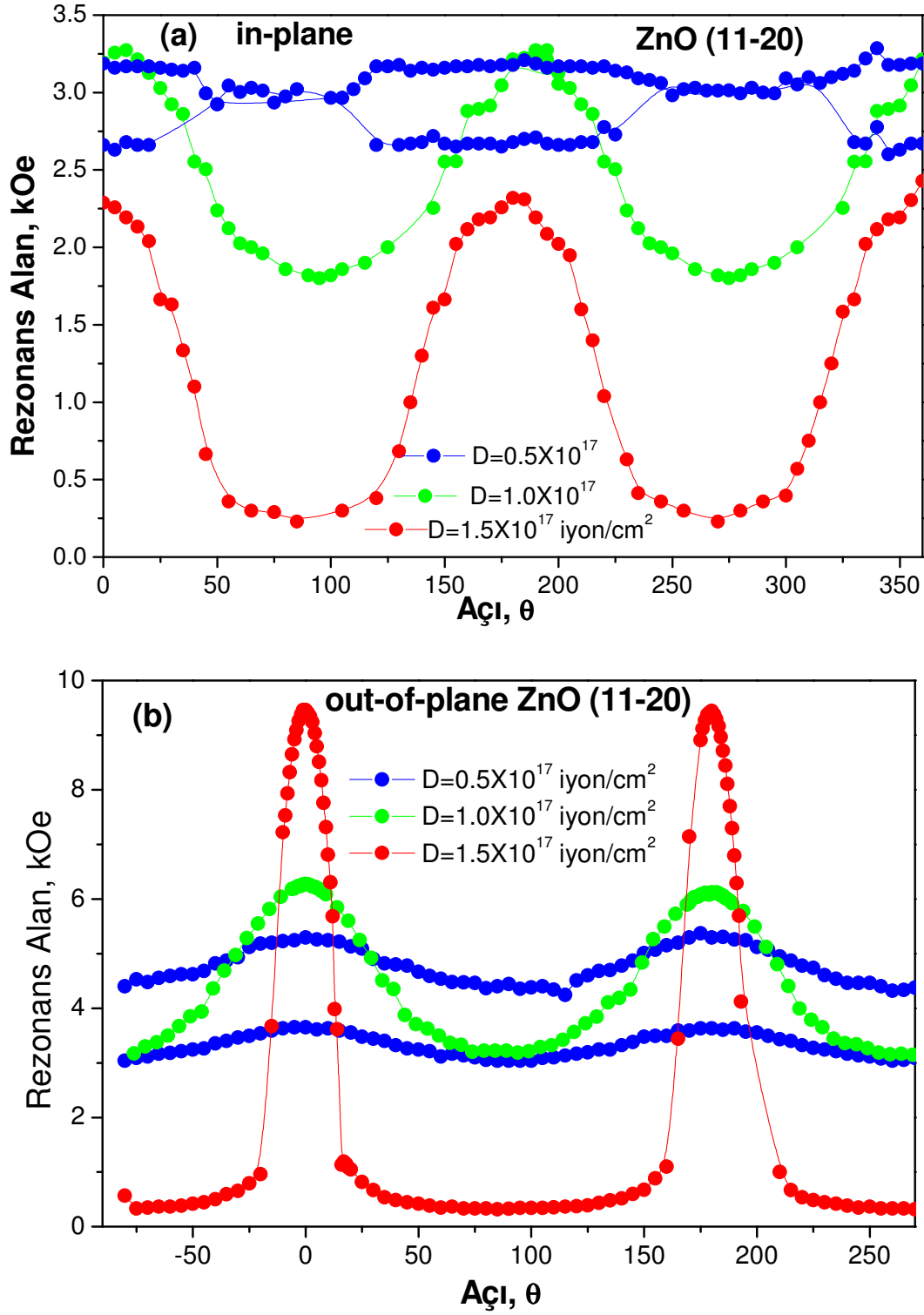
5.2.3. ZnO:Co Tek Kristali

Bu çalışmada yüzey normali (0001) ve ($11\bar{2}0$) düzlemlerindeki olan tek kristal ZnO alt taşları kobalt iyonları ile farklı dozlarda implante edilmişlerdir. Bu bölümde incelenen örnekler Bölüm 5.5.2' de incelenen örneklerden farklı olarak 35 nm' lik ince film değil, 0,5

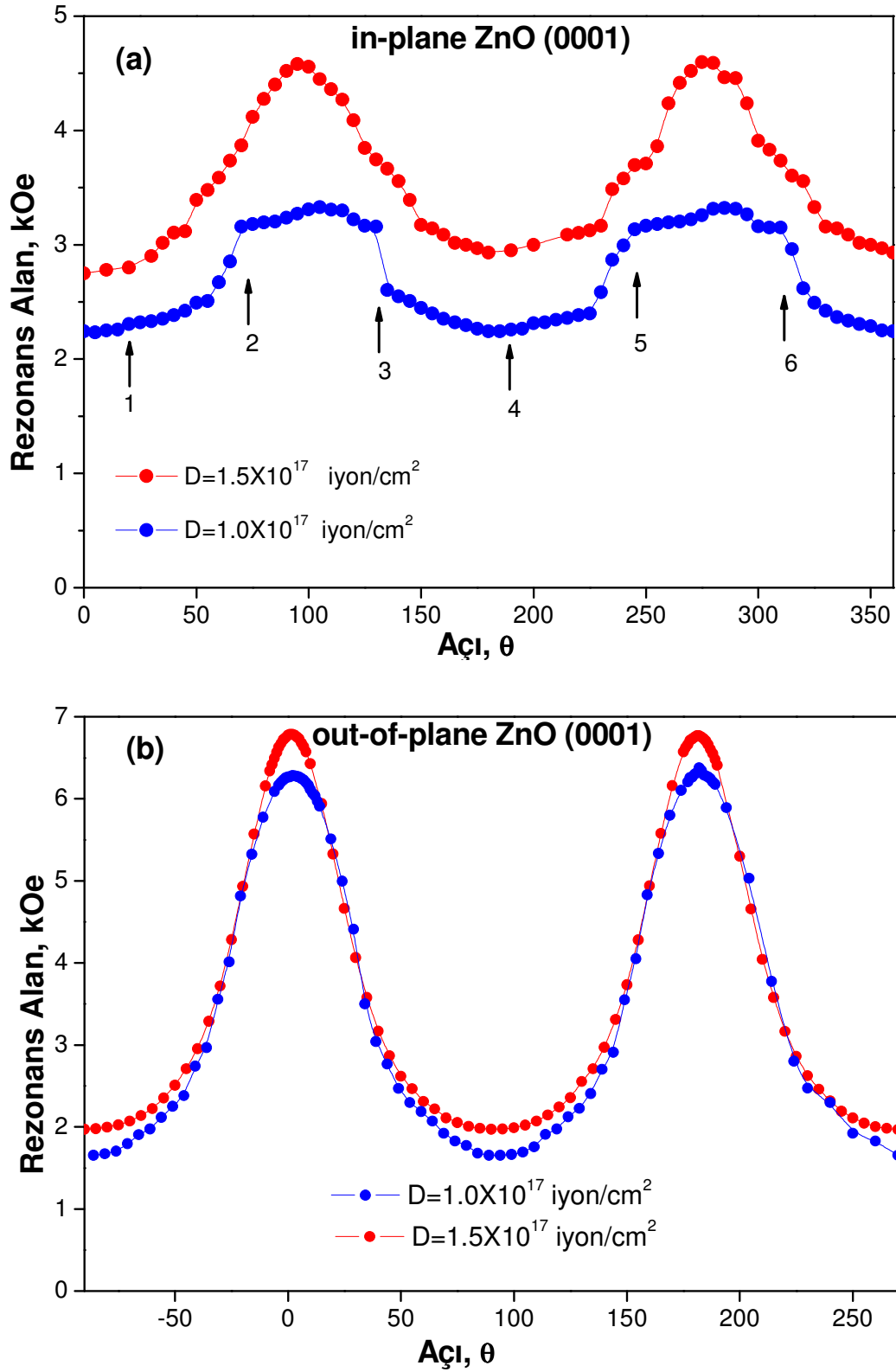
mm'lik ZnO alt taşlarıdır. Tek kristal (0001) ve (11 $\bar{2}$ 0) ZnO iyon akım yoğunluğu yaklaşık 7,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olan 40 keV Co^+ iyonları ile 0.5, 1.0 & 1.5×10^{17} ion/cm^2 dozlarında ILU-3 hızlandırıcıda oda sıcaklığında implantasyon yöntemi ile üretilmiştir. Ayrıca iki tane, (0001) ve (11 $\bar{2}$ 0) ZnO alt taşları Co^+ iyonları ile 1.5×10^{17} ion/cm^2 dozunda 900 K sıcaklığı altında sıcak implantasyon yapılmıştır. Bu örneklerin manyetik özellikleri FMR tekniği ile incelenmiştir.

FMR ölçümleri statik manyetik alanın örneğin “in plane” geometride ve “out-of-plane” geometride döndürülmesi ile elde edildi. Her iki (0001) ve (11 $\bar{2}$ 0) kobalt katkılı ZnO tek kristalinde ferromanyetik kobalt sinyali ve bu çizgilerin rezonans alan değerleri 0-16kG aralığında değişen yüksek anizotropik özellik gösterdiği gözlenmiştir.

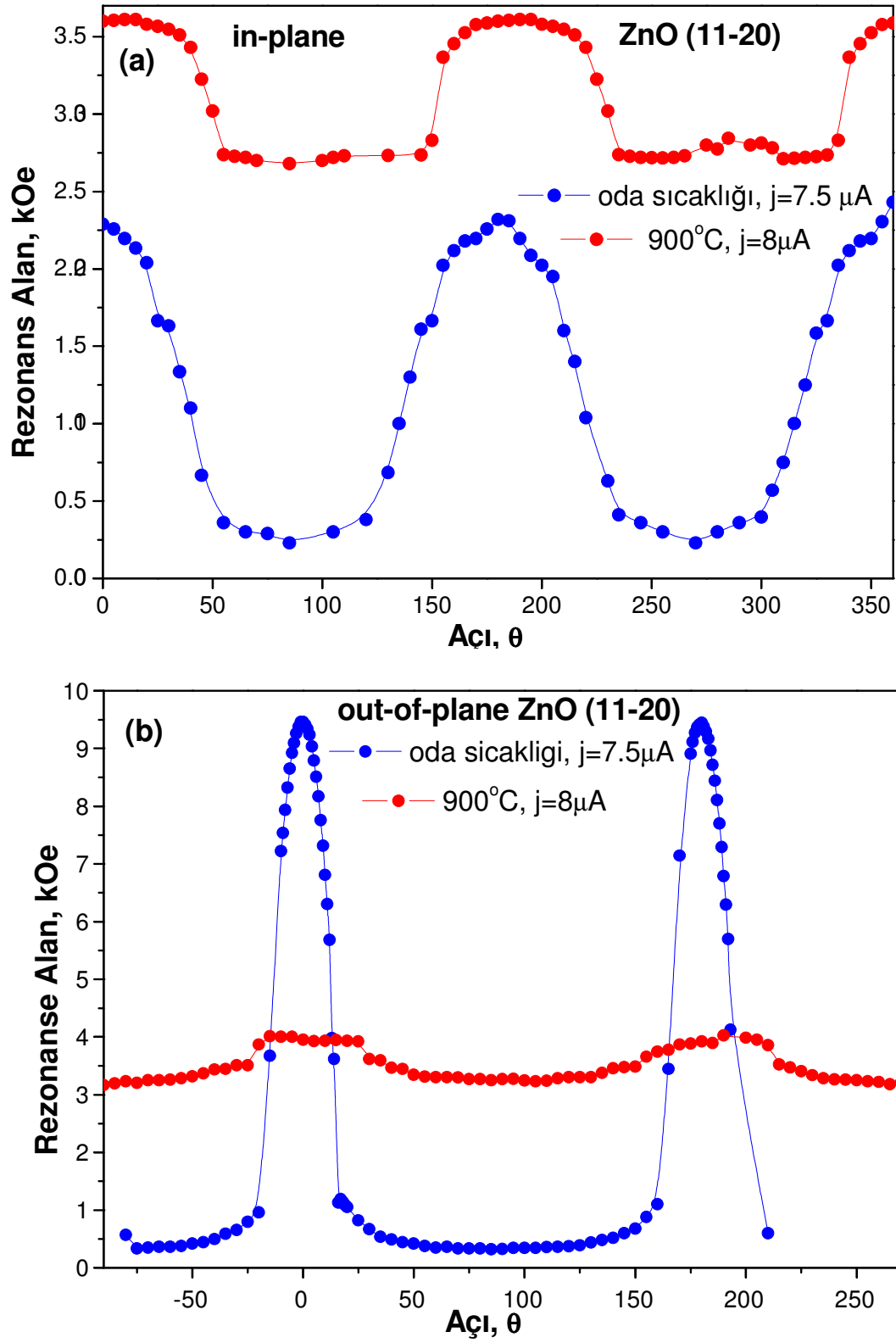
Farklı şartlarda hazırlanmış tüm bu ZnO:Co örnekleri için FMR çalışmaları oda sıcaklığında yapılmıştır. Her iki (0001) ve (11 $\bar{2}$ 0) ZnO örnekleri farklı dozlar için sırasıyla in-plane ve out-of-plane düzlemleri rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı Şekil 5.23 ve 5.24' de gösterilmektedir. Farklı yüzeyli ZnO örnekleri için aynı dozlarda fakat farklı implantasyon sıcaklıklarında implante edilmiş ZnO:Co örnekleri için in-plane ve out-of-plane FMR alanlarının açısal bağımlılıkları Şekil 5.25 & 5.26' da gösterilmiştir.



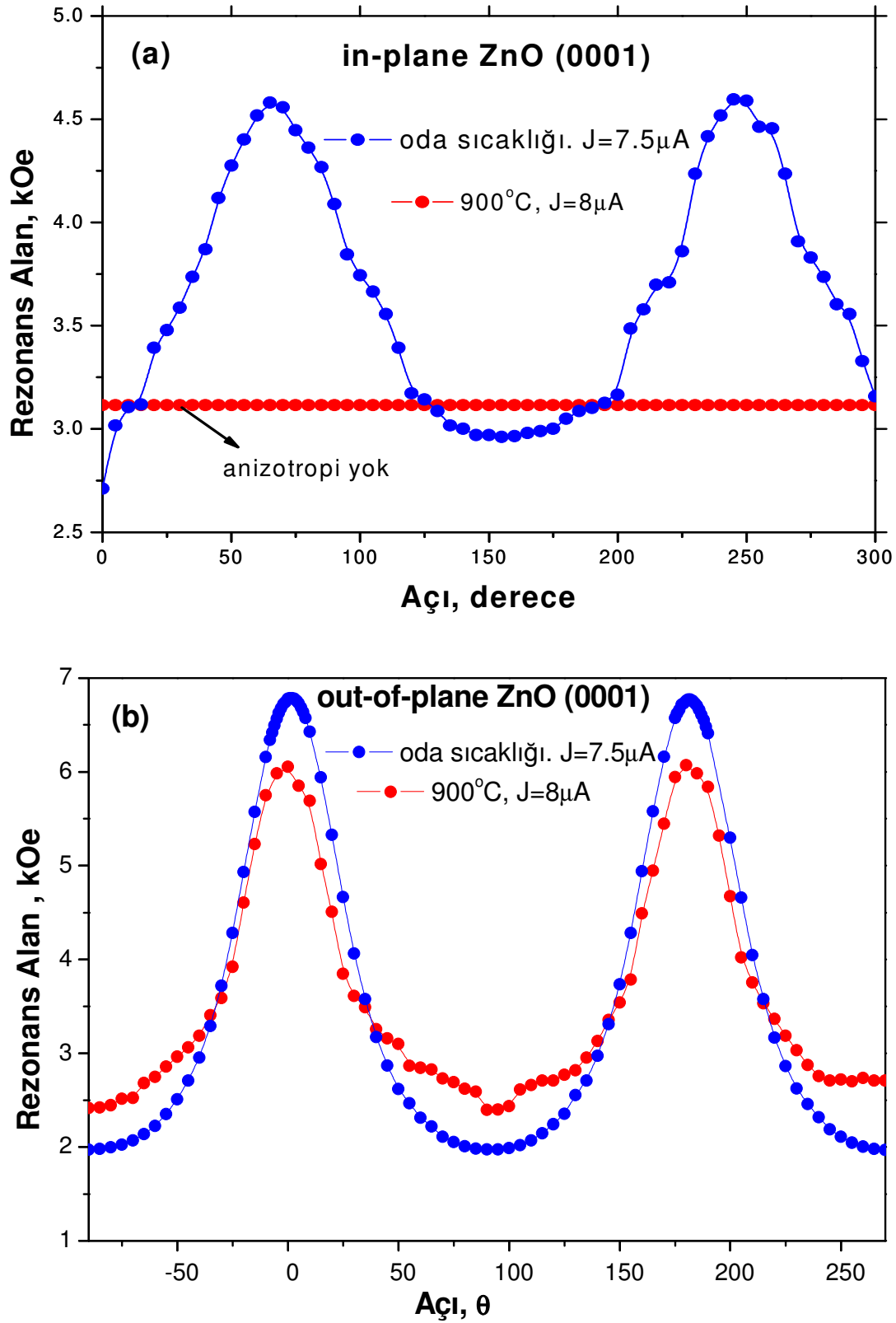
Şekil 5.23. $0.5\text{-}1.5 \times 10^{17}$ iyon/cm² doz aralığında $(11\bar{2}0)$ düzlemlü ZnO:Co örnekleri için (a) in-plane ve (b) out-of-plane ölçümlerinde rezonans alan değerlerinin açisal bağımlılığı ($j=7.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).



Şekil 5.24. $0.5-1.5 \times 10^{17}$ iyon/cm² doz aralığında (0001) düzlemlü ZnO:Co örnekleri için (a) in-plane ve (b) out-of-plane ölçümlerinde rezonans alan değerlerinin açısıl bağımlılığı ($j=7.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).



Şekil 5.25. Farklı sıcaklıklarda 1.5×10^{17} iyon/cm² dozunda kobalt implante edilmiş (11 $\bar{2}$ 0) ZnO örneklerine ait (a) in-plane be (b) out-of-plane rezonans alanlarının açısıl bağımlılığı.



