

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ge- BAZLI MANYETİK YARIİLETKENLERİN
İNCELENMESİ

BURCU TOYDEMİR
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ge-BAZLI MANYETİK
YARIİLETKENLERİN İNCELENMESİ

BURCU TOYDEMİR
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. LEYLA ÇOLAKEROL ARSLAN

GEBZE
2016

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF Ge-BASED
MAGNETIC SEMICONDUCTORS**

BURCU TOYDEMİR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. LEYLA ÇOLAKEROL ARSLAN

GEBZE
2016



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/06/2016 tarih ve 2016/35 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/06/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Burcu TOYDEMİR'in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN

ÜYE

: Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

ÜYE

: Doç. Dr. Özhan ÖZATAY

ÜYE

: Doç. Dr. Fikret YILDIZ

ÜYE

: Doç. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Mikro elektronik teknolojisinin boyutlarının limit değerlere doğru hızlı şekilde yaklaşması, yeni nesil manyeto elektronik cihazlar için ümit vadeden spintronik teknolojisi büyük dikkat çekmiştir. Özellikle seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlerde (DMS) ferromanyetik geçişin elektrik alan ile kontrol edilebilmesi, manyetoelektronik cihazlarda düşük güç tüketimi ve düşük kararsızlık gibi özellikler sunmaktadır. Bu çalışmada, Si teknolojisi ile uyumundan dolayı, Mn katkılanmış Ge yarıiletken filmler Si alttaş üzerine moleküler demet epitaksi yöntemi ile büyütülmüştür. Ge yarıiletkeni, yüksek mobilitesi ve silikon ile uyumundan dolayı oldukça dikkat çekicidir. Mn ise, Mn atomları arasındaki mesafeye bağlı olarak ferromanyetik davranışının kontrol edilebilmesinden dolayı tercih edilmiştir.

Bu tezde, Mn katkılanmış Ge-bazı seyreltilmiş manyetik yarıiletken büyütme çalışmalarında karşılaşılan ana engeller üzerinde durulmuştur. Tezin ilk adımında MnGe ince filmler, Mn atomlarının Ge içerisindeki dağılımını kontrol edebilmek adına, atomik boyutta Mn/GeMn çoklu katmanlar şeklindeki depolanmıştır. İkinci adımda ise Mn atomlarının Ge ara katmanları içerisindeki difüzyon aralığını ayarlamak için $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmler Si(100) alttaş üzerine farklı sıcaklıklarda (100, 130, 150 °C) büyütülmüştür. Üçüncü adımda Ge atomları yerine oturmuş Mn atomu sayısını kontrol ederek filmlerin manyetik özelliklerini arttırmak amacı ile MnGe filmlerin içerisine nitrojen katkıları dâhil edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda Ge/MnGe katmanları ardışık olarak Si(100) alttaş üzerine, 5×10^{-5} Torr N_2 kısmi basıncı altında depolanarak yüksek kalitede $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ örnekler hazırlanmıştır. Son kısımda yüksek spin enjeksiyon verimliliği, yüksek spin polarizasyonu ve oda sıcaklığındaki ferromanyetizmasından dolayı umut vadeden Mn_5Ge_3 yapısı araştırılmıştır. Mn_5Ge_3 yapısı farklı kalınlıklardaki (35, 70, 140, 210, 280 nm) Ge katmanları SPE yöntemi ile büyütülmüştür. Böylece Ge ara katmanın kalınlığının ve yüzey morfolojisinin Mn_5Ge_3 yapısının oluşumuna ve manyetik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler (DMS), Moleküler Demet Epitaksi (MBE), Spintronik, Deşik Taşıyıcılı Ferromanyetizma, Ge ve Si Tabanlı Manyetik Malzemeler, Mn_xGe_{1-x} , Mn_5Ge_3 .

SUMMARY

With seemly fast approaching the limit of scaling on microelectronics spintronic has received enormous attention as it promises next generation magnetoelectronic devices. Especially the electric field control of ferromagnetic transition in diluted magnetic semiconductors (DMS), offers magnetoelectronic devices a potential for low power consumption and low variability. In this thesis, due to compatibility with existing Si technology, Mn doped Ge semiconductor films have been growth on Si(100) by molecular beam epitaxy. Ge is a desirable semiconductor because of its high mobility and its compatibility with silicon. Manganese was choosen for its property which enables ferromagnetism control over the distance of Mn atoms.

In this thesis are focussed on the key challenges for the growth of Mn doped Ge Firstly $\text{Mn}_{0.04}\text{Ge}_{0.96}$ thin films were grown by altering deposition of atomic-scale layer of Mn and MnGe to carefully control the distribution of Mn atoms in Ge. Secondly, to adjust the diffusion range of Mn atoms in Ge spacer, MnGe thin films were growth on Si(100) substrate at different growth temperatures (100, 130, 150 °C). Thirdly nitrogen impurities were introduced into to the films to control the number of substitutional Mn atoms with the final goal of improving their magnetic properties. In accordance for this purpose high quality MnGe films were obtained by sequantial evaporation of stacked Mn and Ge layers on Si(100) substrate under 5×10^{-5} Torr N_2 partial pressure. Finally, Mn_5Ge_3 structure was investigated due to the its high spin injection efficiency, high spin polarization and room temperature ferromagnetism. Mn_5Ge_3 structure was grown on Ge buffer layers with varying thicknesses (35, 70, 140, 210, 280 nm) using Solid Phase Epitaxy (SPE). Thus, the role of Ge layer thickness and surface morphology on the formation of Mn_5Ge_3 structure and their magnetic properties was examined.

Key Words: Diluted Magnetic Semiconductors (DMS), Molecular Beam Epitaxy (MBE), Spintronic, Hole Mediated Ferromagnetism, Ge and Si-Based Magnetic Materials, $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$, Mn_5Ge_3 .

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim boyunca araştırmalarımın her aşamasında bilgi ve önerilerini esirgemeyerek fikirleri ile gelişmemde paya sahip olan değerli danışmanım, Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN' a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezimi okuyarak, değerli fikirleri ile beni yönlendiren çok kıymetli jüri üyelerim, Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE, Doç. Dr. Özhan ÖZATAY, Doç. Dr. Fikret YILDIZ ve Doç. Dr. Kemal ÖZDOĞAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Doğduğum günden itibaren benim kültürel ve ahlaki en iyi eğitimi almamı amaç edinen ve bunun için en güzel imkanları sunarak beni yetiştiren aileme sonsuz teşekkür ederim. Hayatımdaki bütün başarılarda en büyük hakka sahip olduklarının farkındalığıyla, yanımda oldukları için duyduğum sonsuz güven, huzur ve minneti vurgulamak isterim.