Şekil 5.26. Farklı sıcaklıklarda 1.5×10^{17} iyon/cm² dozunda kobalt implante edilmiş (0001) ZnO örneklerine ait (a) in-plane ve (b) out-of-plane rezonans alanlarının açısal bağımlılığı.

Farklı şartlarda hazırlanmış tüm bu ZnO:Co örnekleri için FMR çalışmaları bu örneklerin oda sıcaklığında ferromanyetik özelliğe sahip olduklarını ve yaklaşık 400 K civarında Curie sıcaklığına sahip oldukları gözlenmiştir. Ayrıca bu örneklerin iki katlı in-plane anizotropiye ve çok güçlü out-of-plane anizotropiye sahip olduklarını göstermiştir. Bazı örneklerde paramanyetik Fe^{3+} kirliliklerinden kaynaklanan zayıf ESR çizgileri gözlenmiştir. Yapılan analizlerden anlaşılmıştır ki, bu ESR çizgilerinin spin-Hamiltonyen parametreleri ZnO yapısında Zn yerine oturan Fe^{3+} iyonu olacağına işaret etmiştir. İmplantasyon süresinde bu paramanyetik kirlilikleri zaman zaman ortaya çıkmıştır ve paramanyetik S tipi iyonlara ait sinyallere ESR tekniği çok hassas olduğundan dolayı bu kirlilikler manyetik rezonans çalışmalarında gözlenmiştir.

İncelediğimiz demir katkılanmış ZnO tek kristal örneklerimizde baskın olarak hem in-plane düzlemde hemde out-of-plane düzlemde iki katlı anizotropi gözlenmektedir. Fakat, oda sıcaklığında implante edilmiş yüksek dozlu (1.0×10^{17} iyon/cm² ve 1.5×10^{17} iyon/cm²) ZnO (0001) örneklerinde ise in-plane düzlemde baskın iki katlı anizotropi gözlenmesinin yanında altı katlı anizotropinin izleri de görülmektedir, bu durum Şekil 5.24a’ da gösterilmiştir. Bölüm 5.2.2’ de verilen, daha önce üzerinde çalışılmış olan Al_2O_3 alt taşı üzerine büyütülmüş olan ve farklı dozlarda kobalt ile implante edilmiş ZnO (0001) örnekleri incelendiğinde in-plane düzlemde altı katlı anizotropi gözlenmişti [Numan Akdoğan, Bulat Rameev, Sümeyra Güler, Osman Öztürk, Bekir Aktaş, Hartmut Zabel, Rustam Khaibullin, and Lenar Tajirov, APPLIED PHYSICS LETTERS 95, 102502 (2009)]. Özellikle 1.0×10^{17} iyon/cm² dozlu örnek de çok daha iyi gözlenmekle birlikte, 1.0×10^{17} iyon/cm² - 1.5×10^{17} iyon/cm² doz aralığında implantasyon yapılan örneklerde bu durum çok daha açık gözlenmişti (Şekil 5.18a). Daha önce yapılmış olan çalışmayı da (Bölüm 5.2.2) referans alarak bu çalışmada incelenen kobalt implante edilmiş ZnO tek kristallerinde 1.0×10^{17} iyon/cm² - 1.5×10^{17} iyon/cm² doz aralığında gözlemlenen ferromanyetizmanın, ZnO kristali içerisinde Zn iyonlarının yerlerine Co iyonları oturması ile yapı içi “intrinsic” ferromanyetizmadan kaynaklandığı söylenebilir. Fakat örnek içerisinde metal kobalt nano parçacıkları da oluşmuş olup, bundan kaynaklanan iki katlı anizotropi altı katlı anizotropiyi bastırmaktadır.

1.5×10^{17} iyon/cm² doza sahip örneklerden sıcak implantasyon yapılan örneklerde oda sıcaklığında implantasyon yapılan örneklere kıyasla daha düşük efektif manyetizasyon gözlenmiştir. Sıcak implantasyon yapılmış (11 $\bar{2}$ 0) ZnO örneğinde out-of-plane düzlemde anizotropi çok düşmektedir (Şekil 5.25b). Buda bize implante edilen kobalt iyonlarının örneğin yüzeyinden ziyade içlerine yerleştiğini düşündürmektedir. Sıcak implantasyon

yapılmış (0001) ZnO örneğinde (11 $\bar{2}$ 0) ZnO örneğine kıyasla daha yüksek manyetik anizotropi gözlenmiş olup (Şekil 5.26b), bu (0001) ZnO örneğinde in-plane anizotropi gözlenmemiştir (Şekil 5.26a).

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarını kısaca özetlersek;

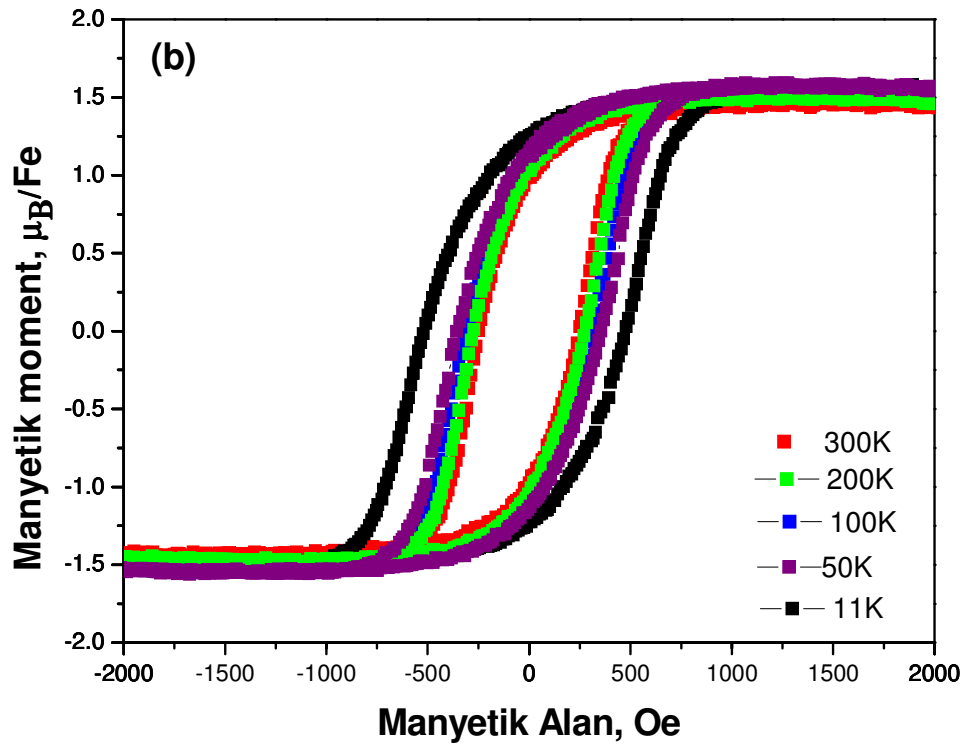
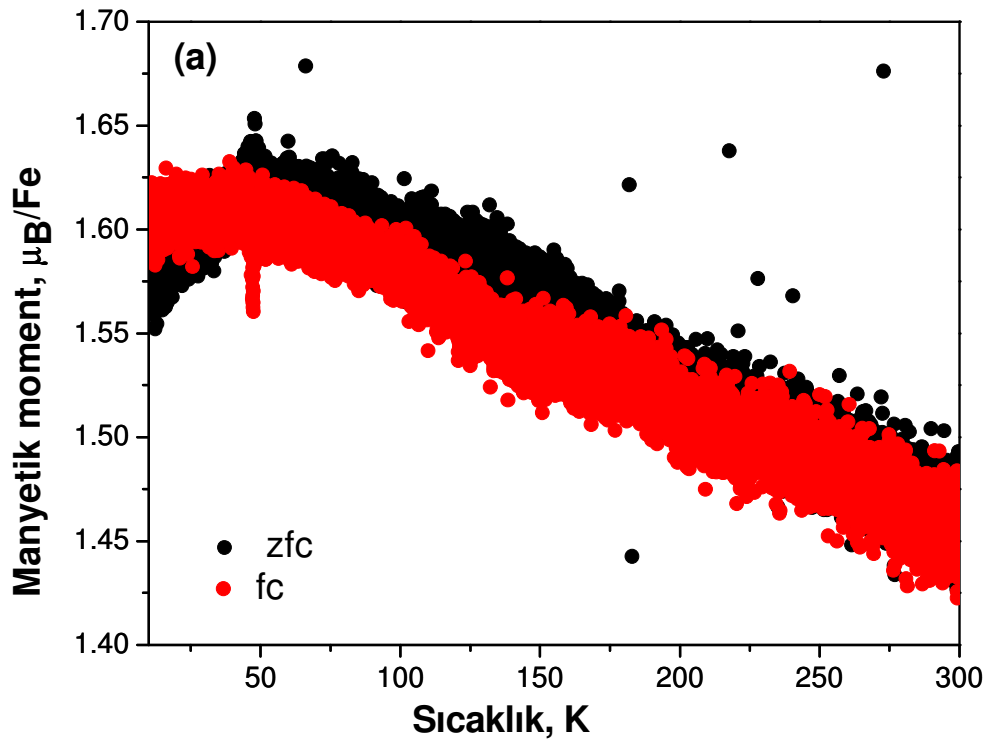
- Kobalt iyonları ile implante edilen ZnO kristali Curie sıcaklığı 400 K in üzerinde ferromanyetik davranış göstermektedir.
- Oda sıcaklığında implante edilen örneklerde implantasyon dozu arttıkça efektif manyetizasyonun da arttığı gözlenmiştir.
- Oda sıcaklığında ve 1.5×10^{17} iyon/cm² dozunda implante edilen ZnO:Co örnekleri oldukça güçlü in-plane anizotropi ve yüksek manyetizasyona sahip özellik göstermiştir. Buda bize bu örneklerdeki oluşumun ZnO kristali içerisine metal kobalt nano-parçacıklarının oluştuğuna işaret etmektedir.
- Sıcak implantasyon yapılmış örnekler ise düşük efektif manyetizasyon göstermiş olup, ZnO tek kristali ile aynı simetriye sahip manyetik anizotropi gözlenmiştir. Bu sonuçlar bize gösteriyor ki ZnO kristali içerisinde Zn iyonlarının yerlerine Co iyonları oturması ile yapı içi “intrinsic” ferromanyetizma gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen bu sonuca göre, gözlenen ferromanyetizmanın kaynağı olarak ZnO kristali içerisinde ki seyreltilmiş Co iyonlarının olduğu söylenebilir.

5.2.4. TiO₂:Fe

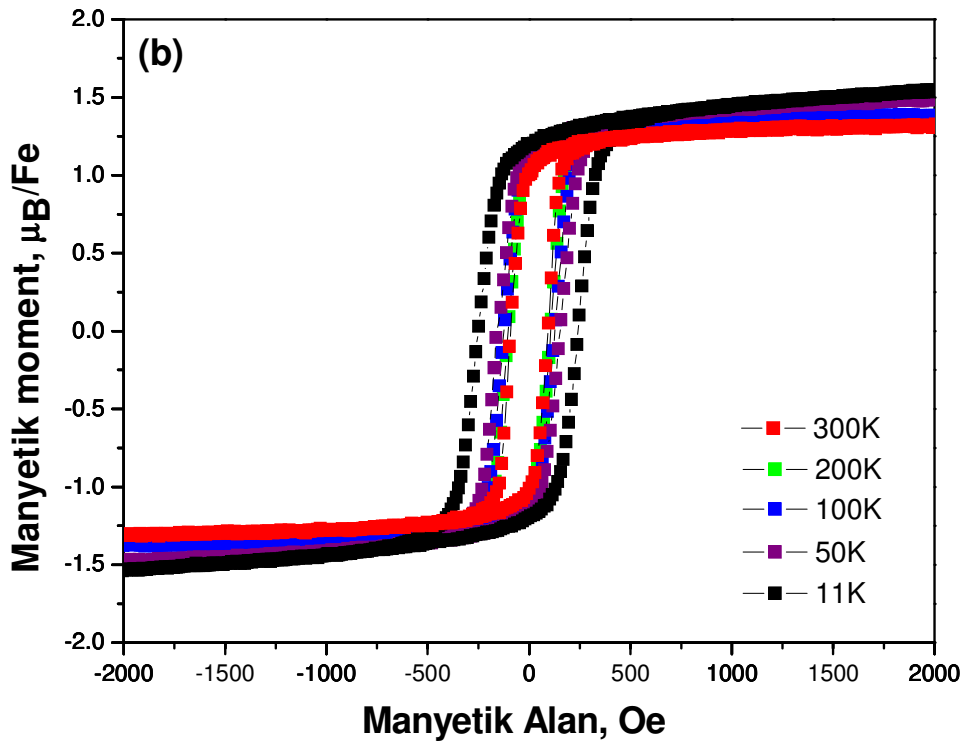
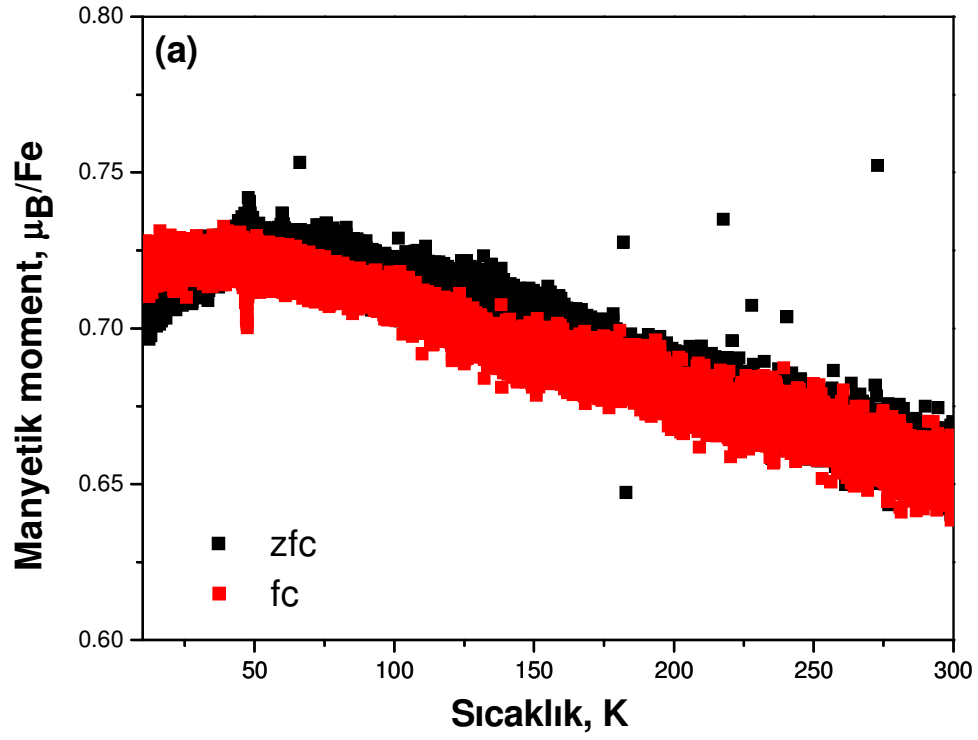
Tek kristal (100) ve (001) TiO₂ rutile alt-taşları 1.50×10^{17} iyon/cm² doz değerine ve 8 μ A/cm² akım yoğunluğuna sahip 40 keV Fe⁺ iyonları ile ILU-3 hızlandırıcıda implantasyon yöntemi kullanılarak 300° K’ de (oda sıcaklığında) implante edilmişlerdir. Bu bölümde incelenen örneklere implantasyondan sonra herhangi bir tavlama yapılmamıştır. Daha önce çalışması yapılan ve Bölü 5.1.1’ de anlatılan örnekler ise yine aynı şartlarda hazırlanmış fakat implantasyon sonrasında örnekler 1 saat süre ile atmosfer ortamında tavllanmışlardı. Demir implante edilmiş bu TiO₂ tek kristal örneklerinin manyetik özellikleri VSM ve FMR tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Demir iyonları ile implante edilen (100) ve (001) TiO₂ tek kristallerinin VSM sisteminde yapılan 11 K ile 300 K aralığında yapılan ölçümleri Şekil 5.27 & 5.28’de gösterilmektedir. Bu ölçümlerde standart ZFC (zero field cooling, sıfır alanda soğutma) ve FC (field cooling,

alandaki soğutma) yöntemi uygulanmıştır. Örnekler önce sıfır alan altında 11 K' e kadar soğutulup sonra manyetik alan uygulanarak mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi ölçülmüş, hemen sonrasında da aynı manyetik alan altında soğutularak tekrar sıcaklıkla mıknatıslanma değişimi ölçülmüştür (Şekil 5.27a & 5.28a). Ayrıca bu örneklerin manyetik parametrelerini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda histeri eğrileri ölçülmüştür. Şekil 5.27b & 5.28b' de ise bu her iki düzlemli örnekler için histeri eğrileri sunulmaktadır. 11 K ile 300 K aralığında farklı sıcaklıklarda histeri eğrileri ölçülerek, bu örnekler için histerik davranışların sıcaklıkla nasıl değiştiği incelenmiştir.