Çalışmalarım boyunca yanımda olan, doktora sürecimin daha mutlu ve huzurlu geçmesine sebep olan grup arkadaşlarım Aykut Can ÖNEL ve İlknur GÜNDÜZ AYKAÇ' a uyumlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca en stresli zamanları geçirdiğim tez yazım ve savunma sürecinde, her türlü nazımı çekerek bana katlanan ve yardımcı olmaya çalışan Esra OKUMUŞ, Ayşe MARAŞLI ve sevgili Emre YAŞASUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak eğitim hayatım boyunca birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma ve üzerimde emeği bulunan öğretmenler başta olmak üzere, ülkesine ve milletine faydalı bireyler yetiştirmeyi amaç edinen tüm öğretmenlere en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon	1
1.2. Tezin Genel Hatları ile Tanıtımı	5
2. SEYRELTİLMİŞ MANYETİK YARIİLETKENLER	7
2.1. DMS Sistemlerinin Tanıtımı	7
2.2. DMS Sistemlerinin Gelişim Süreci	8
2.3. DMS Sistemlerinde Ferromanyetizmanın Kaynağı	12
2.3.1. Direkt Değiş-Tokuş Etkileşimi	13
2.3.2. Direkt Olmayan Değiş-Tokuş Etkileşimleri	15
2.3.2.1. RKKY- Taşıyıcı Aracılı Değiş-Tokuş	15
2.3.2.2. İkili Değiş-Tokuş Mekanizması	16
2.3.2.3. Süper Değiş-Tokuş Etkileşimi	17
2.3.3. Bağlı Manyetik Polaronlar	18
2.3.4. Spin Glass	20
2.4. GeMn Üzerine Teorik Yaklaşımlar	22
2.5. GeMn Üzerine Yapılan Deneysel Çalışmalar	25
3. DENEYSEL TEKNİKLER	33
3.1. Moleküler Demet Epitaksi	33
3.1.1. Vakum	35
3.1.2. Manipülator	38
3.1.3. Buharlaştırıcılar	39
3.2. Katı Faz Epitaksi (SPE)	41
3.3. X-ışını Kırınımı (XRD)	42

3.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	44
3.5. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)	45
3.6. Elektron Spin Rezonans (ESR)	48
3.6.1. ESR Sistemi Bileşenleri	50
4. DENEYSEL SONUÇLAR	51
4.1. Alttaş Temizleme Prosedürü	51
4.1.1. Alttaş Temizliğinin Filmin Elektronik Yapısına Etkisi	52
4.1.2. Alttaş Temizliğinin Filmin Morfolojik Yapısına Etkisi	54
4.2. Örnek Büyütme Prosedürü	55
4.3. Büyütme Yönteminin Mn_xGe_{1-x} Filmlerine Etkisi	56
4.3.1. Motivasyon ve Örneklerin Hazırlanması	56
4.3.2. Mn_xGe_{1-x} Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu	58
4.3.3. Mn_xGe_{1-x} Filmlerin Manyetik Karakterizasyonu	60
4.3.4. Sonuçlar	61
4.4. Alttaş Sıcaklığının $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerine Etkisi	62
4.4.1. Motivasyon ve Örneklerin Hazırlanması	62
4.4.2. Mn_xGe_{1-x} Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu	63
4.4.3. Mn_xGe_{1-x} Filmlerin Manyetik Karakterizasyonu	65
4.4.4. Sonuçlar	72
4.5. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerde Nitrojen Basıncının Etkisi	73
4.5.1. Motivasyon ve Örneklerin Hazırlanması	73
4.5.2. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu	75
4.5.3. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerin Elektronik Karakterizasyonu	77
4.5.4. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerin Manyetik Karakterizasyonu	78
4.5.5. Sonuçlar	85
4.6. Mn_5Ge_3 Yapısında Germanyum Ara Katman Kalınlığının Etkisi	86
4.6.1. Literatür Özeti	86
4.6.2. Motivasyon ve Örneklerin Hazırlanması	92
4.6.3. Mn_5Ge_3 Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu	94
4.6.4. Mn_5Ge_3 Filmlerin Manyetik Karakterizasyonu	99
4.5.5. Sonuçlar	103
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	106

KAYNAKLAR

108

ÖZGEÇMİŞ

118

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

$\text{\AA}$	: Angstrom
μ_B	: Manyetik Moment
μ_0	: Serbest Uzayın Geçirgenliği
γ	: Yayılım sabiti
k_B	: Elektrik alan vektörü
E_{ex}	: Değiş-tokuş Enerjisi
ε	: Dielektrik sabiti
C	: Karbon
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
eV	Elektron Volt
Fe	: Demir
Ge	: Germanyum
Mn	: Mangan
mT	: Militesla
nm	Nanometre
N	: Azot
Ni	: Nikel
Oe	: Oersted
rpm	: Devir/Dakika
Si	: Silisyum
Ti	: Titanyum
T_c	: Curie Sıcaklığı
AES	: Auger Elektron Spektroskopi
AFM	: Atomik Güç Mikroskobu
DMS	: Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
ESCA	: Kimyasal Analizler için Elektron Spektroskopi

ESR	: Elektron Spin Rezonans
FLAPW	: Tam Potansiyel Genişletilmiş Düzlem Dalga
FC	: Alan Altında Soğutma
GMR	: Devmanyeto Direnç
IBS	: İyon Demeti Saçtırma
MBE	: Moleküler Demet Epitaksi
MRAM	: Manyetik RAM
RAM	: Kalıcı Rastgele Erişilebilir Hafıza
RE	: Nadir Toprak Elementi
RKKY	: Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
RTA	: Hızlı Termal Tavlama
SEM	Taramalı .Elektron Mikroskobu
SPE	: Katı Faz Epitaksi
SWR	: Spin Dalga Rezonans
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TM	: Geçiş Metali
TMR	: Tünelleme Manyetodirenç
UHV	: Ultra Yüksek Vakum
VSM	: Titreşimli Örnek Manyetometresi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
ZFC	: Sıfır Alan Altında Soğutma

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: W. Gerlach'ın manyetik alan olmadan (sol), manyetik alan altında(sağ) aldığı orijinal datalar.	1
1.2: a) GMR etkisinin şematik gösterimi, b) manyetik katmanların paralel ve antiparalel olma durumlarına göre elektronun transferi sırasında karşılaştığı manyetodireç.	4
2.1: Ge örgüsüne Mn atomlarının dâhil olması ile oluşan seyreltilmiş kristal manyetik yarıiletkenin gösterimi. Sistem içerisine Ge atomları (mor daireler) ile yer değiştirerek (sarı daireler) ve ara bölgelere girerek (siyah daire) dâhil olan atomlarının gösterimi.	7
2.2 Üç çeşit yarıiletkenin gösterimi.	9
2.3: Spintronik malzeme geliştirme çalışmalarının zaman çizelgesi.	11
2.4: Atomlar arası mesafenin a) küçük ve b) büyük olduğu durumlarda elektronların spinlerinin doğrudan etkileşim sonucu sergiledikleri düzen.	14
2.5: Atomlar arası mesafe ve orbital yarıçaplarına bağlı olarak değiş-tokuş integralinin pozitif ya da negatif olduğu durumları ifade eden Bethe-Slater eğrisi.	14
2.6: RKKY etkileşim mekanizmasına göre atomlar arası mesafeye göre değiş-tokuş integralinin sergilediği sönümlü salınım hareketi.	15
2.7: Manyetik iyonlar arasındaki etkileşim iletkenlik elektronları ile sağlandığı RKKY etkileşimi. Sistemde okların eklenmiş olduğu kırmızı daireler manyetik atomları, bunlara ters yönelimde bulunan siyah daire ise elektronu temsil etmektedir.	16
2.8: Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki çift değiş-tokuş etkileşimi ile oluşan ferromanyetik düzen.	17
2.9: Mn^{+3} iyonları arasındaki süper değiş-tokuş etkileşimi ile oluşan düzen. Aralarında uzun mesafe bulunan eşit değerlilik elektronuna sahip manyetik iyonları arasındaki etkileşim ve manyetik düzenin eşit değerliklere sahip anyonlar üzerinden sağlanması.	18

2.10:	Bağlı manyetik polaron modelinin şematik gösterimi.	19
2.11:	Polaron çifti modeline göre ara bölgenin şematik gösterimi.	20
2.12:	Spin glass yapısının oluşmasında etken davranışlardan sıkıştırmanın şematik gösterimi.	22
2.13:	Mn atomları arasındaki mesafeye bağlı olarak değiş-tokuş etkileşimindeki değişimin a) DFT ve b) FLAPW hesaplamaları sonuçları.	24
3.1:	MBE sisteminin önden görünüşü.	33
3.2:	Sırasıyla homoepitaksi ve gerinimli, relakse olmuş sistemdeki heteroepitaksi büyütme.	34
3.3:	Sitemleri atmosfer basıncından 1×10^{-3} Torr' a getiren mekanik pompanın çalışma diyagramı.	35
3.4:	Turbo moleküler pompanın şematik gösterimi.	36
3.5:	İyon pompanın çalışma mekaizmasının şematik gösterimi.	37
3.6:	Efüzyon hücresi mekanizması ve bileşenleri.	40
3.7:	Yüzeyler arası enerjiye bağlı olarak değişen epitaksiyel büyüme modları.	41
3.8:	Kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi.	43
3.9:	UHV XPS sisteminde bulunan PHOIBOS 150 Yarıküresel Enerji Analizörü.	45
3.10:	Galvanometreye bağlanmış bir telde akım oluşturmak için kullanılan mıknatısın hareketi.	46
3.11:	VSM sisteminin şematik gösterimi.	47
3.12:	Spin durumları arasındaki enerji farkı.	49
3.13:	ESR sisteminin şematik gösterimi.	50
4.1:	Numunelerin temizlenmeden önce ve tavlansız olarak temizlendikten sonra alınan XPS spektrumları.	52
4.2:	Vakum odasına alınmış numunelerin temizlenmeden ve tavlansız olarak temizlendikten sonra alınan AES spektrumları.	53
4.3:	Temizlenmeden önce ve temizlendikten sonra üzerine Ge büyütülen numunelerin, x-ışını kırınım desenleri.	54
4.4:	Ardışık katmanlar şeklinde ve beraber büyütülen Mn_xGe_{1-x} numunelerinin x-ışını kırınım desenleri.	58

4.5:	a) Ardışık katmanlar şeklinde ve b) beraber büyütülen Mn_xGe_{1-x} numunelerinin AFM görüntüleri.	59
4.6:	a) Ardışık katmanlar şeklinde ve b) beraber büyütülen Mn_xGe_{1-x} numunelerin mıknatıslanma eğrileri.	61
4.7:	Ardışık katmanlar şeklinde, 100 °C, 130 °C ve 150 °C’ de büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerin X-ışını kırım desenleri.	64
4.8:	Ardışık katmanlar şeklinde 100 °C, 130 °C ve 150 °C’ de büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerinin a) 10 K ve b) 300 K’ de alınmış histeresis eğrileri.	66
4.9:	Ardışık katmanlar şeklinde 100 °C, 130 °C ve 150 °C’ büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerinin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri.	68
4.10:	Ardışık katmanlar şeklinde a)100 °C, b) 130 °C ve c) 150 °C’ büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerin sıcaklığa bağlı ESR spektrumları. Üst sol: Örneklerden gelen ESR sinyallerinin sıcaklığa bağlı şiddet değişimleri.	69
4.11:	a) S130’ a ait ESR sinyalinin çizgi genişliği, b) S130’ un düşük sıcaklık ve S150’ nin yüksek sıcaklık ESR sinyallerinin dış düzlem rezonans alanlarının açığa bağlılığı.	70
4.12:	SV ve SN’ ye ait dış düzlem (θ - 2 θ) taramasının XRD spektrumu. Üst sol ek: Örneklerin 48 eV’ de alınmış LEED desenleri. Üst orta ek: Ge(004) pikinin detaylı olarak alınmış XRD spektrumu.	76
4.13:	Metalik Mn, SV ve SN ‘ ye ait Mn 2p XPS spektrumları.	78
4.14:	a) SV ve b) SN’ ye ait, 1000 Oe alan altında alınmış ZFC- FC eğrileri.	79
4.15:	SV ve SN’ nin a) 300 K ve b) 10 K’ de alınmış histeresis eğrilerinin karşılaştırılması. Üst orta ek: Örneklerin koersif alanlarının sıcaklığa bağlı değişimi.	81
4.16:	a) SV ve b) SN’ ye ait ESR sinyallerinin sıcaklığa bağlılığı. Üst ek: Örneklerin 130 K’ de alınmış ESR sinyallerinin şekillerinin karşılaştırılması.	83
4.17:	Farklı kalınlıklarda Ge ara katman üzerine büyütülmüş örneklerin XRD spektrumları.	94
4.18:	Farklı kalınlıklarda Ge ara katmanları üzerine depolanan Mn’ ın, tavlama işleminden sonra yapı içerisinde bulunma yüzdesi.	95