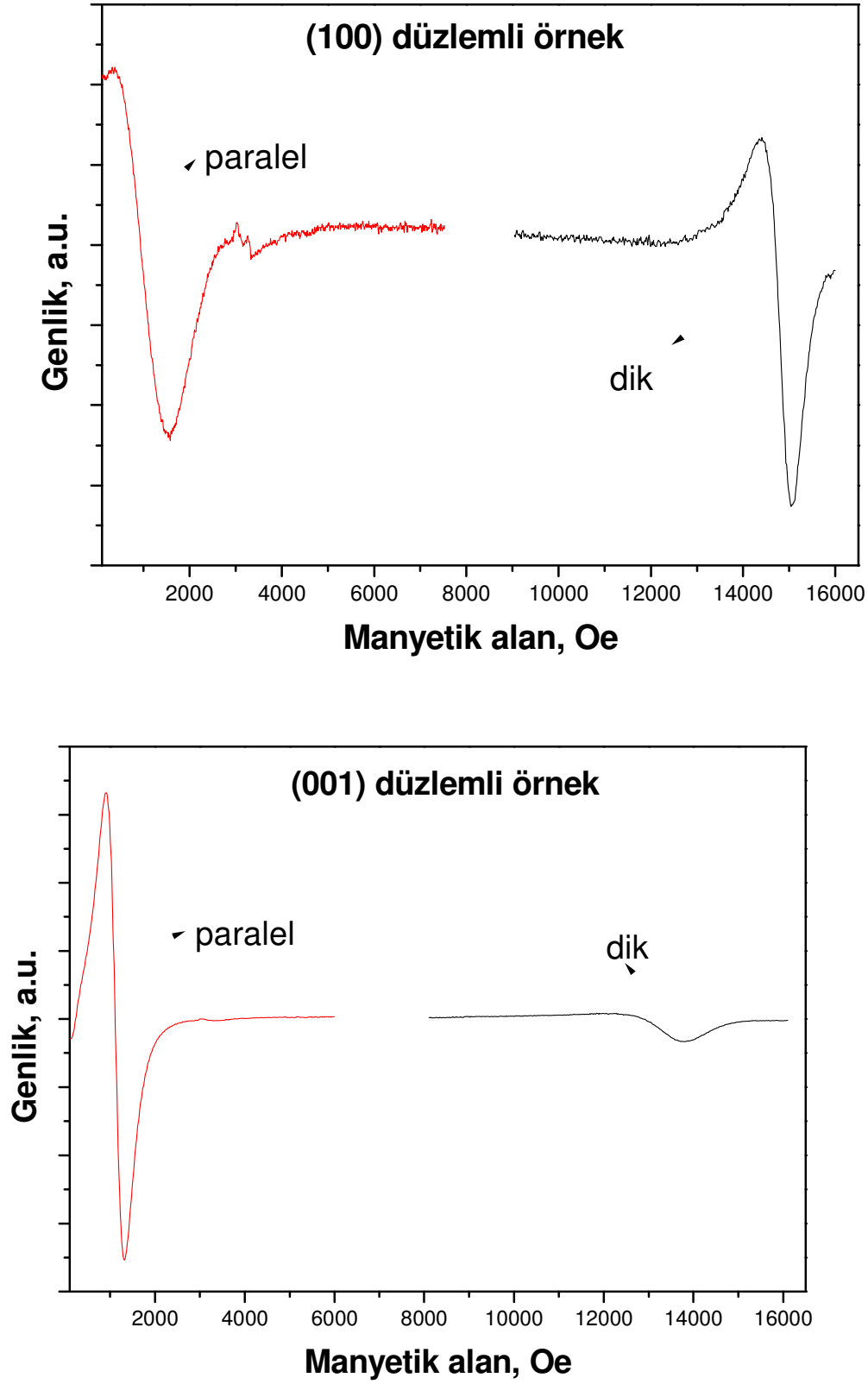
Şekil 5.27. Fe implante edilmiş (100) TiO_2 örneğine ait (a) sıfır alan altında (ZFC) soğutma ve belli alan altında (FC) soğutma yapılarak elde edilen sıcaklık-manyetizasyon eğrisi. (b) 11 K-300 K aralığında farklı sıcaklıklarda alınmış histeri eğrileri.



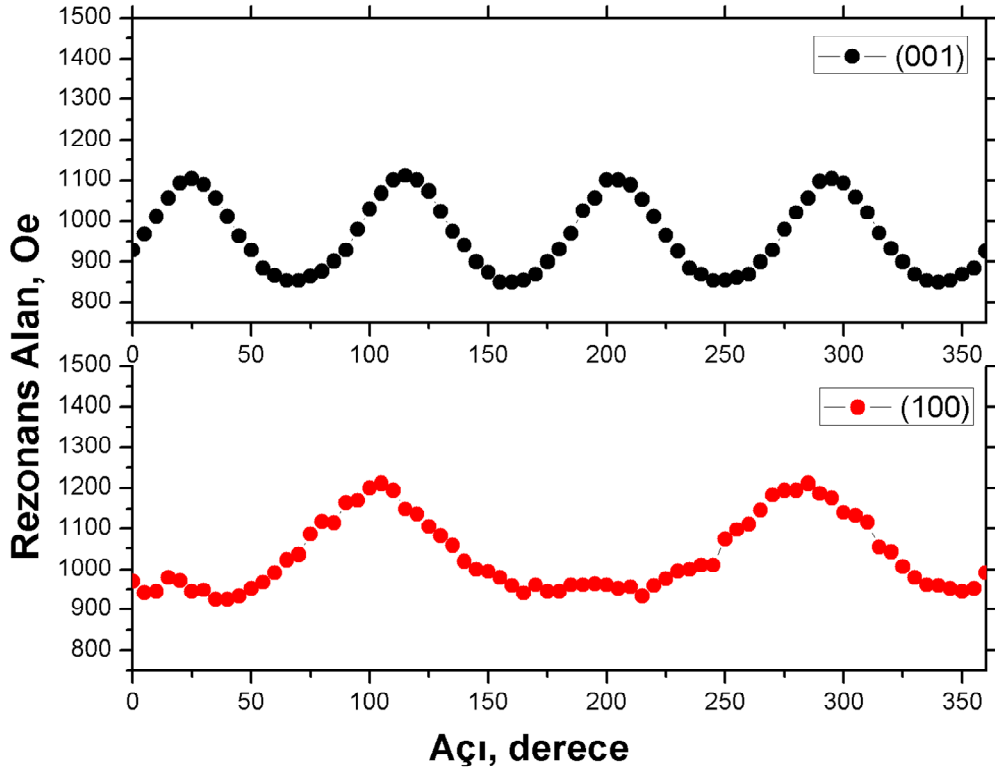
Şekil 5.28. Fe implante edilmiş (001) TiO_2 örneğine ait (a) sıfır alan altında (ZFC) soğutma ve belli alan altında (FC) soğutma yapılarak elde edilen sıcaklık-manyetizasyon eğrisi. (b) 11 K-300 K aralığında farklı sıcaklıklarda alınmış histeri eğrileri.

Tavlanma işlemi yapılmamış olan bu örneklerin FMR ölçümleri statik manyetik alanın örneğin “in-plane” geometride ve “out of-plane” geometride döndürülmesi ile elde edildi. Her iki (001) ve (100) demir katkılı TiO_2 rutile tek kristalinde çoklu ESR çizgileri ve bu yüksek anizotropiye sahip çizgilerin rezonans alan değerleri 0-16 kG aralığında değiştiği gözlenmiştir.

Fe implante edilmiş (100) ve (001) TiO_2 rutile tek kristaline ait FMR spektrumları dik ve paralel pozisyonlar için Şekil 5.29a & 5.29b’ de gösterilmektedir. Bu örneklerle ait FMR ölçümlerinde DC alanı ince film düzleminde döndürülerek (in-plane geometri) ve ince film düzlemine dik bir düzlemde döndürülerek (out-of plane geometri) elde edilen rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılıkları ise Şekil 5.30’ da gösterilmektedir.

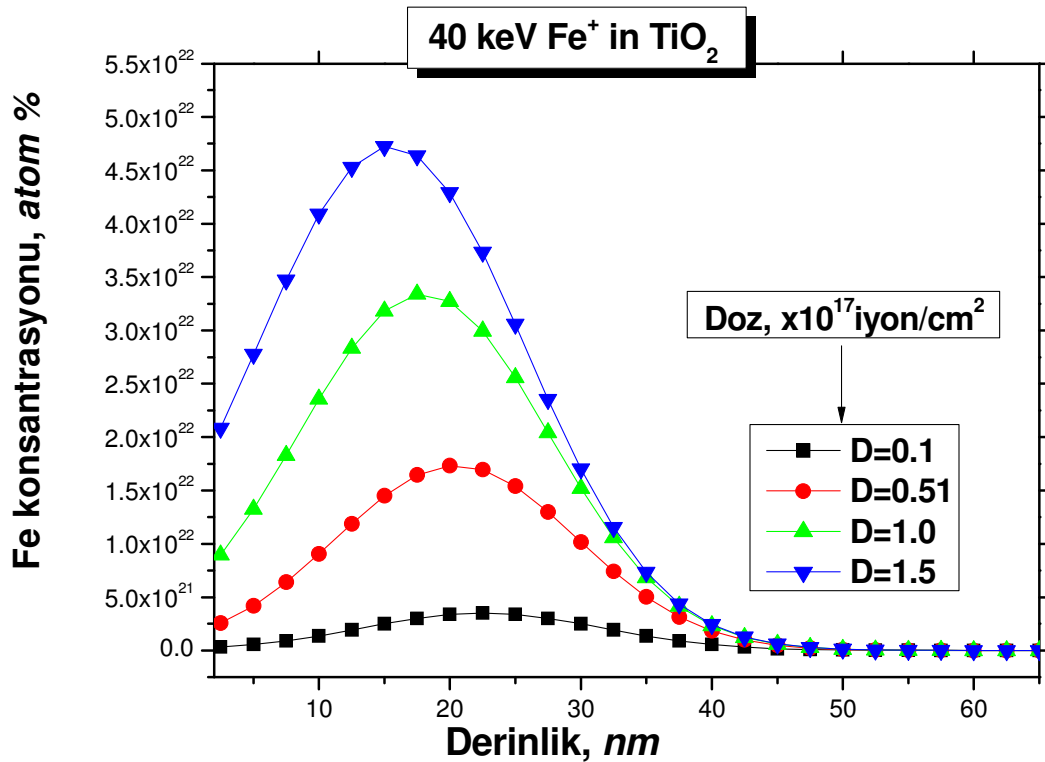


Şekil 5.29. (a) yüzey normalı (100) ve (b) yüzey normalı (001) olan Fe implante edilmiş TiO_2 tek kristaline ait paralel ve dik pozisyonlarına ait FMR spektrumları.



Şekil 5.30. Fe implante edilmiş (100) ve (001) TiO_2 tek kristaline ait (a) in-plane geometri rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı. (b) out-of-plane geometri rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı.

Enerji dispersive X-ray (EDX) spektroskopisi Fe/Ti oranının implantasyon dozu ile arttığını göstermektedir. Yüksek implantasyon dozlarında Fe içeriği Ti içeriği ile kıyaslanacak düzeyde olmaktadır. Bu durumu gösterebilmek için TiO_2 için modifiye edilen SRIM-2006 kodu yardımı ile iyon yayıcı radyasyonun teorik modellemesi üretilip, Şekil 5.31’ de gösterilmektedir. Yapılan bu modellemede 1.50×10^{17} iyon/ cm^2 yüksek implantasyon dozlarında Fe rastgele konsantrasyonunun pik konsantrasyonu ile artarak ve %45’ e ulaştığı gözlenmektedir. Bu hesaplar ayrıca 20 nm’ lik derinlikte implante edilen demir konsantrasyonunda pik göstermektedir.



Şekil 5.31. Farklı implantasyon dozlarında Fe ile implante edilen TiO_2 tek kristallerinde demir konsantrasyonunun derinlik ilişkisi.

Demir iyonları ile oda sıcaklığında implante edilen ve daha sonra herhangi bir tavlama prosedürüne tabi tutulmayan TiO_2 filmleri oda sıcaklığında ferromanyetik özellik göstermiştir. İn-plane geometride (001) TiO_2 kristali dört katlı anizotropi gösterirken, (100) TiO_2 kristalinde iki katlı anizotropi gözlenmiştir. Out-of-palen geometride ise her iki örnekte de yüksek anizotropi gözlenmiş ve yaklaşık doyum mıknatıslanması $850\text{-}900 \text{ emu/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Yüksek dozda demir iyonları ile implante edilen TiO_2 tek kristalinde gözlemlenen ferromanyetizmanın faz bileşenleri ortaya çıkarmak amacıyla mössbauer ölçümleri yapılmıştır. Bu mössbauer ölçümleri kristal yönelimine göre önemli bir değişiklik

göstermemiştir. Ayrıca ölçüm sonuçlarına göre kristal iki tane demir fazına sahiptir; metalik α -Fe (~%70) ve iki paramanyetik Fe^{3+} ve Fe^{2+} fazı [86]. İncelene örneklerde gözlemlenen ferromanyetizmanın kaynağı Fe nano parçacıkları olup, seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlikten kaynaklanabilecek ferromanyetik bir davranışa rastlanılmamıştır.

Aynı şartlarda hazırlanmış fakat tavlama işlemi yapılmış örnek grubumuzda ise oda sıcaklığında ferromanyetik davranış gözlenmemiş, oda sıcaklığında Fe^{3+} iyonlarından kaynaklı paramanyetik davranış gözlenmiştir.

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarını kısaca özetlersek;

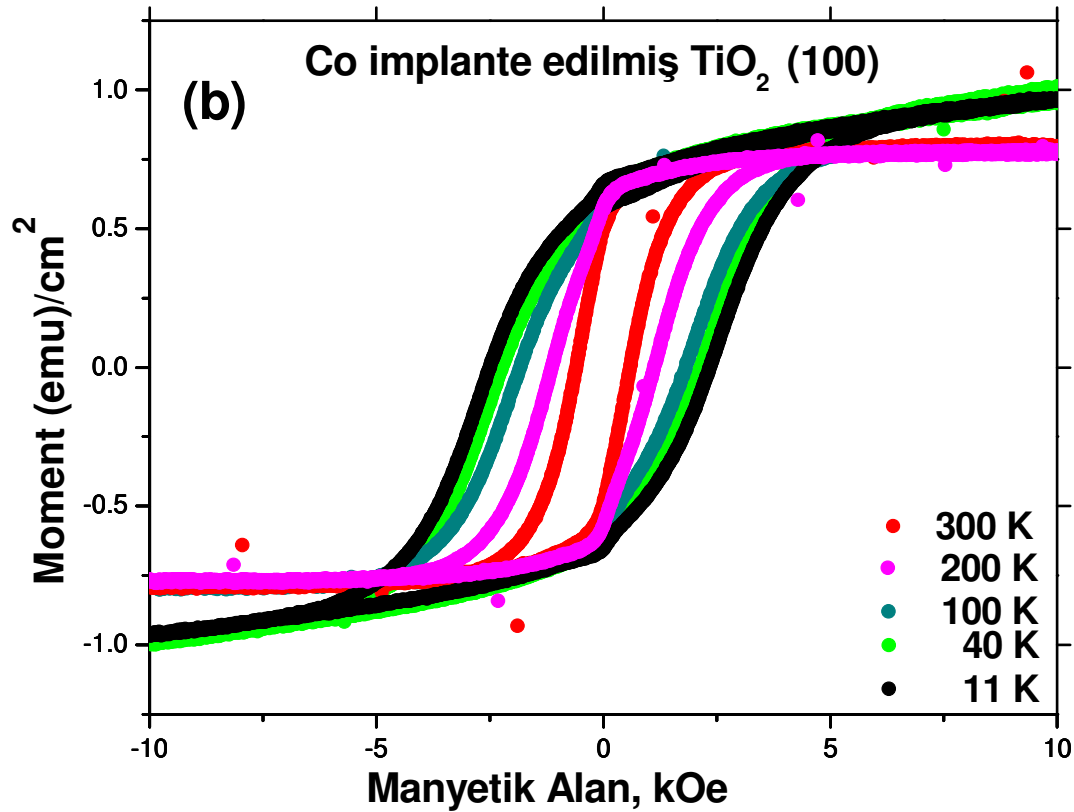
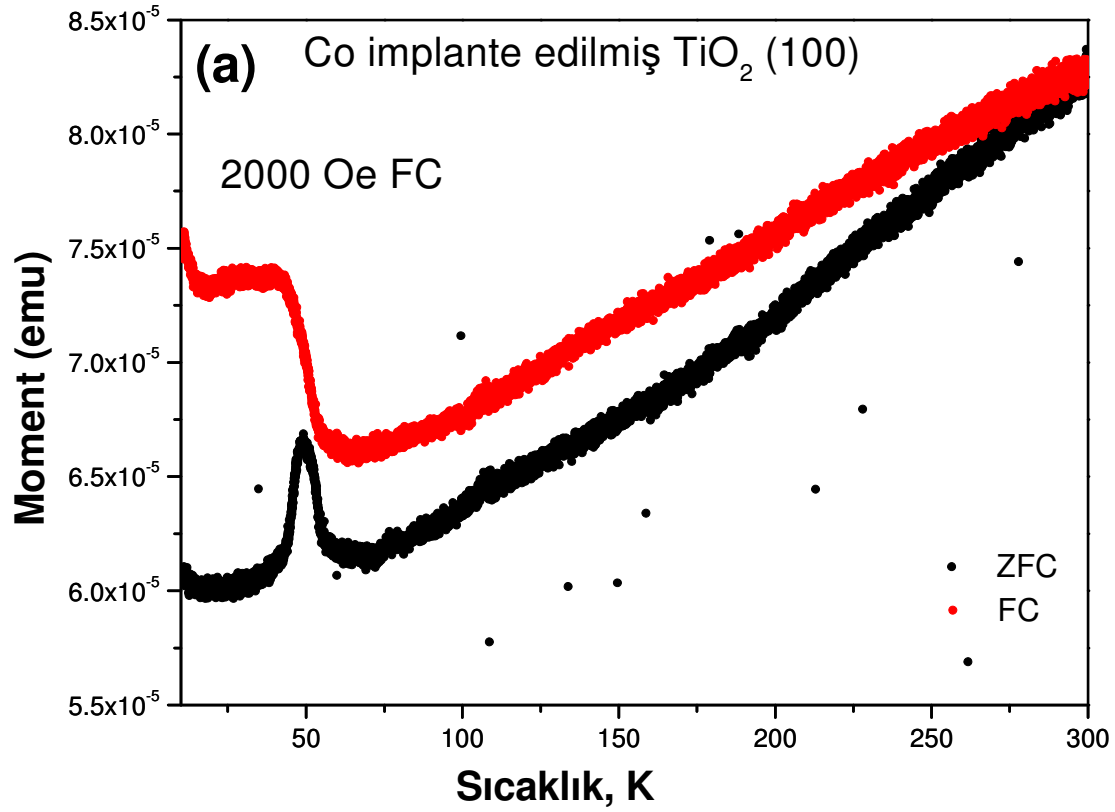
- 1.50×10^{17} iyon/cm² dozda demir iyonları ile implante edilen (100) ve (001) TiO_2 tek kristal örnekleri oda sıcaklığında ferromanyetik davranış göstermiştir. Bu örneklerin Curie sıcaklıkları oda sıcaklığının üzerindedir.
- Kristal iki tane demir fazına sahiptir; metalik α -Fe (~%70) ve iki paramanyetik Fe^{3+} ve Fe^{2+} fazı.
- Örneklerde ki ferromanyetizmanın kaynağı demir nano parçacıklarıdır.
- Bu şartlarda hazırlanan $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ kristallerinde seyreltik manyetik yarı iletken özelliği gözlemlenememiştir.