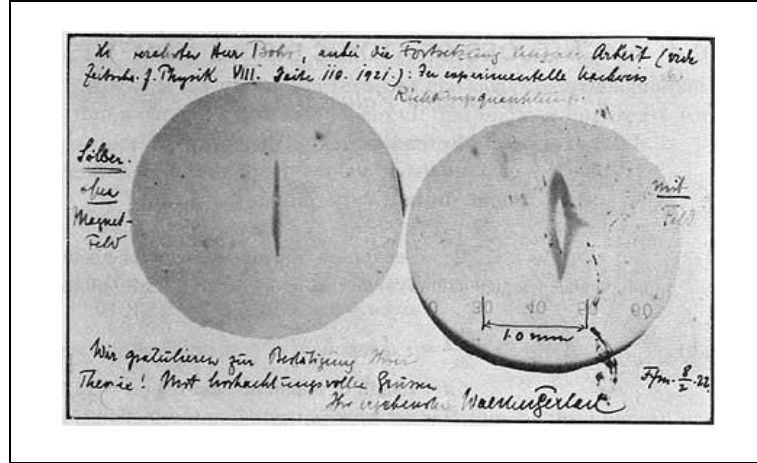
4.19:	35 nm, 70 nm ve 140 nm Ge katmanı üzerine büyütölmüş örneklere ait SEM görüntöleri.	96
4.20:	a) 35nm, b) 70nm ve c) 140nm Ge katmanı üzerine büyütölmüş örneklere oluşan fazlara ait detaylı XRD spektrumu.	97
4.21:	S35' e ait TEM görüntüsü.	98
4.22:	S35, S70 ve S140' a ait a)10 K' de ve b)1000 Oe' de alınmış histeresis eğrileri.	100
4.23:	a) S70 ve b) S140 örneğlerinin 323 K ile 223 K arasında alınmış düşük sıcaklık ESR spektrumları.	101
4.24:	a)S35, b) S70 ve c) S140' ın 210 K' de 0-180° arasında açığı bağılı davranışları gösteren ESR spektrumları.	102
4.25:	S35, S70 ve S140' ın a) 300 K ve b) 243 K' de alınmış ESR rezonans çizgileri.	103

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon

- Spin Elektroniğine Geçiş Süreci

Otto Stern ve Walther Gerlach'ın 1922 yılında gümüş atomları ile yaptıkları deney sonucu, homojen olmayan manyetik alan içinden geçirilen elektronların, iki farklı yöne saptığı gözlemlenmiştir. O yıllarda gümüşün atomik konfigürasyonunun doğru olarak bilinmemesinden dolayı, deney sonucunda gördükleri yarıma ile açısal momentumun kuantize olduğunu ispat ettiklerini düşünmüşlerdir. Oysaki elektron dizilimi $5d^1$ ile biten gümüş elementinin orbital açısal momentumu sıfırdır. Deney neticesinde görülen sapma, son yörüngede bulunan bir elektronun spininin (aşağı ve yukarı) varlığını belirtmiştir. W. Gerlach'ın deney sonucunda ışılda gördüğü 0.2 mm'lik yarılmayı, 8 Şubat 1922 yılında Niels Bohr' a ilettiği mektupla paylaşmıştır. Gerlach'ın mektubuna eklediği orijinal sonuçları Şekil 1.1' de bulabilirsiniz [1], [2].



Şekil 1.1: W. Gerlach'ın manyetik alan olmadan (sol), manyetik alan altında (sağ) aldığı orijinal datalar.

Bu önemli deney sonucunun, bilim adamlarının dikkatini çekmesi ise uzun yıllar almıştır. Elektronun keşfedilen bu spin özelliğinin, teknolojiye adapte edilerek bir sonraki nesil elektronik cihazların alt yapısını oluşturması fikri ise, Intel grubu kurucu ortağı Gorden Moore' un 1965 yılında yayınlanan makalesinde, her 18 ayda, entegre devredeki transistör sayısının iki katına çıkacağını söylemesi üzerine, bilim

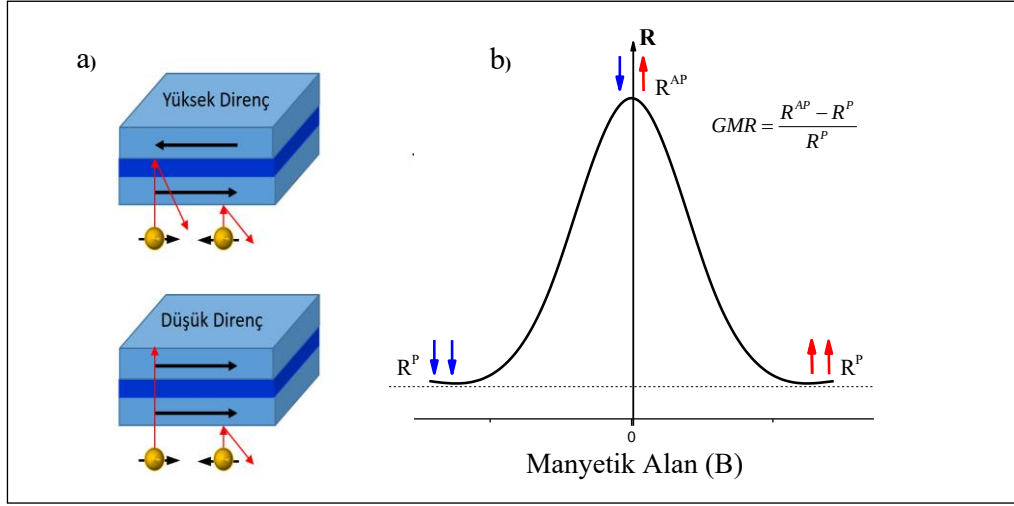
insanlarının yeni arayışlara girmesi ile başlamıştır [3]. Moore Kanunu olarak bilinen bu öngörü 1970' li yıllardan itibaren şaşırtıcı derecede doğru sonuç vermiştir. Aynı yıllara denk gelen moleküler demet epitaksi (Molecular Beam Epitaxy - MBE), iyon demeti saçtırma (Iyon Beam Sputtering – IBS) gibi hassas büyütme tekniklerine gösterilen gelişmeler de, elektronik endüstrisinin, cihazları ve bileşenlerini olabildiğince küçük boyutlarda indirme ve daha hızlı, kompleks devre oluşturma çabalarına destek olmuştur. Böylelikle, devre üzerine yerleştirilen eleman sayısı Moore yasasında beklendiği ölçüde artış göstermiştir. Ancak bu artış ve teknolojiye ilerleme, bir anlamda klasik elektron elektroniğine dayanan teknolojinin de vaktinin dolmaya başladığının göstergesi olmuştur [4].

Moore' un gözlemlerine ve öngörüsüne dayanarak, klasik elektroniğin bu hızlı yükselişinin yakın gelecekte tükeneceğini ve başka teknolojilere, yeni yol haritalarına ihtiyaç duyulacağını söylemesinin üzerinden geçen 50 yılın ardından, elektronik endüstrisi fiziksel limitlere takılmaya ve Moore yasasındaki artış oranını devam ettirememeye başlamıştır. Özellikle transistör boyutlarının 90nm' nin altına düşmesi ile başlayan aşırı ısınma probleminin ve devre üzerine daha çok eleman yerleştirmek adına transistörler arasındaki mesafenin 28nm' nin altına indirilmesi, daha önce rastlanmayan kuantumsal etkilerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Teknolojinin ve nano boyut üretim tekniklerinin gelişmesi ile geline bu limit değerler, cihazlarda ısınmaya, güç kaybına ve özellikle de göz ardı edilemeyecek oranda, elektronun kuantum etkilerinin belirmesine yol açmaya başlamıştır. Bu etkiler sonucu, endüstri ve bilim dünyası tarafından, birim alandaki transistör sayısındaki artış ve boyutlardaki küçülme ile bir anlamda klasik elektron elektroniğine dayanan teknolojinin de vaktinin dolmaya başladığı anlaşılmıştır [5]. Bu yüzden bilim adamları, oluşan problemlerin önüne geçecek ve Moore yasasının yıllarca süren uyumunu devam ettirecek teknolojinin spintronik elektroniği ile aşılabileceğini öne sürmüşlerdir [6].

Spintronik, elektronik devrelerde elektronun sadece yükünün değil, kuantumsal özelliği olan spininin de kullanılması ile başlayan ve klasik elektron elektroniğinin çok üzerinde özelliklere sahip cihazların üretilmesine imkân sağlayan yeni nesil teknolojinin adıdır. Spin elektroniği, günümüzün yarıiletken mikro elektroniği ile elektronların birbirleri ve manyetik alan ile olan etkileşimleri sonucu ortaya çıkan spine bağlı etkileri birleştirmektedir. Böylece şu an ki yarıiletken teknolojisinde kuantum etkilerden dolayı 15nm' nin altına düşürülemeyen boyutların, elektronun spin özelliğinin kullanarak, 1nm civarlarına düşürülmesini ve devre üzerindeki

eleman sayısının da rahatlıkla arttırılabilmesini sağlayacağı düşünülmektedir. Klasik elektroniğin temelleri elektron yükü ve enerjisine bağlı olduğu için, üretilen cihazlarında performansları, hız ve enerji kaybı ikileminden dolayı sınırlanmış durumdadır. Spin elektroniği ise elektronların spinlerinin “ aşağı” ve “ yukarı” yönelmeleri esasına dayandığı için bu cihazlar daha düşük enerji kayıpları ile daha hızlı çalışma potansiyeline sahiptirler. Ayrıca spintronik teknolojisi ile üretilen cihazlar, düşük enerji ihtiyaçları, güç kesilse dahi hafızalarının silinmemesi, işlem hızlarının yüksekliği, çok daha küçük boyutlara indirgenebilmeleri ve şu an ki Si-tabanlı yarı iletken teknolojisine uyumlarından dolayı yeni nesil teknoloji adına büyük avantaj sunmaktadırlar [7], [8].

Belirtildiği gibi elektronun spin özelliğine bağlı etkilerin, yeni teknolojiyi fark edilecek derecede etkileyebilecek avantajları bulunmaktadır. Bu etkilerin gözlemlenebileceği spintronik çalışmalar için, özellikle eşlenmemiş elektrona sahip ferromanyetik malzemelerin sergiledikleri spin etkilerinden yararlanılmıştır. Ferromanyetik malzemeler ile yapılan en işlevsel cihaz uygulamaları ise Dev Manyetodirenç (GMR) ve Tünel Manyetodirenç (TMR)’ dir. Sırası ile 1988-1989 yılında Albert Fert ve Peter Grünberg tarafından keşfedilen GMR, spin elektroniğinin başlangıcı olarak kabul edilerek, ikilinin 2007 yılında fizik dalında Nobel ödülü almasını sağlamıştır [9]-[11]. Ferromanyetik ve manyetik olmayan 10 Å kalınlığında ince filmlerin arka arkaya büyütülmesi sonucu oluşan bu yapıda, metalin direnci iletkenlik elektronlarının ortalama serbest yoluna bağlıdır. Elektronun serbest yolu kısaldıkça, direnç artmaktadır. Yapılan deney sonucunda, 2 Tesla manyetik alan uygulanıp, ferromanyetik Fe katmanlarının spinleri aynı yönelime getirildiğinde direncin minimum, alan uygulanmayıp, Fe katmanlarının spinlerinin yönelimleri farklı olduğunda ise direncin maksimum olduğu görülmüştür. Şekil 1.2’ de şematik gösterimde’ de görüldüğü üzere, alanın etkisine bağlı olarak dirençte ölçülen bu değişim, iletkenlik elektronlarının, manyetik olmayan ara katmandan, ferromanyetik katmanların spinlerinin yönelimine bağlı olarak saçıldıklarının ispatı niteliğindedir. Neredeyse sabit disk sürücülerinin tamamı içerisinde GMR tabanlı okuyucu kafa bulundurmaktadır. Ayrıca GMR teknolojisindeki gelişmeler, RAM’ lere de bu özelliklerin eklenmesine olanak sağlamış ve günümüzde ticari olarak da bulunan, kalıcı manyetik rastgele erişilebilir hafızaların (MRAM) ortaya çıkmasına imkan vermiştir [8]-[12].



Şekil 1.2: a) GMR etkisinin şematik gösterimi, b) manyetik katmanların paralel ve antiparalel olma durumlarına göre elektronun transferi sırasında karşılaştığı magnetodireç.

- Spin Elektronığı için Malzeme Arayışı

Günümüzde spintronik alanında ilgi çeken ve umut vadeden çalışmaların konuları iki başlık altında toplanmıştır. Birinci alanda yapılan çalışmalarda, şu an ki GMR teknolojisini geliştirmeye odaklanılmıştır. Bu kapsamda ise, yönlendirilmiş spin miktarı fazla olan yeni malzemeler üretilmeye ve spinleri daha iyi filtreleyecek yeni dizaynlar geliştirilmeye çalışılmaktadır.

İkinci başlık altında yapılan araştırmaların amacı, spinlerin transferi, enjeksiyonu ve dedekte edilebilmesi için kullanılabilecek yeni malzemeler geliştirmektir. İstenilen özelliklere sahip bu yeni malzemeler üretilerek, var olan mikro elektronik cihazların içine entegre edildiği takdirde, onları çok daha etkili ve ekstra fonksiyonlara sahip cihazlar haline getirebilecekleri öngörülmektedir. Bu tez kapsamında yapılan araştırmalar, spintronik çalışmalarının ikinci başlığı altında yapılan çalışmalara dâhil edilebilir. Tez boyunca, klasik yarıiletken teknolojisi ile uyumlu, manyetik özellikleri yükseltilmiş ferromanyetik yarıiletken malzemeler oluşturma amacı ile Si(001) ve Si(111) altaş üzerine farklı büyütme parametrelerinde ince filmler hazırlanmıştır.