5.2.5. $\text{TiO}_2:\text{Co}$

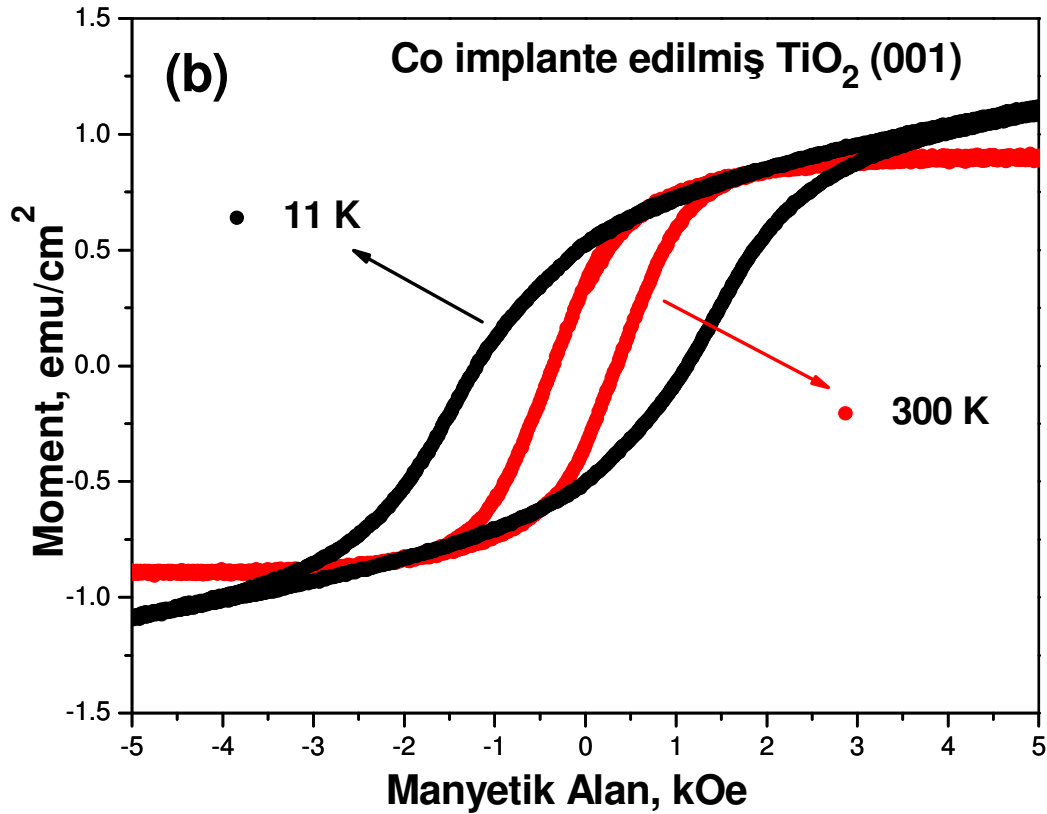
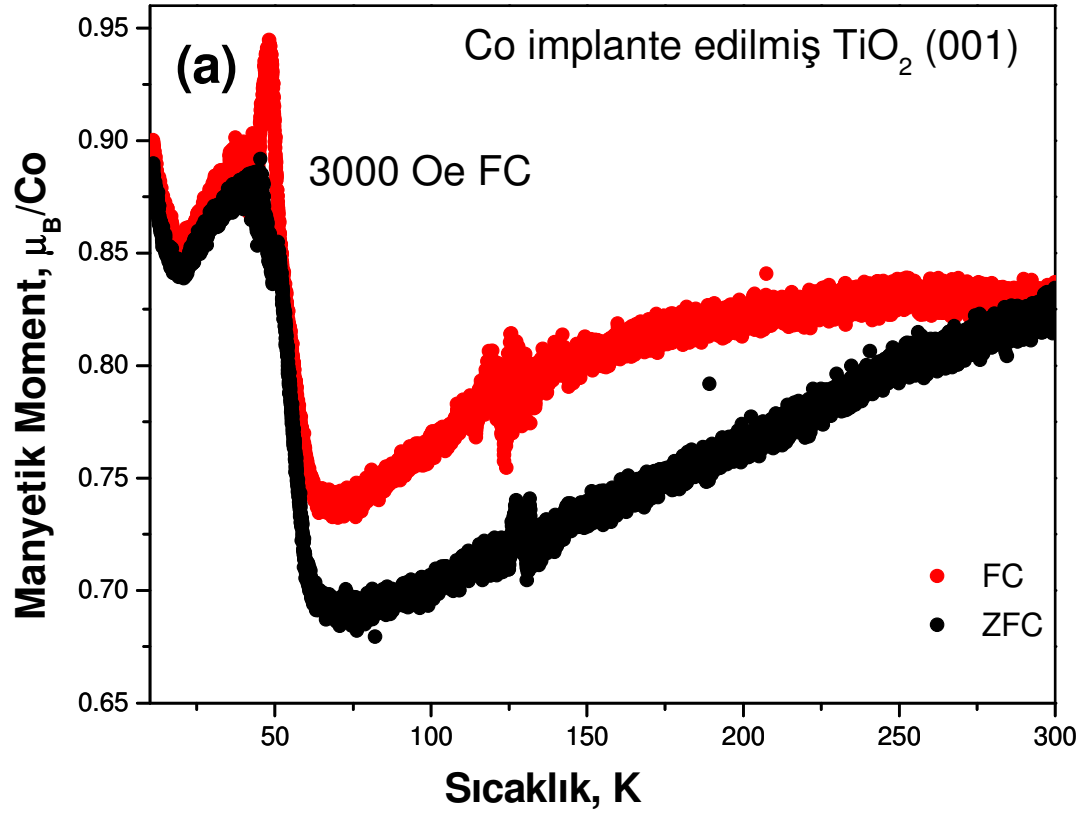
Tek kristal (100) ve (001) TiO_2 rutile tek kristali 1.50×10^{17} iyon/cm² doz değerine ve 8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğuna sahip 40 keV Co^+ iyonları ile ILU-3 hızlandırıcıda iyon implantasyon yöntemi kullanılarak implante edilmişlerdir. Bu çalışmada TiO_2 kristali içerisinde Co iyonlarının homojen bir dağılımını sağlayabilmek için örnekler implantasyon esnasında 900° K sıcaklığında tutulmuştur (sıcak implantasyon). Bu implante edilmiş örneklerle herhangi bir tavlama prosedürü uygulanmamıştır. Kobalt implante edilmiş (100) ve (001) TiO_2 rutile örneklerinin manyetik özelliklerinin incelenmesi amacıyla VSM ve FMR ölçümleri yapılmıştır.

Kobalt iyonları ile implante edilen (100) ve (001) TiO_2 tek kristallerinin VSM ölçümleri Quantum Design PPMS (9T) sistemi kullanılarak yapılmıştır. 11 K ile 300 K aralığında yapılan ölçümleri Şekil 5.32 & 5.33’de gösterilmektedir. Bu ölçümlerde standart ZFC (zero field cooling, sıfır alanda soğutma) ve FC (field cooling, alanda soğutma) yöntemi uygulanmıştır. Örnekler önce sıfır alan altında 11 K’ e kadar soğutulup sonra manyetik alan

uygulanarak mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi ölçülmüş, hemen sonrasında da aynı manyetik alan altında soğutularak tekrar sıcaklıkla mıknatıslanma değişimi ölçülmüştür (Şekil 5.32a & 5.33a). (100) TiO_2 tek kristal için 2000 Oe alan uygulanarak alan altında soğutma yapılırken, (001) TiO_2 tek kristal örneği için ise 5000 Oe alan uygulanılmıştır. Bu örneklerin uygulanan manyetik alan ile mıknatıslanmalarının nasıl değiştiğini incelemek amacıyla histeri eğrileri ölçülmüştür. Şekil 5.32b & 5.33b' de ise bu her iki düzlemeli örnekler için histeri eğrileri sunulmaktadır. 11 K ile 300 K aralığında farklı sıcaklıklarda histeri eğrileri ölçülerek, bu örnekler için histerik davranışların sıcaklıkla nasıl değiştiği incelenmiştir.



Şekil 5.32. Co implante edilmiş (100) TiO_2 örneğine ait (a) sıfır alan altında (ZFC) soğutma ve belli alan altında (FC) soğutma yapılarak elde edilen sıcaklık-manyetizasyon eğrisi. (b) 11 K-300 K aralığında farklı sıcaklıklarda alınmış histeri eğrileri.

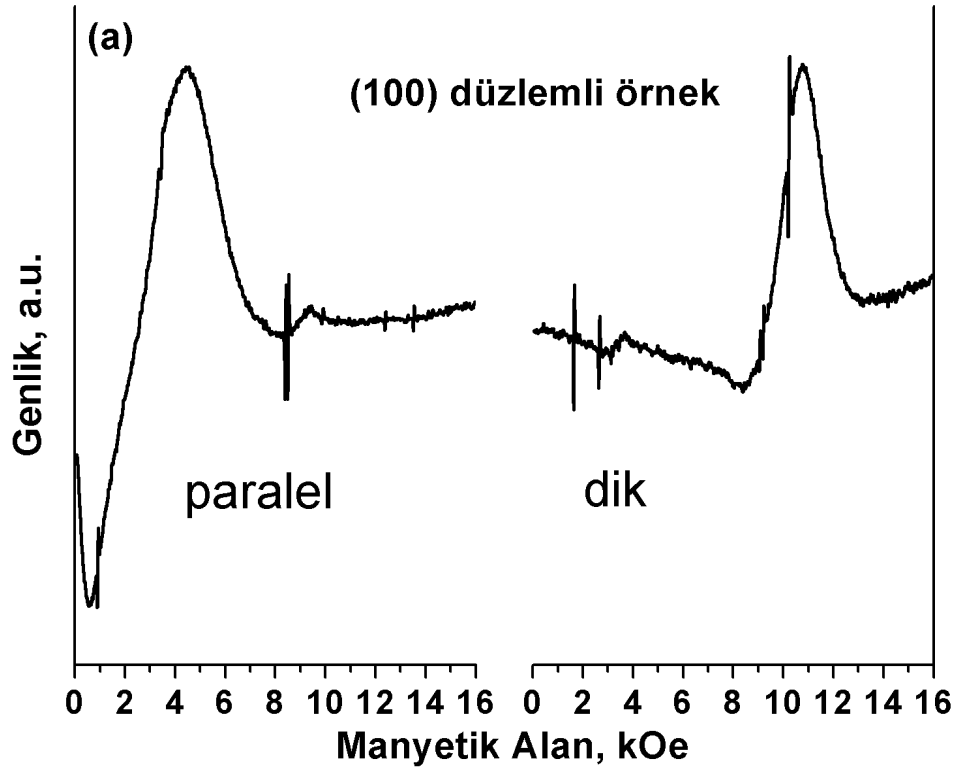


Şekil 5.33. Co implante edilmiş (001) TiO_2 örneğine ait (a) sıfır alan altında (ZFC) soğutma ve belli alan altında (FC) soğutma yapılarak elde edilen sıcaklık-manyetizasyon eğrisi. (b) 11 K ve 300 K sıcaklıklarında alınmış histeri eğrileri.

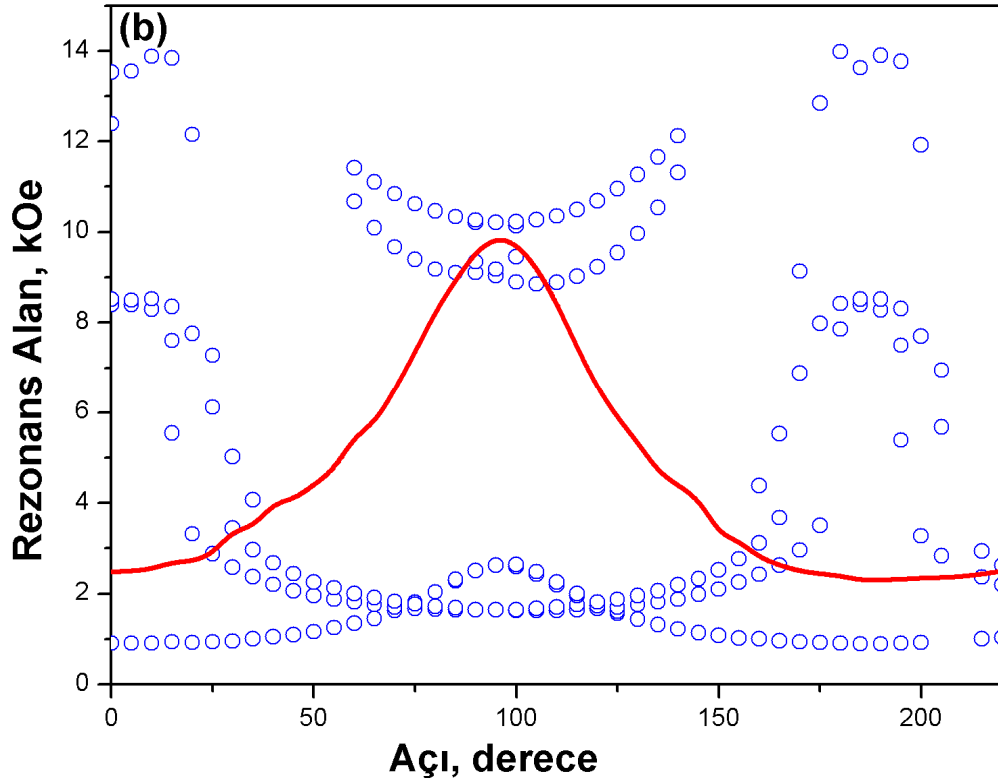
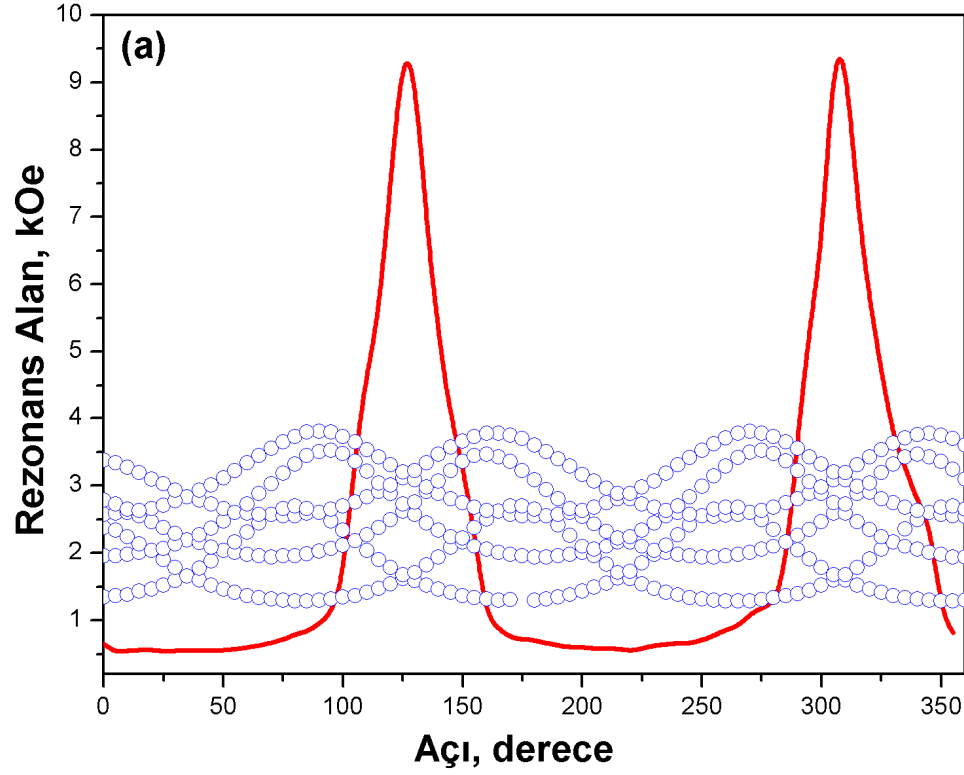
VSM çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre Co implante edilmiş TiO_2 tek kristalleri oda sıcaklığında da ferromanyetik özellik göstermektedir. Buradan anlaşılacağı gibi incelenen örneklerde Curie sıcaklığı oda sıcaklığının üzerinde olan bir manyetik faz bulunmaktadır. Ayrıca, VSM sisteminde yapılan sıfır alan altında ve alan altında yapılan sıcaklık mıknatıslanma ölçümleri örneklerde birçok manyetik fazların bulunduğuna işaret etmektedir: i) ok düşük sıcaklıklarda belirgin olan paramanyetik faz ii) 45 K civarında manyetik faz geçişi gösteren bir ferromanyetik faz (“bloke” - donan spin-cam), iii) 50K ile oda sıcaklığı arasında ikili DMS + kobalt nano parçacıklar fazı.

Kobalt implante edilmiş (100) ve (001) TiO_2 rutile örneklerinin manyetik özelliklerinin incelenmesi amacıyla daha sonra FMR alışması yapılmıştır. FMR lmleri statik manyetik alanın örneğin “in-plane” geometride ve “out of-plane” geometride döndürülmesi ile elde edildi. Her iki (001) ve (100) kobalt katkılı TiO_2 rutile tek kristalinde FMR çizgilerinin rezonans alan değerleri 0-16kG aralığında değişen yüksek anizotropik özellik gösterdiği gözlenmiştir.