Yeni nesil cihazlar için spintronik araştırmalar dâhilinde, spin transferini, spin enjektasyonunu ve spinlerin algılanmasını sağlayacak manyetik malzeme üretim çalışmaları iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Bunların ilkinde, yarıiletken üzerine ferromanyetik metal büyütülmesi ile spin enjeksiyonu sağlanabilen yeni yapılar üretilir. İkinci yöntemde, yarıiletkenler içine manyetik iyonlar yerleştirilerek,

çeşitli değiş-tokuş etkileşimleri neticesinde, yarıiletken filmi ferromanyetik hale getirilmesi amaçlanmıştır. İlk bakışta ferromanyetik yarıiletken oluşturmak için en kolay yöntemin yarıiletken üzerine ferromanyetik metal kaplaması olduğu düşünölmüş ve çalışmalar bu alanda hızlanmıştır. Ferromanyetik metaller, cihazlarda spin enjektasyonu sağlamak amacı ile Ohmic, Schottky ve tünelleme kontakları olarak kullanılmıştır. Ancak bu kontaklar, metal-yarıiletken ara yüzeyindeki iletkenlik uyumsuzluktan dolayı spinlerin saçılmasına neden olmuştur. Hatta spin polarizasyonu yarıiletkenin içerisindeki ilk birkaç nanometreden sonra hızlıca bozulmuştur. Yukarıda bahsi geçen problem neticesinde ölçüm sonuçlarında karşılaşılan düşük spin enjeksiyon oranları, bu teknikle, istenilen verimlilikte ve klasik mikro elektronikle uyumlu yeni nesil spintronik cihazların uygulanabilir örneklerinin üretilemeyeceği anlaşılmıştır. Bundan dolayı da fabrikasyonu kolay, klasik mikro elektronik teknolojisi ile uyumlu ve oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren yeni malzeme ihtiyacı tekrar oluşmaya başlamıştır. Bu ihtiyaçlara karşılık sahip oldukları özelliklerle spintronik teknolojisine umut olan seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler bir sonraki bölümde anlatılmıştır.

1.2. Tezin Genel Hatları ile Tanıtımı

Bu tez dört bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde bu çalışmanın yapılmasının altında yatan en temel sebep ve motivasyon kaynağı olan spin elektronığının, son yıllarda hayatımıza hangi keşifler ve hangi ihtiyaçlar doğrultusunda girdiği hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca tezin genel hatları ile tanıtımı da bu bölümde yapılmıştır.

İkinci bölümde spin elektronığının günümüz mikro elektronik cihazlarına adapte edilebilmesi için ihtiyaç duyulan malzemelerden olan seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlerin genel özellikleri ve DMS yapılarında gözlemlenen ferromanyetik davranışa sebep olan etkileşimlerden bahsedilmiştir. Ayrıca günümüz yarıiletken teknolojisine, elektronun spin özelliğinin eklenebilmesi için 1960' lı yıllardan günümüze kadar çalışılmış olan malzemeler üzerinde durulmuştur. Bu malzemelerin arasından sahip olduğu hangi özellikler nedeniyle GeMn DMS yapısının seçildiği ve bu tez boyunca çalışıldığđı belirtilerek son yıllarda yapılan çalışmaların özeti sunulmuştur.

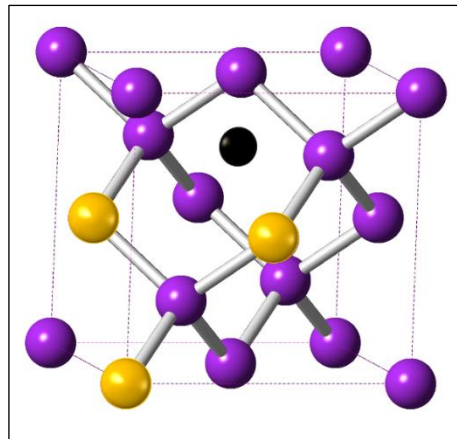
Üçüncü bölümde, genel olarak numunelerin hangi tekniklerle büyütüldükleri ve hangi yapısal, elektronik ve manyetik karakterizasyon teknikleri ile incelendikleri anlatılmıştır. Büyütmelerin ve bir takım analizlerin yapıldığı ultra yüksek vakum odalarının bileşenleri detaylı şekilde açıklanmıştır. Ayrıca sırasıyla, Mn_xGe_{1-x} ve Mn_5Ge_3 yapılarının büyütülmesinde kullanılan Moleküler Demet Epitaksi (MBE) ve Katı Faz Epitaksi (SPE) yöntemleri incelenerek, spin elektronığı ve yarıiletken teknolojisi için tercih edilme sebeplerinden bahsedilmiştir.

Dördüncü bölümde, tez kapsamında yapılan Mn_xGe_{1-x} ve Mn_5Ge_3 ince filmleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalar anlatılmış ve sonuçları yorumlanmıştır. Öncelikle alttaş temizleme prosedürünün önemine dikkat çekilmek istenmiş ve temizlenmiş ve temizlenmemiş alttaş üzerine yapılan büyütmelerin filmin yapısına etkisi gözler önüne serilmiştir. Sonrasında, Mn_xGe_{1-x} DMS sistemlerinin, spintronik cihazlara uyumlu hale getirilebilmesi için aşılması gereken, düşük Mn konsantrasyonu, düşük Curie sıcaklığı ve istenmeyen ikincil fazlar gibi problemlere çözüm olabilecekleri düşüncesi ile üç farklı çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk adımda Mn atomlarının segregasyonunu engellemek ve çözünürlüğünü arttırmak amacı ile Ge/MnGe ardışık katmanları şeklinde büyütülmüş Mn_xGe_{1-x} filmlerinin özellikleri incelenmiş ardından 100, 130, 150 °C arasından, filmin optimum büyüme sıcaklığı bulunmuştur. Son olarak ise Mn atomlarının Ge atomları ile yer değiştirme oranını arttırmak amacı ile N_2 basıncı altında büyütülen örneğin özellikleri incelenmiştir. Bu bölümün son kısmında ise yarıiletken içerisine doğrudan spin enjeksiyonu yapabilecek üstün özelliklere sahip olan ve son yıllarda bilim dünyasının dikkatini çeken Mn_5Ge_3 yapısından ve yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir. Bu yapının Si teknolojisi ile uyumlu hale getirilmesi için üzerine beş farklı kalınlıkta Ge katmanı büyütülen Si(111) alttaşlar, SPE yöntemi ile Mn_5Ge_3 kaplanmıştır. Bu şekilde Ge tabaka kalınlığının, Mn_5Ge_3 yapısının morfolojik ve manyetik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