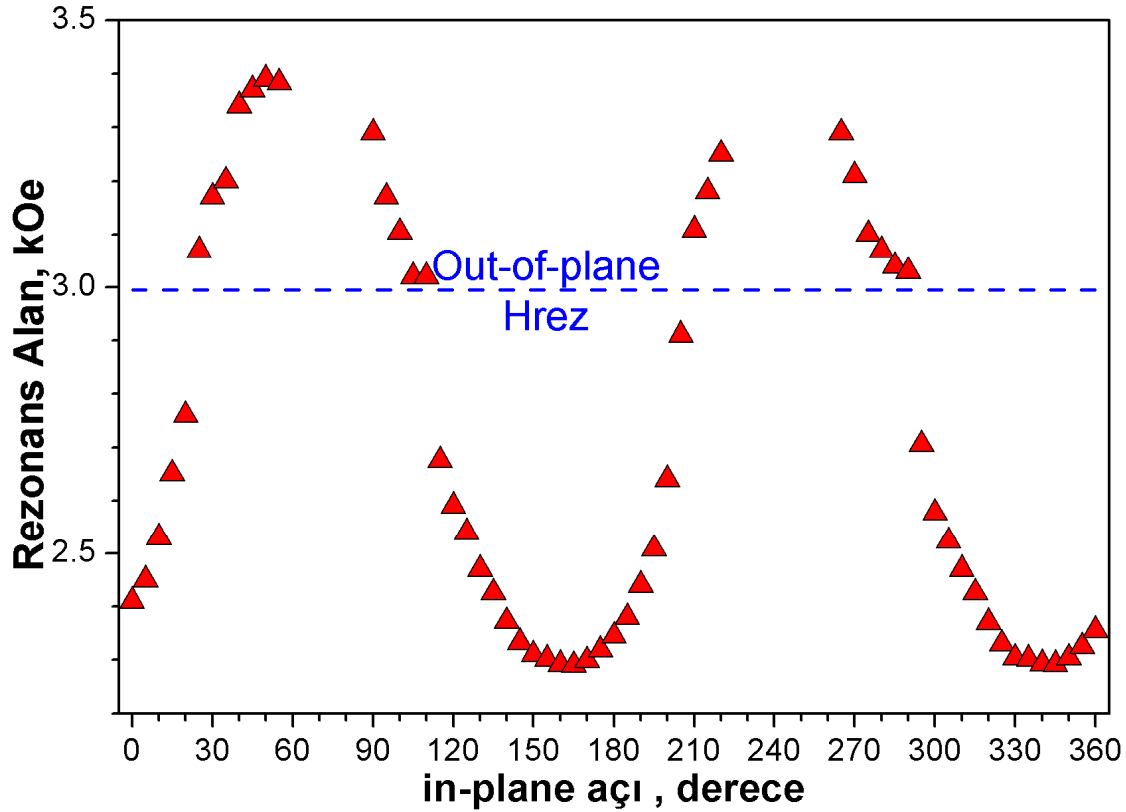
Co implante edilmiş (100) ve (001) TiO_2 rutile tek kristaline ait FMR spektrumları dik ve paralel pozisyonlar için şekil 5.34a & 5.34b de sırasıyla gösterilmektedir. Bu rneklerle ait FMR lmlerinde DC alanın in-plane geometri düzleminde döndürülerek ve DC alanın out-of plane geometri düzleminde döndürülerek elde edilen rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılıkları ise her iki düzlem için şekil 5.35 & 5.36’ da gösterilmektedir.



Şekil 5.34. Co^+ implante edilmiş (a) (100) ve (b) (001) düzlemlı TiO_2 tek kristallerine ait paralel ve dik pozisyonlarına ait FMR spektrumları.



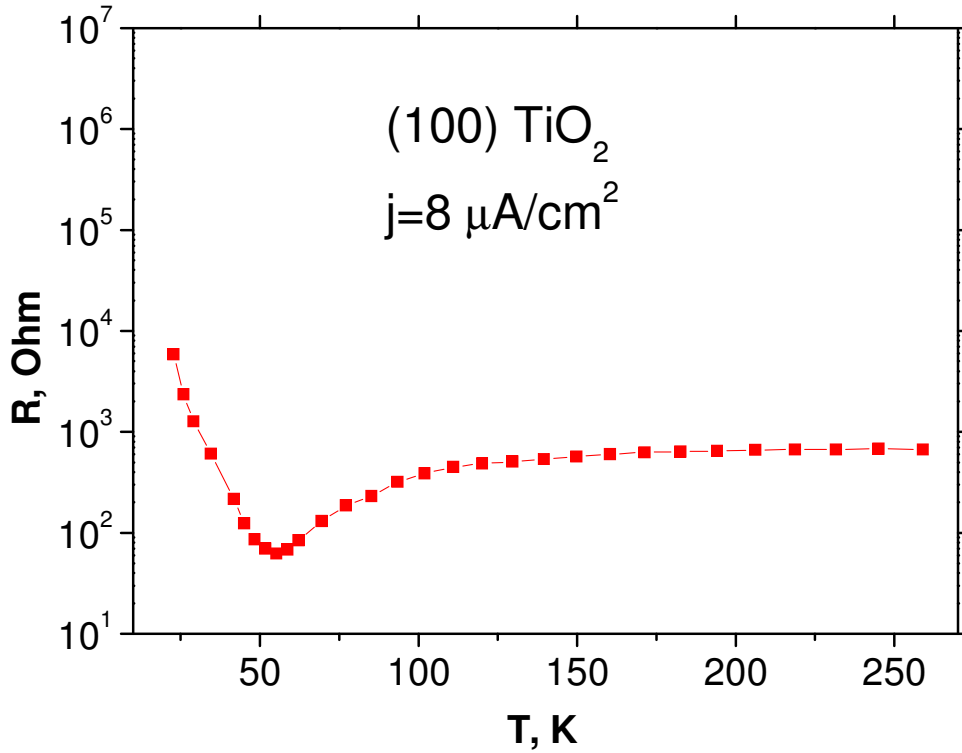
Şekil 5.35. Co⁺ implante edilmiş TiO₂ (100) tek kristaline ait (a) in-plane düzlemde ve (b) out-of-plane düzlemde alınmış FMR rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı. Kırmızı çizgiler Co ferromanyetik sinyalinden, mavi halkalar ise TiO₂ içinde kirlilik olarak bulunan Fe³⁺ ESR çizgilerinin rezonans değerlerini göstermektedir.



Şekil 5.36. Co⁺ implante edilmiş TiO₂ (001) tek kristaline ait in-plane düzlemde alınmış FMR rezonans alan değerlerinin açısal bağımlılığı.

Kobalt implante edilmiş TiO₂ tek kristal örneklerinin oda sıcaklığında yapılmış FMR çalışmalarında ferromanyetik kobalt sinyalinin yanı sıra ESR çizgileri de gözlenmiştir. Bu ESR çizgilerinin demir iyonlarına ait olduğu, daha önce çalışması yapılmış olan Fe implante edilmiş TiO₂ tek kristaline ait sonuçlar referans alınarak karar verilmiştir [S. Güler, H. Bayrakdar, B. Rameev, R.I. Khaibullin, and B. Aktas, phys. stat. sol.(a), 203, No. 7, 1533–1538 (2006)]. Bu ESR çizgileri (100) düzlemlili TiO₂ örneğinde açıkça gözlenmekte iken (001) düzlemlili örnekte gözlenememektedir. Kobalt implante edilmiş TiO₂ örnekleri için FMR ölçümleri düşük sıcaklıkta da yapılmış ve oldukça ilginç sonuçlar elde edilmiştir. İncelenen örneklerde kobalta ait FMR sinyali 60° K sıcaklığının üzerinde gözlenmiştir. Yapılan bu düşük sıcaklık FMR ölçümlerinde 25-50 K aralığında faz geçişi gözlenmiştir. Bu düşük sıcaklık çalışmasında faz geçiş sıcaklığını tam olarak belirleyemem nedenimiz bu sıcaklık aralığında rezonatörün “tune” edilememesidir. VSM sonuçlarından elde edilen verilerde FMR çalışmaları sonucu elde edilen bu sonuçları desteklemektedirler. Düşük sıcaklıklarda lokalize yük yoğunlukları yüzünden örnek impedansının yükselmesi bu gözlenen efektte neden olmaktadır. Şekil 5.37’ de (100) örneğine ait birim alandaki direncin sıcaklıkla değişimini gösterilmektedir. Yaklaşık 50 K altında sıcaklık azaldıkça örnek direnci hızlı bir şekilde

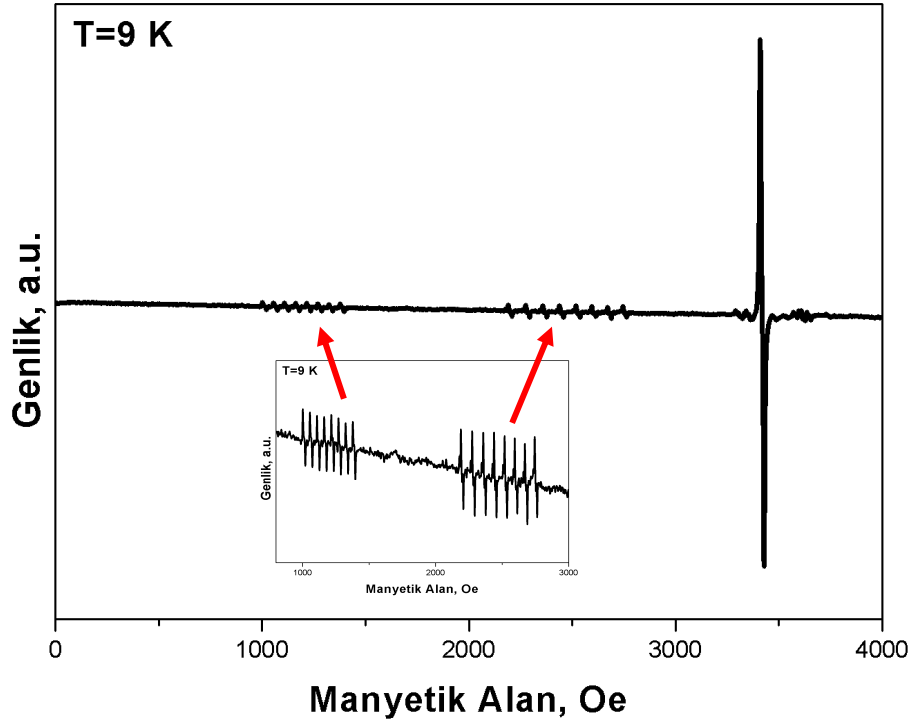
artmaktadır. Bu deneysel sonuçta bizim VSM ve FMR ölçümlerinden elde ettiğimiz sonuçları desteklemektedir.



Şekil 5.37. Co implante edilmiş (100) TiO₂ örneğine ait birim alandaki direnç sıcaklık bağımlılığı.

Düşük sıcaklık FMR ölçümlerinde gözlenen başka bir ilginç gözlemde, 22° K altında, çekirdek spini $I=7/2$ olan kobalttan kaynaklanan aşırı ince yarılma ESR çizgilerine sahip paramanyetik Co²⁺ merkezleri gözlenmesidir (Şekil 5.38). 50 K sıcaklığına doğru DMSs (seyretilik manyetik yarı iletken) fazı hacimsel ferromanyetik faza dönüşüyor. Ancak sistem homojen olmadığından dolayı FMR sinyali kaybolmaktadır (block ferromagnetism). 50 K altında elektronlar lokalize olduğundan DMSs fazında (ve ya dışında kalan) koparak paramanyetik Co²⁺ merkezleri ESR’ de görünüyor. Yapılan analizler göstermektedir ki, TiO₂ yapısı içerisindeki Ti⁴⁺ yerlerine Co²⁺ iyonlarının oturması ile oluşan bir ferromanyetik faz mevcuttur. Bu fazda Co²⁺ iyonların iki valanslı olmasından kaynaklanan yük dengesizliği de oksijen boşluklar (vacancy) ile giderilmektedir. Bu oksijen boşluklarının oluşması TiO₂ yapısının hasar görmesine neden olan iyon implantasyonunun bir efektidir. Dolayısıyla bizim bu çalışmamız ferromanyetik özellik gösteren Co implante edilmiş TiO₂ yapısı içerisinde oksijen boşluklarının oluşmasının kaçınılmaz bir sonuç olduğunu doğrulamaktadır. Yapılan tüm bu ölçüm ve analizler sonucunda söyleyebiliriz ki, sıcak implantasyon yapılmış olan TiO₂:Co örneklerinin sahip olduğu ferromanyetizmanın kaynağı “intrinsic” yani seyreltilmiş

Co^{2+} iyonlarının değiş-tokuş etkileşmesiyle meydana gelen ferromanyetik faz vardır. Ancak bu implante edilen örneklerde oda sıcaklığında gözlemlenen ferromanyetizmanın kaynağı ayrıca kobalt nano parçacıklarıdır. Bu istenmeyen Co nano parçacıkların oluşması spintronik uygulamalar açısından bir engel oluşturmaktadır. Anlaşılıyor ki, sıcak implantasyon yönteminin seyreltik manyetik yarıiletken malzeme yapımı için çok önemli potansiyeli bulunmaktadır. Bu nedenle de bu konudaki çalışmalara devam edilmelidir.



şekil 5.38. Co implante edilmiş TiO_2 örneğine ait 9 K sıcaklığında Co^{2+} paramanyetik merkezine ait ESR çizgileri.

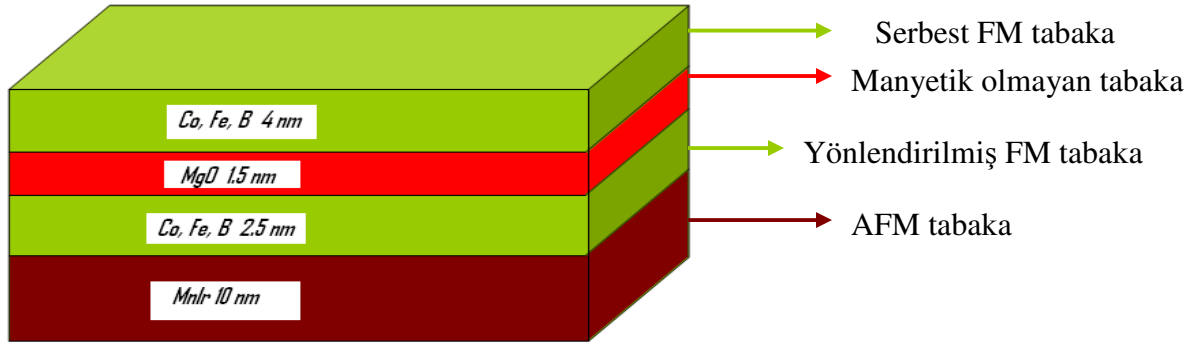
Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarını kısaca özetlersek;

- 1.50×10^{17} iyon/ cm^2 dozunda Co^+ iyonları ile 900° K sıcaklığında implante edilen (sıcak implantasyon) (100) ve (001) TiO_2 rutile tek kristal örnekleri yüksek Curie sıcaklığına sahip olup, oda sıcaklığında ferromanyetik davranış göstermişlerdir.
- VSM sisteminde yapılan ZFC ve FC sıcaklık mıknatıslanma ölçümleri örneklerde birçok manyetik fazların bulunduğuna işaret etmektedir: i) ok düşük sıcaklıklarda belirgin olan paramanyetik faz ii) 45 K civarında manyetik faz geçişi gösteren bir ferromanyetik faz (“bloke” - donan spin-cam), iii) 50K ile oda sıcaklığı arasında ikili DMS + kobalt nano parçacıklar fazı.

- FMR çalışmalarında ferromanyetik kobalt sinyalinin yanı sıra paramanyetik demir iyonlarına ait ESR çizgileri de gözlenmiştir.
- Yapılan düşük sıcaklık FMR çalışmalarında, örneklerde kobalta ait FMR sinyali 45° K sıcaklığının üzerinde gözlenmiştir.
- Yapılan bu düşük sıcaklık FMR ölçümlerinde 25-50 K aralığında faz geçişi gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda lokalize yük yoğunlukları yüzünden örnek impedansının yükselmesi bu gözlenen efekte neden olmaktadır.
- 22° K altında, çekirdek spini $I=7/2$ olan kobalttan kaynaklanan aşırı ince yarıma ESR çizgilerine sahip paramanyetik Co^{2+} merkezleri gözlenmiştir.
- TiO_2 yapısı içerisindeki Ti^{4+} yerlerine Co^{2+} iyonlarının oturması ile oluşan bir ferromanyetik faz mevcuttur. Bu fazda Co^{2+} iyonların iki valanslı olmasından kaynaklanan yük dengesizliği de oksijen boşluklar (vacancy) ile giderilmektedir.
- Sıcak implantasyon yapılmış olan $\text{TiO}_2:\text{Co}$ örneklerinin sahip olduğu ferromanyetizmanın kaynağı “intrinsic” yani seyreltilmiş Co^{2+} iyonlarının değiş-tokuş etkileşmesi olup, ayrıca oda sıcaklığında gözlenen ferromanyetizmanın kaynağı kobalt nanoparçacıklarıdır. Fakat bu kobalt nanoparçacıkları DMS uygulamaları için istenmeyen bir durumdur.

5.2.6. CoFeB spin valf yapısı

Spintronik malzemelerin incelemelerinde spin valf sistemlerinin manyetik özelliklerinin incelenmesi amacıyla çok katlı manyetik film ve farklı kalınlıklarda tek katlı ince film yapılarak incelenmiştir. Spin valf yapısını oluşturabilmek için iki manyetik tabaka ve bunlar arasında ince manyetik olmayan bir tabakanın olması gerekmektedir. Burada inceleyeceğimiz örnekte manyetik olmayan tabaka olarak 1.5 nm kalınlığında MgO tabakası kullanılmıştır. Elde edilen bu çok katlı spintronik malzemedede, bilgi depolamada ve daha birçok uygulamada önemli bir fenomen olan Exchange bias etkisini oluşturmak için de antiferromanyetik tabaka kaplanmıştır. Antiferromanyetik tabaka olarak 10 nm kalınlığında MnIr tabakası kaplanmıştır.



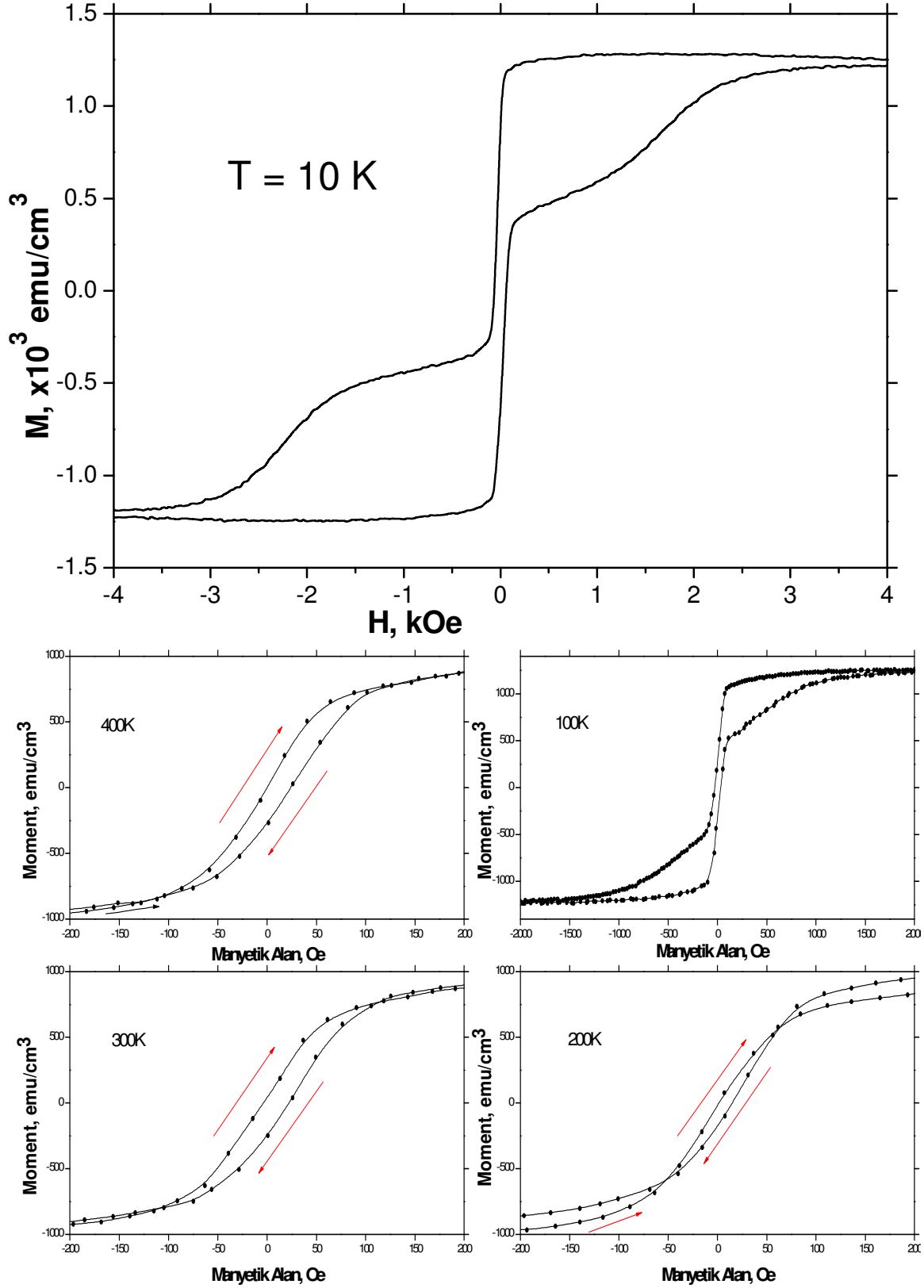
Şekil 5.39. Çok katlı ince film tabakaları.

Çok katlı spin valf yapısı $\text{MnIr}(10 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(4 \text{ nm})/\text{MgO}(1.5 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(2.5 \text{ nm})$ örneği ve kalınlıkları 5 nm ve 10 nm olan $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(5 \text{ nm})/\text{AlSi}(3\text{nm})$ ve $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(10 \text{ nm})/\text{AlSi}(3\text{nm})$ ince filmleri DC magnetron sputter sisteminde silisyum alt taşı üzerine hazırlanmıştır. Çok katlı örnek hazırlanırken alt taş önce $\text{Ta}(10)/\text{Cu}(30)/\text{Ta}(10)/\text{Cu}(5)$ tampon tabakaları ile kaplandıktan sonra manyetik çok katlı tabaka ile kaplanıp en son olarak da yine örneğin en üst tabakası tampon tabaka olarak $\text{Ta}(10)/\text{Cu}(40)/\text{Ru}(10)$ ile kaplanmıştır. Elde edilen bu çok katlı film 1 saat süresince 350°C sıcaklığında 3 kOe alan altında fırınlanmıştır. Fırınlama yapılırken örneğe alan uygulama nedenimiz, bu manyetik çok katlı manyetik tabakayı yönlendirmektir. Böylece Exchange bias etkisini örneğimizde gözlemleyebileceğiz. Bu elde edilen çok katlı ve tek katlı ince filmlerin manyetik özelliklerini incelemek amacıyla VSM ve X bant FMR ölçümleri yapılmıştır.

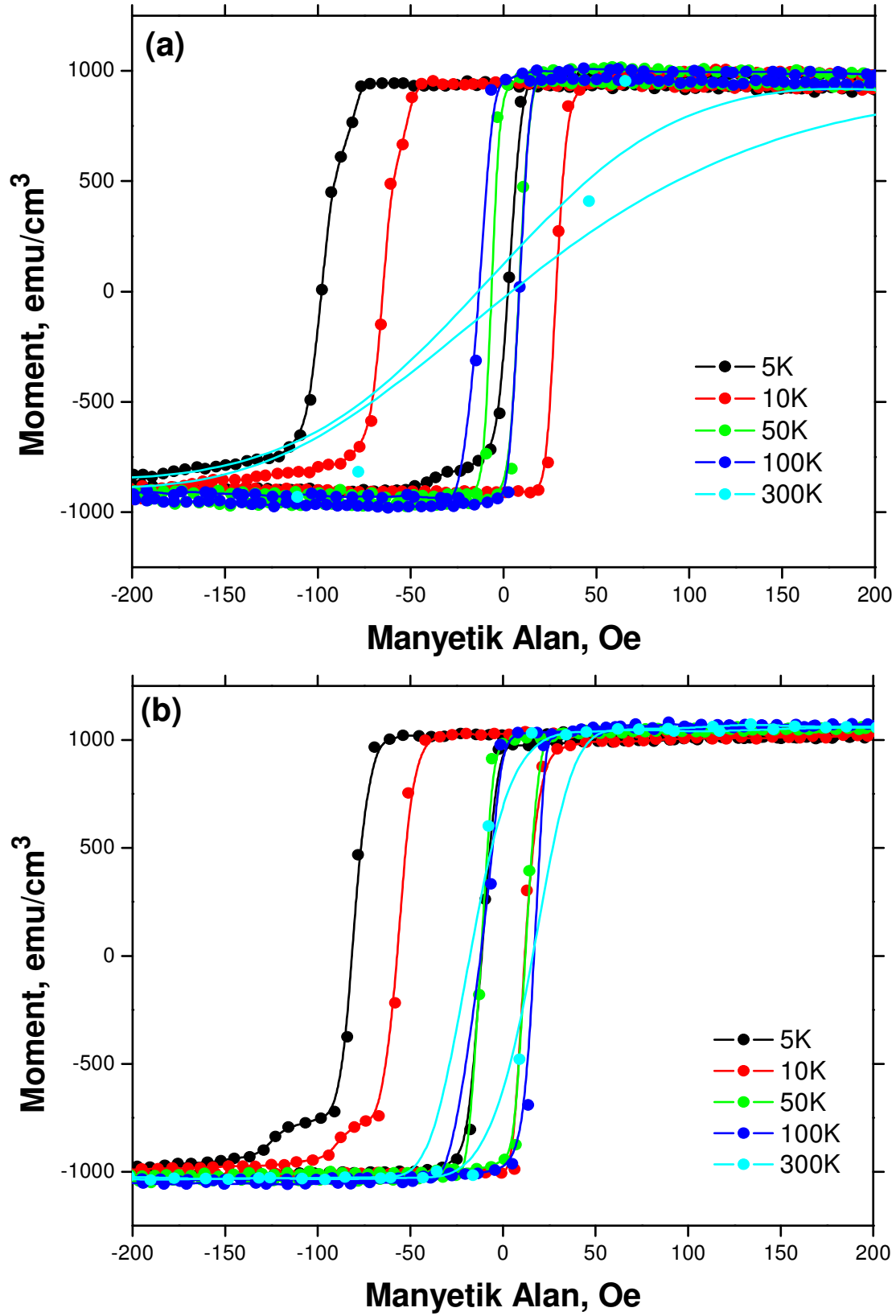
Quantum Design VSM sistemi kullanılarak, 10 K ile 400 K sıcaklıkları arasında farklı sıcaklıklarda örneklere ait M-H histeri eğrileri alınmıştır. Farklı sıcaklıklardaki histeri eğrileri Şekil 5.40' da gösterilmektedir. VSM çalışmalarında düşük sıcaklıklarda (100 K altında) güçlü Exchange bias etkisi gözlenmiştir. Bu etki Şekil 5.40' da büyük histeri eğrisinde (10 K) kendisini açıkça göstermektedir. Bu Exchange bias etkisi çok katlı manyetik tabakalardan yönlendirilmiş manyetik tabakanın üzerindeki zorlayıcı alanın (koersif alan) büyüklüğünden kaynaklanmaktadır. Exchange anizotropi eksenel (unidirectional) anizotropi olup ferromanyetik tabaka ile antiferromanyetik tabakanın etkileşmesinden doğmaktadır. VSM sonuçlarımızda bu exchange anizotropiyi açıkça göstermektedir. Ayrıca, çok katlı ince film örneği için oda sıcaklığında alınmış M-H histeri eğrileri de ferromanyetik tabakalar arasında zayıf antiferromanyetik etkileşme olduğunu göstermektedir.

Kalınlıkları 5 nm ve 10 nm olan $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ ferromanyetik ince filmleri için VSM sisteminde farklı sıcaklıklarda M-H histeri eğrileri elde edilmiştir (Şekil 5.41). Bu örnekler

oldukça yumuşak manyetik (soft manyetik) özellik gösterip, oda sıcaklığında yaklaşık 5 Oe' lik koersif alana sahip oldukları görülmektedir. 10 K sıcaklığında alınan histeri eğrilerine göre ise, 5 nm' lik örnek yaklaşık 50 Oe, 10 nm' lik örnekte yaklaşık 30 Oe' lik koersif alana sahiptir. Bu örneklerin VSM ölçümlerinde kare şekilli histeri eğrileri gözlenmiş olup, 5 nm kalınlıklı ince film için 300 K sıcaklığında 5 Oe olan genişlik sıcaklığın azalmasıyla artarak 5 K sıcaklığında 100 Oe olmakta iken 10 nm kalınlıklı ince film için 300 K sıcaklığında 30 Oe olan genişlik artarak 5 K sıcaklığında 60 Oe olmaktadır. Buda bize 10 nm kalınlığındaki örneğin 5 nm'lik örneğe kıyasla daha soft manyetik malzeme olduğunu gösterir. Ayrıca bu ince filmlere ait düşük sıcaklıklarda histeri eğrilerinde, bu histerilerin merkezlerinden çok az kaydıkları gözlenmiştir. Bu durum CoFeB ferromanyetik tabaka üzerinin oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu oksitli tabaka antiferromanyetik yapı oluşturduğundan Exchange bias etkisi gözlenmektedir.



Şekil 5.40. MnIr/CoFeB/MgO/CoFeB çok katlı ince film örneğine ait $T=10\text{K}$ ve 400K , 300K , 200K , 100K sıcaklıklarında alınmış M-H histeri eğrileri.

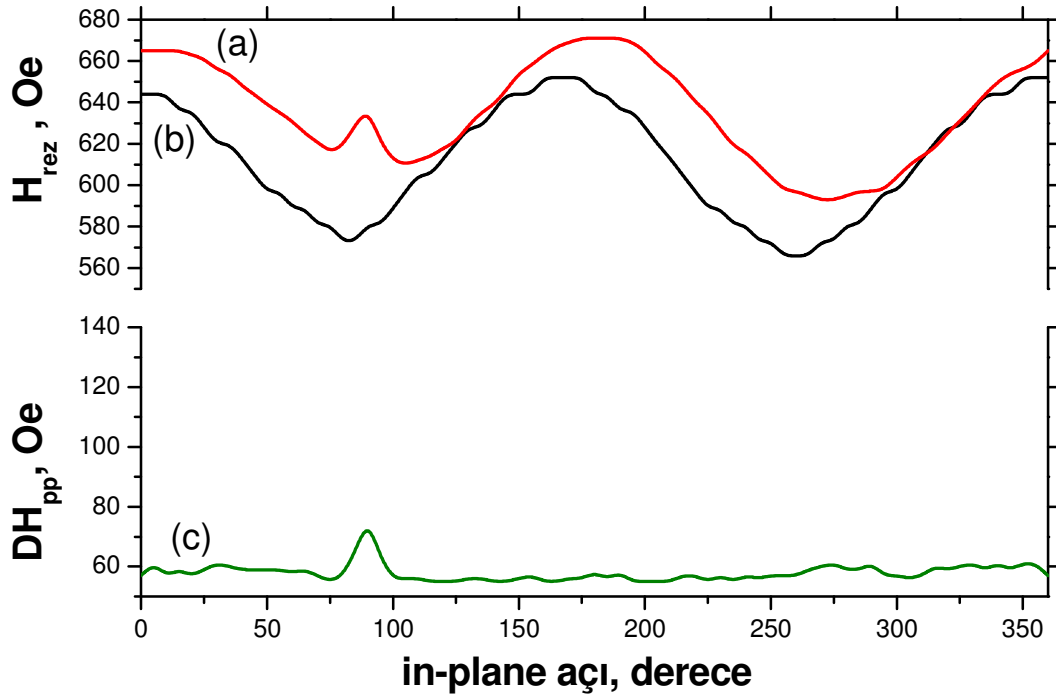


Şekil 5.41. (a) 5 nm ve (b) 10 nm kalınlıklarında $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ ferromanyetik ince filmleri için farklı sıcaklıklarda M-H histeri eğrileri.

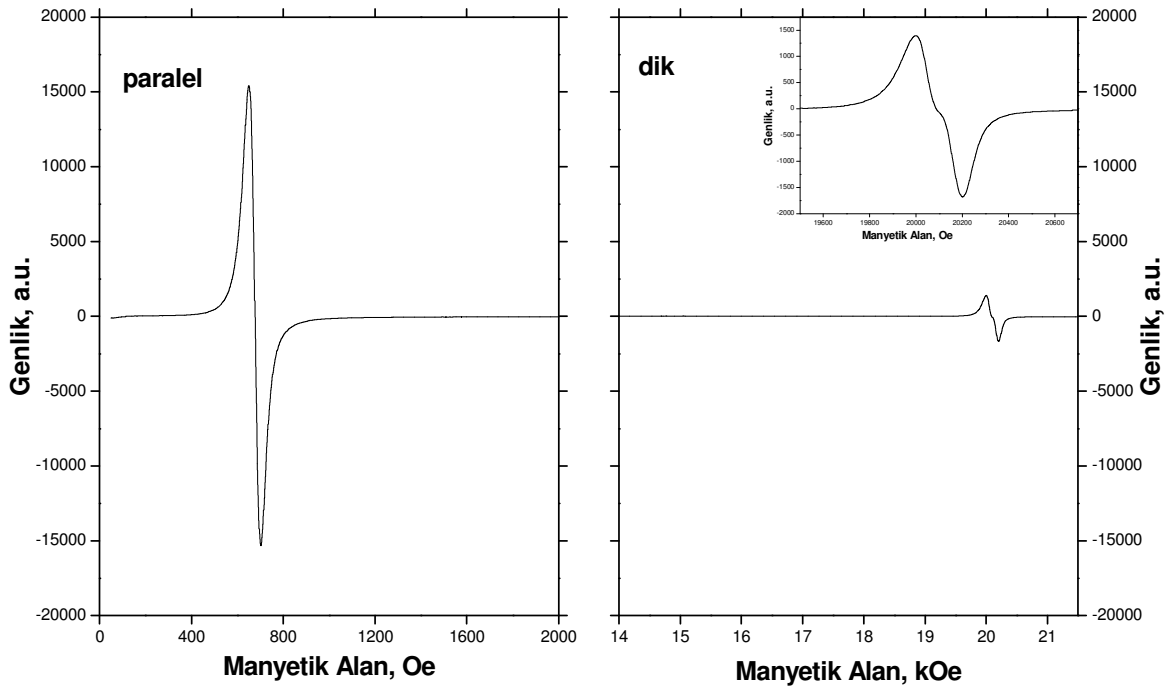
Çok katlı spin valf yapısı $\text{MnIr}(10 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(4 \text{ nm})/\text{MgO}(1.5 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(2.5 \text{ nm})$ ve kalınlıkları 5 nm ve 10 nm olan $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ ince filmlerinin manyetik özelliklerinin incelenmesi amacıyla daha sonra FMR çalışması yapılmıştır. Bunun için Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanılarak Bruker EMX X-bant (9.8 GHz) spektrometresinde oda sıcaklığında, statik manyetik alan 0-16000 Oe aralığında değiştirilmesiyle ölçümler alınmıştır. FMR ölçümleri statik manyetik alanın örneğin “in-plane” geometride ve “out of-plane” geometride döndürülmesi ile elde edildi.

Çok katlı örneğe ait in-plane geometride alınan FMR ölçümlerinde oldukça enteresan sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 5.42). Exchange bias etkisinden kaynaklanan tek yönlü anizotropinin bir etkisi olarak in-plane düzlemde iki kolay yön (90 ve 270 derece) arasında FMR sinyalinin rezonans alanları arasında fark vardır. Ayrıca, yaklaşık 90 derece civarlarında FMR sinyalinin rezonans alan gidişatında ve sinyalin çizgi genişliğinde beklenmedik bir sıçrama gözlenmiştir. Şekil 5.42’de de açıkça görülen bu durum iki ferromanyetik CoFeB tabakasının manyetik olmayan MgO tabaka üzerinden antiferromanyetik etkileşmeden kaynaklanmaktadır. Bu enteresan sapma manyetik alanın yüksekte başlanarak azaltılmasıyla alınmış FMR ölçümünde gözlenmemiştir. Antiferromanyetik anizotropi manyetik momentleri kolay yön doğrultusunda tutmaya çalışır. Bu durum antiferromanyetik tabaka içerisinde bir domain duvarı oluşmasına neden olur. Dolayısıyla beklenmedik bu sapma bu oluşan domain duvarından kaynaklanır. FMR ölçümlerinde manyetik alanın arttırılarak yapıldığı ölçümde domain duvarı manyetizasyonun dönmesinde bir engel gibi durmakta ve manyetik alanda küçük bir stres oluşturmaktadır. Bunun yanında manyetik alanın azaltılarak yapıldığı FMR ölçümünde ise alan yeterince büyük iken ölçüme başlandığından dolayı domain duvarı zaten dönmüş olmakta ve herhangi bir stres oluşturmamaktadır.