2. SEYRELTİLMİŞ MANYETİK YARIİLETKENLER

2.1. DMS Sistemlerin Tanımı

Manyetik olmayan yarıiletkenler, geçiş elementleri (Transition Metals - TM) ya da nadir toprak (Rare Earth - RE) elementleri gibi manyetik iyonlar ile katkılanarak manyetik yarıiletkene dönüştürülebilirler. Bu işlem sonucunda oluşan malzemeye ise seyreltilmiş manyetik yarıiletken (DMS) denir. Seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler, ev sahibi yarıiletken içerisine çok düşük oranlarda eklenmiş manyetik katkılardan meydana gelir. DMS çalışmalarında, çeşitli büyütme yöntemleri ile sisteme gönderilen manyetik katkılar, yarıiletken matrisinin içine farklı şekillerde dahil olabilmektedirler. Katkılanan manyetik atomlar yarıiletken örgüsünde bulunan atomlarla yer değiştirebilir ya da örgüdeki atomlarla yer değiştirmeden ara bölgelere girerek yarıiletkenin içerisine kusur olarak dahil olabilirler. Anlaşılacağı üzere DMS yapılarda istenilen, örgüdeki atomların yerine geçerek yarıiletken içinde çözünmüş manyetik iyonlar katkılamaaktır. Ancak bahsedildiği gibi örgüde ara bölgelere oturarak, sistemin içinde kusur gibi davranan manyetik katkılara da DMS malzemelerde sıklıkla rastlanmaktadır. Atomların yerleşme düzenlerini daha iyi anlayabilmek için Ge yarıiletkeni içerisinde iki farklı şekilde dâhil olmuş Mn atomlarından oluşan bir DMS yapısının birim hücreğini Şekil 2.1’ de inceleyebilirsiniz.



Şekil 2.1: Elmas kübik yapısındaki Ge yarıiletkeninin örgüsüne Mn atomlarının dâhil olması ile oluşan seyreltilmiş kristal manyetik yarıiletkenin gösterimi. Sistem içerisine Ge atomları (mor daireler) ile yer değiştirerek (sarı daireler) ve ara bölgelere girerek (siyah daire) dâhil olan Mn atomlarının gösterimi.

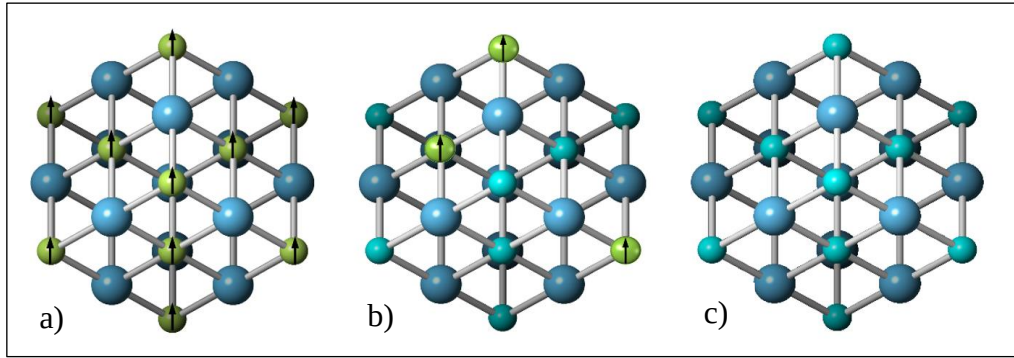
Bununla birlikte ilk yıllarda yapılan DMS çalışmalarında, üretilen malzemelerin büyük bir kısmı amorf bir yapıya sahiptir. Ancak, amorf DMS malzemelerin, içindeki çok sayıda kusur ve atomik yapılarındaki bozukluk, uzun aralıklı atomik düzenin sağlanarak ferromanyetik etkileşimlerin etkin hale geçmesini engellemektedir. Buna rağmen amorf ya da kristal olması değil, gerçek DMS malzemelerin tek gerekliliği, tek fazlı sistemden meydana gelmiş olmalarıdır. Çünkü yapıların içinde oluşacak ikincil fazların, malzemeye, lokalize manyetik değiş-tokuş etkileri sonucunda ekstra ferromanyetik davranışlar eklemesi söz konusu olsa bile, sistemin genel manyetizmasına bir katkıları olmaz. Bu yüzden DMS sistemlerinde oluşturulmaya çalışılan malzemeler, taşıyıcı vasıtalı ferromanyetizma gösteren tek fazlı yapılardır.

2.2. DMS Sistemlerinin Gelişim Süreci

Seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlerle ilgili yapılan çalışmaların başlaması 60' lı yılların sonuna denk gelmektedir. Bu yıllarda özellikle Eu kalkonitler (EuSe, EuS, EuO) ve Cr kalkonitler (CdCr_2Se_4 , CdCr_2S_4) üzerine birçok araştırma yapıp heyecan verici çeşitli özellikler bulunmuştur [13], [14]. Bu yapılar Şekil 2.2.a)' da resmedildiği gibi içerisinde periyodik olarak manyetik momentlerin dizilim gösterdiği yarıiletken yapılardır. Ancak bu yapıların, düşük Curie sıcaklığı ve büyütme koşullarındaki zorluklardan dolayı, pratikte gerçekleştirilebilecek uygulamalar için yeterli olmadıklarının bilim adamları tarafından anlaşılması üzerine, bu yapılar üzerindeki ilgi azalmıştır.

1980' li yılların başında ise 2. nesil DMS çalışmaları başlamıştır. Bu süre zarfında hazırlanan seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler *II-VI* ve *IV-VI* gruplarının oluşturduğu bileşiklerdir [15]. $A_{1-x}^n\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$ şeklinde formüle edilen ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) üçlü yapıdan oluşan bu bileşiklerin içindeki elementlerin oranları değiştirilerek, örgü sabitleri, bant parametreleri kolaylıkla ayarlanabilmiştir [16]. Ayrıca *sp* bandı elektronları ile Mn^{+2} iyonlarının *d* elektronları arasındaki güçlü değiş tokuş etkileşimi, sistemin içinde metal-yalıtkan geçişi, Faraday dönüşü gibi birçok optik ve elektronik özelliklerin gözlenmesine sebep olmuştur. Bu malzemelerde katyonların değerlik elektronları, sistem içerisindeki manyetik iyonun elektronları ile eşleştikleri için bu şekildeki DMS yapıları bulk ya da ince film olarak hazırlamakta oldukça kolay hale gelmiştir [17], [18]. Sağladıkları bu kolaylıklar ve sergiledikleri