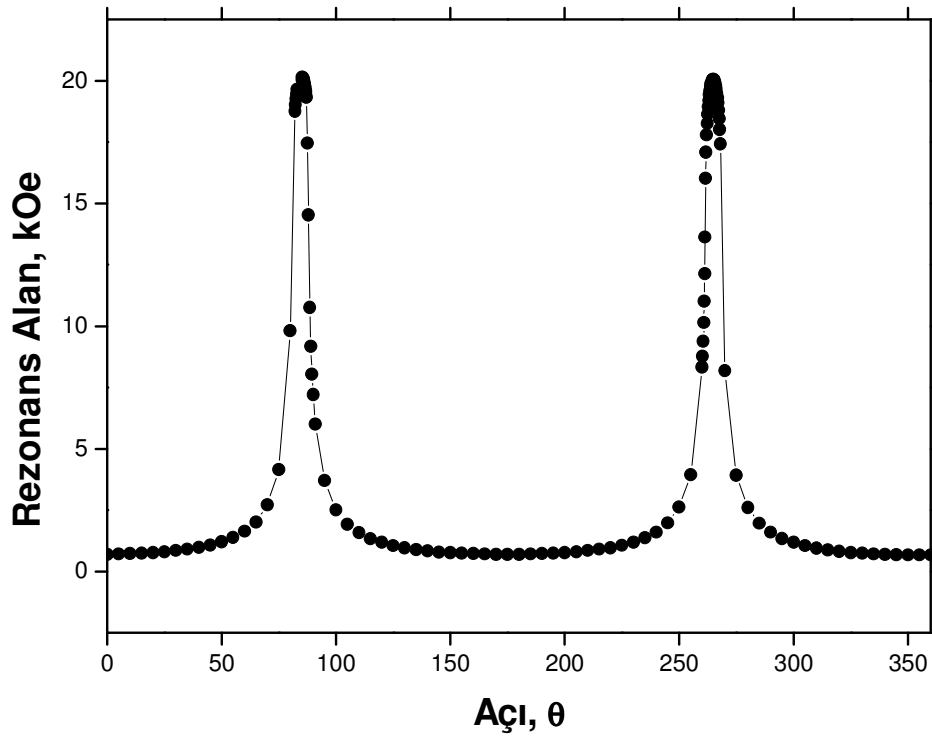
Çok katlı ferromanyetik örneğinin out-of-plane geometride alınan FMR ölçümlerde paralel pozisyonda tek güçlü bir sinyal görülürken, dik pozisyonda bu sinyal ikiye yarılmaktadır (Şekil 5.43). Örneğin bu düzlemde alınan FMR ölçümlerinde ise oldukça yüksek eksenel anizotropi gözlenmektedir (Şekil 5.44).



Şekil 5.42. MnIr/CoFeB/MgO/CoFeB çok katlı ferromanyetik örneğine ait oda sıcaklığında in-plane düzlemde rezonans alan değerinin açısal bağımlılığı. **a** eğrisi manyetik alan artırılırken alınmış ölçüm, **b** eğrisi manyetik alan yüksekten başlanarak azaltılarak yapılan ölçüm, **c** eğrisi ise rezonans alan artırılırken elde edilen rezonans sinyalinin genişliği (sinyalin tepesi ile dibi arasındaki genişlik).

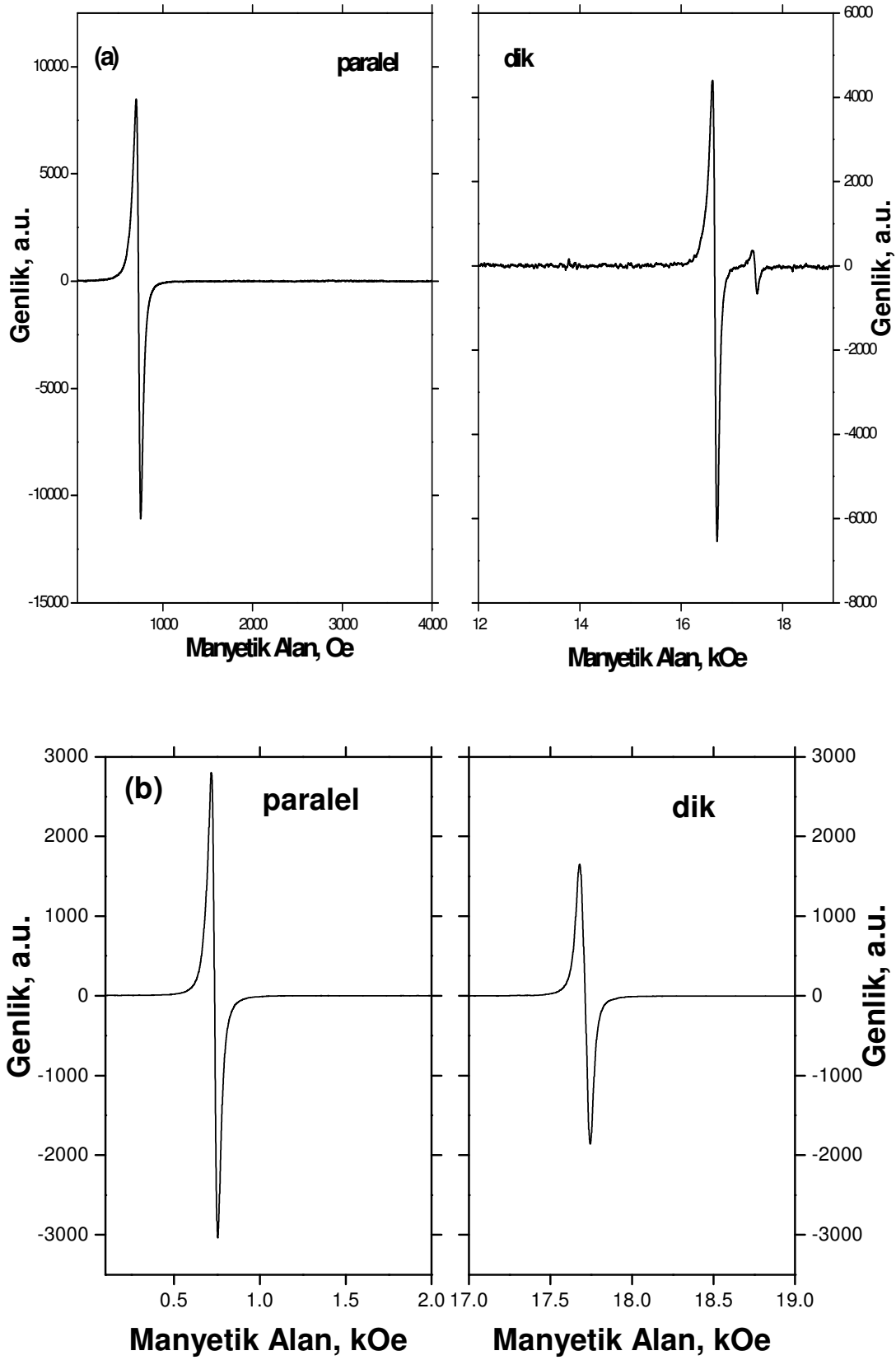


Şekil 5.43. MnIr/CoFeB/MgO/CoFeB çok katlı örneğine ait out-of-plane geometride paralel ve dik pozisyonlarda FMR sinyali.

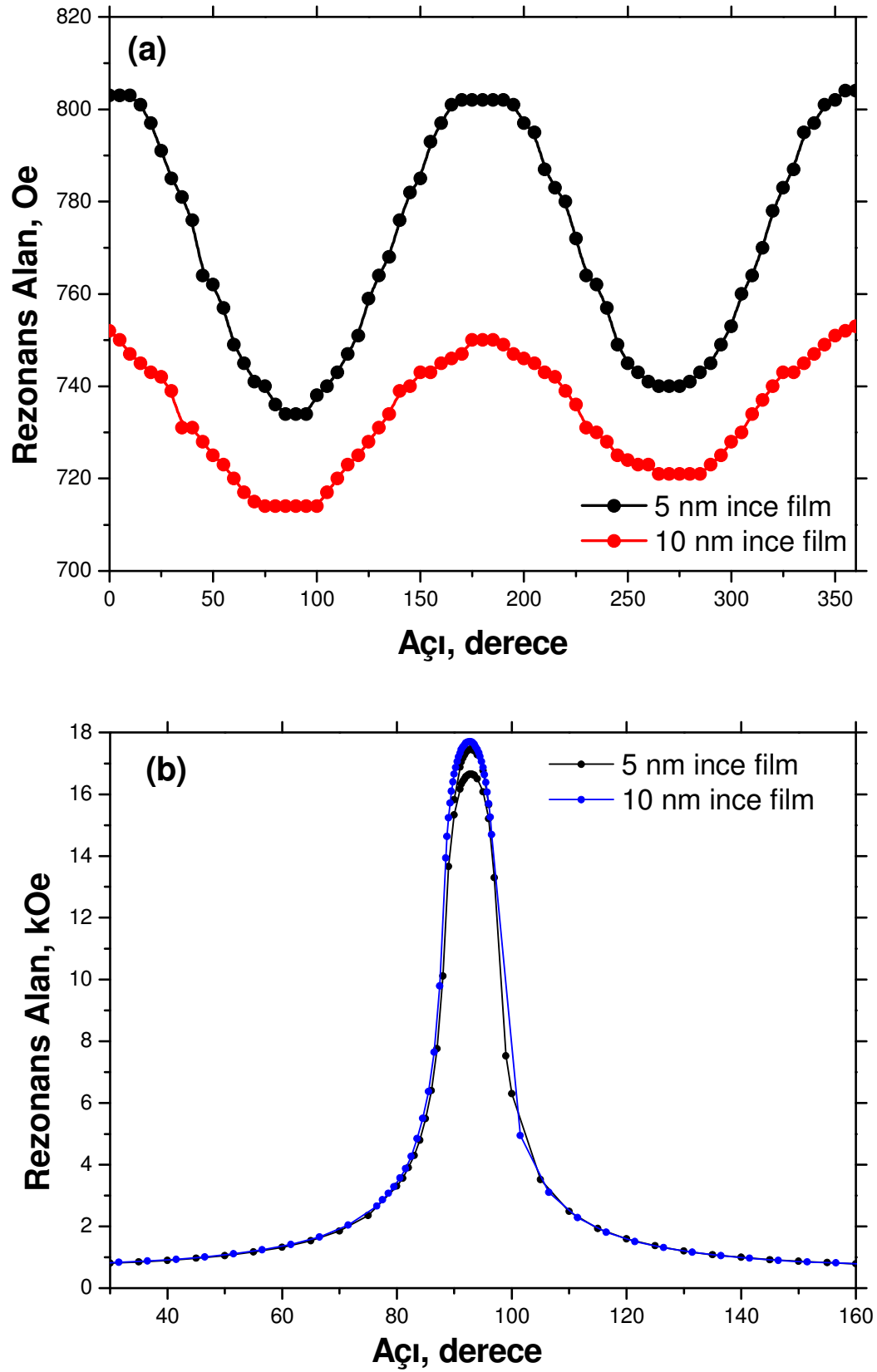


Şekil 5.44. MnIr/CoFeB/MgO/CoFeB çok katlı örneğinin out of plane geometride FMR ölçümlerine ait rezonans alanının açısal bağımlılığı.

Karşılaştırma amaçlı hazırlanmış olan farklı kalınlıklarda iki ferromanyetik ince film Ta(5nm)/ Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (5 nm)/AlSi(3nm) ve Ta(5nm)/ Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (10 nm)/AlSi(3nm) için FMR ölçümleri in-plane geometride ve ou-of-plane geometride yapılmıştır. 5 nm kalınlıklı örnek için alınan FMR ölçümlerinde out-of-plane geometride dik pozisyonda FMR sinyali ikiye yarılrken 10 nm kalınlıklı örnekte böyle bir durum gözlenmemiştir (Şekil 5.45). FMR ölçüm sonuçlarında iki katlı simetriye sahip zayıf in-plane anizotropi gözlenirken out-of plane geometride oldukça yüksek anizotropi gözlenmiştir (Şekil 5.46). İn-plane geometride rezonans alanındaki anizotropinin büyüklüğü 5 nm' lik ince film için 35 Oe iken 10 nm' lik ince film için 70 Oe olarak gözlenmiştir.



Şekil 5.45. (a) Ta(5nm)/ Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (5 nm)/AlSi(3nm) (b) Ta(5nm)/ Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (10 nm)/AlSi(3nm) örneklerine ait out-of-plane düzleminde paralel ve dik pozisyonlarda elde edilmiş FMR sinyalleri.



Şekil 5.46. 5 nm ve 10 nm kalınlıklı Ta(5nm)/ Co₄₀Fe₄₀B₂₀ /AlSi(3nm) ince filmlerine ait **(a)** in-plane düzlemde alınmış **(b)** out-of-plane düzlemde alınmış FMR ölçümlerine ait rezonans alanın açısal bağımlılığı.

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarını kısaca özetlersek;

- Çok katlı spin valf yapısı $\text{MnIr}(10 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(4 \text{ nm})/\text{MgO}(1.5 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(2.5 \text{ nm})$ ince filminde Exchange bias gözlenmiştir. Exchange bias etkisinden kaynaklanan tek yönlü anizotropinin bir etkisi olarak in-plane düzlemde iki kolay yön (90 ve 270 derece) arasında FMR sinyalinin rezonans alanları arasında fark vardır.
- Çok katlı örneğin in-plane geometride 90 derece civarlarında FMR sinyalinin rezonans alan gidişatında ve sinyalin çizgi genişliğinde beklenmedik bir sıçrama gözlenmiştir. Bu durum iki ferromanyetik CoFeB tabakasının yalıtkan MgO tabaka üzerinden antiferromanyetik etkileşmeden kaynaklanmaktadır.
- $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(5 \text{ nm})/\text{AlSi}(3\text{nm})$ ve $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(10 \text{ nm})/\text{AlSi}(3\text{nm})$ örneklerinin FMR ölçüm sonuçlarında iki katlı simetriye sahip zayıf in-plane anizotropi gözlenirken out-of plane geometride oldukça yüksek anizotropi gözlenmiştir.
- 5 nm ve 10 nm kalınlıklı ince filmlerin CoFeB ferromanyetik tabakalarının üst yüzeyi oksitlendiğinden dolayı Exchange bias etkisi histeri eğrilerinden açıkça görülmektedir.
- 5 nm kalınlıklı örnek için alınan FMR ölçümlerinde out-of-plane geometride dik pozisyonda FMR sinyali ikiye yarılrken 10 nm kalınlıklı örnekte böyle bir durum gözlenmemiştir.
- VSM ölçümleri göstermektedir ki 10 nm kalınlığındaki örnek 5 nm'lik örneğe kıyasla daha soft manyetik malzemedir.

6. SONUÇLAR

- Fe^+ iyonları ile implante edilen ve $950\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta tavlanan tek kristal (100) ve (001) TiO_2 rutile örnekleri incelenmiş ve incelemeler sonucunda rutile kristali içerisine Fe^{3+} paramanyetik merkezlerini oluştuğu belirlenmiştir. Katkılama sonucu kristalde oluşan paramanyetik merkezlerin özelliği EPR tekniği ile incelenerek, spin-Hamiltonyen parametreleri elde edilmiştir.
- Mn^+ iyonları ile implante edilen ve $950\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta tavlanan tek kristal (100) ve (001) TiO_2 rutile örnekleri incelenmiş ve incelemeler sonucunda rutile kristali içerisine Mn^{4+} , Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının paramanyetik merkezlerini oluştuğu belirlenmiştir. Katkılama sonucu kristalde oluşan paramanyetik merkezlerin özelliği EPR tekniği ile incelenerek, spin-Hamiltonyen parametreleri elde edilmiştir.
- Fe^+ iyonları ile implante edilen tek kristal (100) ve (001) TiO_2 rutile örnekleri için gözlenen manyetik rezonans sinyallerinin rutile yapısında iki titanyum pozisyonuna yerleşen Fe^{3+} iyonlarından kaynaklandığı, Mn^+ iyonları ile implante edilen tek kristal (100) ve (001) TiO_2 rutile örnekleri için gözlenen manyetik rezonans sinyallerinin rutile yapısında iki titanyum pozisyonuna yerleşen Mn^{4+} , Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Ayrıca bu iyonların çevrelerinde rombik simetri oluştuğu gözlenmiştir.
- Fe^+ ve Mn^+ iyonları ile implante edilen iki ayrı rutile örnek gurubu incelenmiş ve rezonans alan grafiklerinin simule edilmesi sonucunda spin-Hamiltonyen parametreleri Tablo 5.1 ve 5.2' de verildiği gibi bulunmuştur.
- Tek kristal $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 alttaşı üzerine büyütülen ZnO (0001) ince filmleri Ni^+ iyonları ile farklı dozlarda implante edilen örneklerden birer numunesi $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında tavllanmış, birer numunesi ise tavlınmamıştır. Bu iki grup örnek FMR ve VSM tekniği ile incelenmiş ve manyetik özellikleri araştırılmıştır.
- Tavllanmış ve tavlınmamış her iki grup Ni-implante edilmiş ZnO örneklerinde oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmiştir.
- Tavlınmamış örnekler için VSM ve FMR çalışmaları gösteriyor ki, ferromanyetizmanın ana kaynağı yüksek doz implantasyonu süresince ferromanyetik Ni nano parçacıklarının oluşması.

- Tavlanmış örneklerde ek olarak yeni bir ferromanyetik faz oluşmaktadır. Ni çekirdeği ve NiO kabuğundan oluşan nano parçacıkların ikili faz sistemine neden olduğu düşünülmektedir.
- Ni implante edilmiş ZnO örneklerinde örgü içine yerleşmiş seyreltik manyetik iyonlardan kaynaklanan ferromanyetizma “intrinsic ferromagnetism” gözlenememiştir.
- (0001) düzlemlili ZnO ince filmi tek kristal Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 0) alttaşı üzerine büyütülerek Co iyonları ile $0.25-2.0 \times 10^{17}$ iyon/cm² aralığında dozlarda implante edilmişlerdir. Elde edilen bu farklı dozlardaki örneklerin Curie sıcaklığı yüksek olup hepsi oda sıcaklığında ferromanyetik davranış göstermiştir.
- Örnek dozu 0.75×10^{17} iyon/cm² den daha düşük dozlarda FMR sinyali daha zayıf olarak gözlenmekte ve in-plane düzlemde baskın olarak iki katlı anizotropi gözlenmektedir. Gözlemlenen bu iki katlı anizotropi, ZnO/Al₂O₃ ara yüzeyine yakın bölgede safir alttaşının içinde oluşmuş olan nanoparçacık formundaki kobaltlarla ilgili bir durumdur. İki katlı in-plane anizotropi kobalt nano-parçacıklarından kaynaklanmaktadır.
- Örnek dozu 0.75×10^{17} iyon/cm² den daha büyük dozlarda FMR sinyali daha şiddetli olarak gözlenmekte ve in-plane düzlemde baskın olarak altı katlı anizotropi gözlenmektedir. Bu altı katlı anizotropi dozla giderek artmakta ve 1.00×10^{17} iyon/cm² dozlu örnekte en şiddetli gözlenmektedir. Bu altı katlı anizotropi ZnO kristalinin hekzagonal yapısını yansıttığından dolayı Co iyonlarının Zn iyonlarının yerlerine yerleştiğini söyleyebiliriz. ZnO kristali içerisindeki çinko pozisyonlarına oturan manyetik Co²⁺ iyonları uzun mesafeli değiş-tokuş etkileşmesinden dolayı ferromanyetik düzen oluştururlar.
- 2.00×10^{17} iyon/cm² yüksek implantasyon dozlu örnekte ise tekrar iki katlı in-plane anizotropi gözlenmiştir. Çok yüksek implantasyon dozlarında çinko atomları yerine oturan kobalt iyonları ile birlikte, ZnO içerisinde oluşmuş olan metalik kobalt atom kümeleri de vardır.
- Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 0) alttaşı üzerine büyütülen ve Co iyonları ile $0.75-1.0 \times 10^{17}$ iyon/cm² $0.75-1.50 \times 10^{17}$ iyon/cm² doz aralığında implante edilen (0001) düzlemlili **ZnO ince filmler** oksit temelli seyreltik manyetik yarı iletken üretebilmede başarılı olunmuştur. Daha yüksek dozlarda ise istenmeyen ferromanyetik fazlar oluşmaya başlamaktadır.

- Yüzey normal (0001) ve $(11\bar{2}0)$ yönlerinde olan tek kristal ZnO ince filmleri kobalt iyonları ile farklı dozlarda oda sıcaklığında ve ayrıca 1.5×10^{17} iyon/cm² dozunda 900 K sıcaklığında implante edilmişlerdir. Elde edilen örneklerin hepsinde VSM ve FMR teknikleri ile oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlenmiştir.
- Kobalt iyonları ile implante edilen ZnO kristali Curie sıcaklığı 400 K in üzerinde ferromanyetik davranış göstermektedir. Oda sıcaklığında implante edilen örneklerde implantasyon dozu arttıkça efektif manyetizasyonun da arttığı gözlenmiştir.
- Oda sıcaklığında ve 1.5×10^{17} iyon/cm² dozunda implante edilen ZnO:Co örnekleri oldukça güçlü iki katlı in-plane anizotropi ve yüksek manyetizasyona sahip özellik göstermiştir. Buda bize bu örneklerdeki oluşumun ZnO kristali içerisine metal kobalt nano-parçacıklarının oluştuğuna işaret etmektedir.
- Sıcak implantasyon yapılmış örnekler ise düşük efektif manyetizasyon göstermiş olup, ZnO tek kristali ile aynı simetriye sahip manyetik anizotropi gözlenmiştir. Bu sonuçlar bize gösteriyor ki ZnO kristali içerisinde Zn iyonlarının yerlerine Co iyonları oturması ile yapı içi “intrinsic” ferromanyetizma gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen bu sonuca göre, gözlenen ferromanyetizmanın kaynağı olarak ZnO kristali içerisinde ki seyreltilmiş Co iyonlarının olduğu söylenebilir.
- 1.50×10^{17} iyon/cm² dozda demir iyonları ile implante edilen (100) ve (001) TiO₂ tek kristal örnekleri oda sıcaklığında ferromanyetik davranış göstermiştir. Bu örneklerin Curie sıcaklıkları oda sıcaklığının üzerindedir.
- Örneklerde ki ferromanyetizmanın kaynağı demir nano parçacıklarıdır ve bu sonuç Mössbauer tekniği tarafından desteklenmektedir: her iki düzlem (100) ve (001) TiO₂ tek kristal örneklerinde metalik α -Fe (~%70) ve iki paramanyetik Fe³⁺ ve Fe²⁺ fazları bulunmuştur.
- Bu şartlarda hazırlanan Fe:TiO₂ kristallerinde seyreltik manyetik yarı iletken özelliği gözlenememiştir.
- 1.50×10^{17} iyon/cm² dozunda Co⁺ iyonları ile 900° K sıcaklığında implante edilen (sıcak implantasyon) (100) ve (001) TiO₂ rutile tek kristal örnekleri yüksek Curie sıcaklığına sahip olup, oda sıcaklığında ferromanyetik davranış göstermişlerdir.
- VSM sisteminde yapılan ZFC ve FC sıcaklık mıknatıslanma ölçümleri örneklerde birçok manyetik fazların bulunduğu işaret etmektedir: i) çok düşük sıcaklıklarda belirgin olan paramanyetik faz ii) 45 K civarında manyetik faz geçişi gösteren bir

ferromanyetik faz (“bloke” - donan spin-cam), iii) 50K ile oda sıcaklığı arasında ikili seyreltik manyetik oksit + kobalt nano parçacıklar fazı.

- Yapılan düşük sıcaklık FMR çalışmalarında, örneklerde kobalta ait FMR sinyali 45° K sıcaklığının üzerinde gözlenmiştir.
- Yapılan bu düşük sıcaklık FMR ölçümlerinde 25-40 K aralığında faz geçişi gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda yük taşıyıcıların lokalize olduğundan örnek impedansının yükselmesi bu gözlenen efekte neden olmaktadır.
- 22° K altında, çekirdek spini $I=7/2$ olan kobalttan kaynaklanan aşırı ince yarılmaya ESR çizgilerine sahip paramanyetik Co^{2+} merkezleri gözlenmiştir.
- Sıcak implantasyon yapılmış olan $\text{TiO}_2\text{:Co}$ örneklerinin sahip olduğu ferromanyetizma iki fazdan kaynaklanmaktadır: 1) “intrinsic”, yani TiO_2 yapısı içerisindeki Ti^{4+} yerlerine oturan seyreltilmiş Co^{2+} iyonlarının değiş-tokuş etkileşmesi sonucunda oluşan bir faz, ve 2) “extrinsic” – kobalt nanoparçacıklarıdır.
- Çok katlı spin valf yapısı $\text{MnIr}(10 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(4 \text{ nm})/\text{MgO}(1.5 \text{ nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(2.5 \text{ nm})$ ince filminde Exchange bias gözlenmiştir. Exchange bias etkisinden kaynaklanan tek yönlü anizotropinin bir etkisi olarak in-plane düzlemde iki kolay yön (90 ve 270 derece) arasında FMR sinyalinin rezonans alanları arasında fark vardır.
- Çok katlı örneğin in-plane geometride 90 derece civarlarında FMR sinyalinin rezonans alan gidişatında ve sinyalin çizgi genişliğinde beklenmedik bir sıçrama gözlenmiştir. Bu durum iki ferromanyetik CoFeB tabakasının yalıtkan MgO tabaka üzerinden antiferromanyetik etkileşmeden kaynaklanmaktadır.
- $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(5 \text{ nm})/\text{AlSi}(3\text{nm})$ ve $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(10 \text{ nm})/\text{AlSi}(3\text{nm})$ örneklerinin FMR ölçüm sonuçlarında iki katlı simetriye sahip zayıf in-plane anizotropi gözlenirken out-of plane geometride oldukça yüksek anizotropi gözlenmiştir.
- 5 nm kalınlıklı örnek için alınan FMR ölçümlerinde out-of-plane geometride dik pozisyonda FMR sinyali ikiye yarılrken 10 nm kalınlıklı örnekte böyle bir durum gözlenmemiştir.
- VSM ölçümleri göstermektedir ki 10 nm kalınlığındaki örnek 5 nm’lik örneğe kıyasla daha soft manyetik malzemedir.

KAYNAKLAR

- [1] S.A. Wolf, et al., Science 294,1488 (2001).
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. D. Sarma, Reviews of Modern Physics, 76,323-410, 2004
- [3] Gary A. Prinz, Magnetoelectronics applications,Journal of Magnetism and Magnetic Materials 200 (1999) 57-68
- [4] Kevin R. Kittilstved, William K. Liu, Daniel R. Gamelin, nature materials, doi:10.1038 (2006)
- [5] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S and Koinuma H 2001 Science 291 854
- [6] Rebecca Janisch, PriyaGopal and Nicola A Spaldin, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) R657–R689
- [7] Sharma P,Gupta A, RaoK,Owens F J, Sharma R, Ahuja R,Osorio-Guillen J, Johansson B andGehring G 2003 *Nat. Mater.* 2 673
- [8] Theodoropoulou N, Misra V, Philip J, LeClair P, Berera G P, Moodera J S, Satpati B and Som T 2004 *Preprint* cond-mat/0408294
- [9] Lim S W, Jeong M C, Ham M H and Myoung J M 2004 *Japan. J. Appl. Phys.* 43 L280
- [10] Kolesnik S, Dabrowski B and Mais J 2004 *J. Appl. Phys.* 95 2582
- [11] L. A. Errico, M. Rentería, M. Weissmann, Phys. Rev. B 72, 184425 (2005)
- [12] W. T. Geng, Kwang S. Kim, PHYSICAL REVIEW B 68, 125203 (2003)
- [13] L. A. Errico and M. Rentería, M. Weissmann, PHYSICAL REVIEW B 72, 184425 (2005)
- [14] Kittel, C.,1996. Introduction to Solid State Physics, New York
- [15] Weil, J.A., Bolton, J.R., Wertz, J.E., 1994. Electron Paramagnetic Resonance, Wiley
- [16] Poole, C.P., Horacio, Jr., Farach, A. 1986. Theory of Magnetic Resonance, Wiley.
- [17] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Pres, 2009
- [18] Soshin Chikazumi, Pgysics of Ferromagnetism, Clarendon Press Oxford, 1997
- [19] Weil, J.A., Bolton, J.R., Wertz, J.E., 1994. Electron Paramagnetic Resonance, Wiley
- [20] Abragam, A. and Bleaney, B., 1970. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions, Oxford University Press, London, U.K.
- [21] Farle M 1998 *Rep. Prog. Phys.* 61 755
- [22] Heinrich B and Cochran J F 1993 *Adv. Phys.* 42 523
- [23] Anisimov A N, Platow W, Pouloupoulos P, Wisny W, Farle M, Baberschke K, Isberg P, Hjorvarsson B and Wappling R 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* 9 10 581

-
- [24] K.H.J. Buschow, Handbook of Magnetic Materials, vol. 18, Elsevier 2009
 - [25] W.P. Pratt Jr., S.F. Lee, J.M. Slaughter, R. Lolee, P.A.Schroeder, J. Bass, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 3060
 - [26] M. Julliere, Phys. Lett. 54A,225 (1975)
 - [27] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, Phys. Rev. 102 (1956) 1413
 - [28] J. Nogues et al., Physics Reports 422 (2005) 65-117
 - [29] J.C.S. Kools, IEEE Trans. Magn. 32 (1996) 3165
 - [30] C. Tang, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2226
 - [31] F. Radu and H. Zabel, STMP 227, 97–184 (2007)
 - [32] J. Nogues, Ivan K. Schuller, JMMM, 192 (1999) 203-232
 - [33] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. New magnetig anisotropy. Phys. Rev., 105:904, 1957
 - [34] W. H. Meiklejohn, J. Appl. Phys. 33 (1962) 1328
 - [35] R.K. Zheng, M.P. Moody , journal of magnetism and magnetic materials, (2008)
 - [36] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 53 (11) (1982) 7637
 - [37] J.M.D. Coey, Current Opinion in Solid State and Materials Science 10, 83 (2006)
 - [38] T. Jungwirth et al. , Rev. Mod. Phys. 78, 809 (2006)
 - [39] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton and T. Steiner, Semicond. Sci. Technol. 19, R59 (2004)
 - [40] J. M. D. Coey, M. Venkatesan and C. B. Fitzgerald, Nat. Mater. 4, 173 (2005)
 - [41] R. Janisch, P. Gopal, N. A. Spaldin, J. Phys.: Condens. Matter 17, R657 (2005)
 - [42] S. B. Ogale, Adv. Mater. 22, 3125 (2010)
 - [43] M. J. Calderon and S. Das Sarma, Ann. Phys. 322, 2618 (2007).
 - [44] Z. L. Lu, H. S. Hsu, Y. H. Tzeng, F. M. Zhang, Y. W. Du, and J. C. A. Huang, Appl. Phys. Lett. 95, 102501 (2009)
 - [45] C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, J. M. D. Coey, P. A. Stampe, R. J. Kennedy, E. C. Moreira, and U. S. Sias, Phys. Rev. B 74, 115307 (2006)
 - [46] J.M.D. Coey, Current Opinion in Solid State and Materials Science 10, 83 (2006)
 - [47] J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning, M. Venkatesan, and K. Paul, New J. Physics 12, 053025 (2010)
 - [48] A. Niazi, P. Poddar and A. K. Rastogi, CURRENT SCIENCE, VOL. 79, NO. 1, 10 JULY 2000
 - [49] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science 287, 1019 (2000)

-
- [50] B. Z. Rameev, F. Yıldız, L. R. Tajirov, B. Aktaş, W. K. Park, and J. S. Moodera, J. Magn. Magn. Mater. 258/259, 361 (2003)
- [51] L. A. Errico, M. Rentería, M. Weissmann, Phys. Rev. B 72, 184425 (2005)
- [52] W. T. Geng* Kwang S. Kim, PHYSICAL REVIEW B 68, 125203 (2003)
- [53] D. L. Carter and A. Okaya, Phys. Rev. 118, 1485 (1960)
- [54] S. Güler, B. Rameev, R.I. Khaibullin, O.N. Lopatin and B. Aktas, “*EPR study of Mn-implanted single crystal TiO₂*”, Journal of Physics: Conference Series 153 (2009) 012052
- [55] S. Güler, B. Rameev, R.I. Khaibullin, O.N. Lopatin, B. Aktaş, “*EPR study of Mn-implanted single crystal plates of TiO₂ rutile*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) L13–L17
- [56] H.G. Andresen, The Journal of Chemical Physics, 35, 1090 (1961)
- [57] H.G. Andresen, Phys. Rev. 120, 1606 (1960)
- [58] S. Güler, H. Bayrakdar, B. Rameev, R.I. Khaibullin, and B. Aktas, phys. stat. sol.(a), 203, No. 7, 1533–1538 (2006)
- [59] H. J. Gerritsen, S. E. Harrison, H. R. Lewis, and J. P. Wittke, Phys. Rev. Letters, 2, 153 (1960)
- [60] H. J. Gerritsen, S. E. Harrison, J. Appl. Phys. 31, 1556, (1960)
- [61] G. J. Lichtenberger and J. R. Addison, Phys. Rev. 184, 381 (1969)
- [62] D. Cordischi, M. Valigi, D. Gazzolli, V. Indovina, Journal of Solid State Chemistry, 15, 82 (1975)
- [63] Kevin R. Kittilstved, William K. Liu, Daniel R. Gamelin, nature materials, doi:10.1038 (2006)
- [64] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S and Koinuma H 2001 Science 291 854
- [65] Rebecca Janisch, PriyaGopal and Nicola A Spaldin, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) R657–R689
- [66] Sharma P, Gupta A, Rao K, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Osorio-Guillen J, Johansson B and Gehring G 2003 Nat. Mater. 2 673
- [67] Theodoropoulou N, Misra V, Philip J, LeClair P, Berera G P, Moodera J S, Satpati B and Som T 2004 Preprint cond-mat/0408294
- [68] Lim S W, Jeong M C, Ham M H and Myoung J M 2004 Japan. J. Appl. Phys. 43 L280
- [69] Kolesnik S, Dabrowski B and Mais J 2004 J. Appl. Phys. 95 2582

-
- [70] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* Pergamon Press New York, 1985), software at <http://www.research.ibm.com/ionbeams>
- [71] R. J. Powell, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* 2, 2182 (1970)
- [72] D. Franta, B. Negulescu, L. Thomas, P. R. Dahoo, M. Guyot, I. Ohlídal, J. Mistrík, T. Yamaguchi, *Applied Surface Science* 244, 426. (2005)
- [73] A. Martucci, N. Bassiri, M. Guglielmi, L. Armelao, S. Gross, J. C. Pivin, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 993 (2003)
- [74] C. Okay, B. Z. Rameev, S. Güler, R. I. Khaibullin, R. R. Khakimova, Yu. N. Osin, N. Akdoğan, A. Nefedov, H. Zabel, and B. Aktaş, *Applied Physics A* (basımda)
- [75] C. de Julián Fernández, G. Mattei, C. Sada, C. Battaglin, P. Mazzoldi, *Mater. Sci. Eng. C* 26, 987 (2006)
- [76] H. Amekura, N. Umeda, Y. Takeda, J. Lu, K. Kono, N. Kishimoto, *Nucl. Instr. and Meth. B* 230, 193 (2005)
- [77] L. Li, L. Chen, R. Qihe, G. Li, *Appl. Phys. Lett.* 89, 134102 (2006)
- [78] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 59, 6321 (1999)
- [79] E. Winkler, R. D. Zysler, M. V. Mansilla and D. Fiorani, *Phys. Rev. B*, 72 132409 (2005)
- [80] L. Néel, in *Low Temperature Physics*, edited by C. Dewitt, B. Dreyfus, and P. D. de Gennes (Gordon and Breach, New York, p. 413, 1962)
- [81] A. Meldrum, L. A. Boatner, and K. Sorge, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 207, 36 (2003)
- [82] J. K. Lee, M. F. Hundley, J. D. Thompson, R. K. Schulze, H. S. Jung, J. A. Valdez, M. Nastasi, and X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 89, 182502 (2006)
- [83] N. Akdoğan, H. Zabel, A. Nefedov, K. Westerholt, H. W. Becker, S. Goek, R. Khaibullin, and L. Tajirov, *J. Appl. Phys.* 105, 043907 (2009)
- [84] A. M. Portis, *Appl. Phys. Lett.* 2, 69 (1963)
- [85] P. E. Wigen, *Thin Solid Films* 114, 135 (1984)
- [86] E. N. Dulov et al., *Technical Physics Letters*, 35, 6 (2009)

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Konya Beyşehir’de doğdum. İlk ve orta öğrenimimi bu şehirde tamamlayıp 1997 senesinde Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde fizik eğitimi almaya başladım. Üniversite eğitimimi 2001 yılında tamamlayıp, yine 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü’nde yüksek lisansa başladım ve ardından doktora eğitimime de burada başlayarak devam ettim.