optik ve elektronik özelliklerinden dolayı, üzerlerine çok araştırma yapılmasına karşın bu malzemeler ile istenilen ferromanyetik özelliklere ulaşılamamıştır. Çünkü *II-VI* tabanlı bu DMS malzemeleri *p* ve *n*-tipi katkılamada yaşanan zorluklar sonucunda malzemelerin deşik, elektron konsantrasyonu gibi, DMS sistemlerinde taşıyıcı kaynaklı ferromanyetizmanın temelini oluşturan parametreleri değiştirilememiş ve sistem içerisinde antiferromanyetik süper deşik-tokuş etkileşimi baskın hale gelmiştir [19]. Mn spinlerinin antiferromanyetik etkileşimi sistemin, paramanyetik, antiferromanyetik veya spin glass davranış sergilemesi ile neticelenmiştir [15]-[20]. PbMnTe, GeMnTe gibi *IV-VI* gruplarına ait elementlerle üçlü bileşik olarak hazırlanan DMS yapılar da ise *II-VI* grubunun aksine taşıyıcı konsantrasyonu modifiye edilebilerek, sistemin manyetik özellikleri değiştirilebilmiştir [21]. Ancak geçiş elementlerinin katkılanması ile birlikte manyetik özelliklerde Curie sıcaklığında görülmesi beklenen artışa hiçbir zaman ulaşılamamıştır.



Şekil 2.2: Üç çeşit yarı iletkenin gösterimi. a) Manyetik elementlerin yarı iletken içerisinde periyodik dizilim gösterdiği, manyetik yarı iletken b) manyetik olmayan yarı iletken ile manyetik elementlerin katkılanması sonucu oluşan, seyreltilmiş manyetik yarı iletken (DMS), c) İçerisinde manyetik iyon bulunmayan, manyetik olmayan yarı iletken.

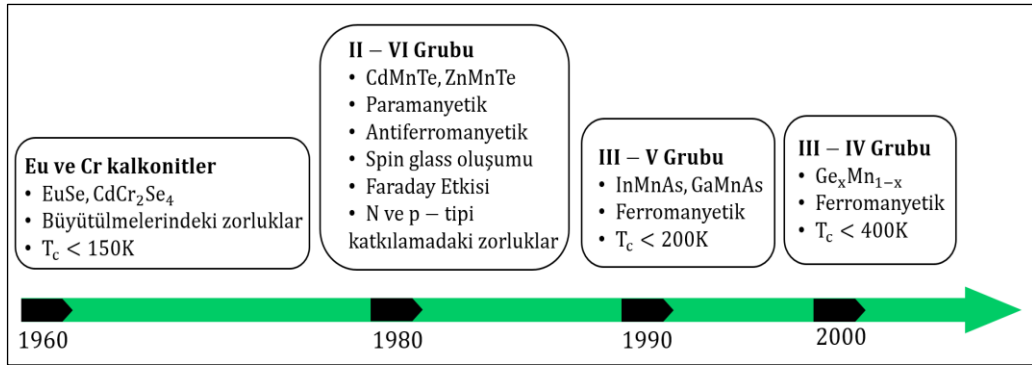
Bir diğer DMS süreci ise, 1990'lı yıllarda GaAs, InAs gibi *III-V* grubu üzerinde yapılan çalışmalar ile başlamıştır. Bu yıllarda moleküler ışın epitaksi yöntemi gibi denge dışı büyütme tekniklerindeki gelişmelerinde etkisi ile geçiş elementlerinin yarı iletken içerisindeki çözünme oranlarının artırılabilmesi de DMS çalışmalarının ivme kazanmasını sağlamıştır. Çünkü geçiş elementleri atomlarının denge koşullarında yarıiletken içerisinde miktarları 10^{18} cm^{-3} civarındadır [22]. Bu seviyenin üzerine çıkıldığında, geçiş elementlerinde yüzeyde birikme eğilimi ve sistemde farklı fazların oluşması gibi istenmeyen durumlar oluşmaktadır. Denge koşullarında yapılan

büyütmeler sonucunda, % 18 Mn oranına sahip *n*-tipi InAs ince filmlerin paramanyetik davranış gösterdiği ispatlanmış olmasına rağmen, Ohno ve arkadaşları bu alanda çalışmaya devam etmiş ve ilginç sonuçlar bulmuşlardır [23]. Mn atomlarının yarıiletken içerisindeki çözünme oranını arttırmak ve ikincil faz oluşumunun önüne geçmek için grup, düşük sıcaklık MBE sistemi kullanarak denge dışı büyüme tekniklerinin DMS oluşturmak için ne kadar önemli olduğunu ispatlayıcı çalışmalar yapmış ve önemli sonuçlar elde etmiştir. Bunların neticesinde sırasıyla 1992 yılında % 1,3 Mn konsantrasyonuna sahip InMnAs filminde 35 K' e kadar, 1996 yılında ise Mn katkılanmış GaAs filmlerde 110 K' e kadar ferromanyetizma gözlemlemiştirler [24], [25]. Bu çalışmalardan günümüze kadar geçen sürede Mn-katkılanmış GaMnAs hetero yapılarda görülen en yüksek Curie sıcaklığı ise 173 K ile Wang ve arkadaşlarına aittir [26]. Ancak Ohno' nun yaptığı bu çalışmalarda ferromanyetik histeresis eğrileri ve kalıcı mıknatıslanma *p*-tip InMnAs' de gözlemlenmesine rağmen *n*-tip InMnAs' de dedekte edilememiştir. Bu çalışma, DMS yapısındaki ferromanyetik davranışın sadece deşiklerin çoğunluk taşıyıcı olması durumunda ortaya çıktığını ve DMS' lerde manyetizmanın deşik kaynaklı olduğunu işaret eden ilk kanıt olmuştur [27], [28].

III-V grubu DMS sistemlerinde olduğu gibi MBE tekniğinin ilk dönemlerinde denenilen *III-IV* grubu GeMn DMS çalışmaları da oluşan çökeltilerden dolayı gerçekleştirilememiştir [29], [30]. DMS sistemi içerisinde oluşan Mn_5Ge_8 , $Mn_{11}Ge_8$, Mn_5Ge_3 gibi ikincil fazlardan dolayı yüksek sıcaklıkta gösterdikleri ferromanyetizmanın kaynağının taşıyıcı kaynaklı olmaması, GeMn sistemleri içinde kusur olarak görülmelerine sebep olmuştur [31], [32]. Yapılan çalışmalar sonunda, alttaş sıcaklığı 85°C' nin altına indirildiğinde bu fazların oluşumun engellendiği ancak bu düşük sıcaklığın kristal kalitesine verdiği olumsuz etkilerden dolayı, örgüde kusurların oluşumuna sebebiyet verdiği anlaşılmıştır [33]. Kaminski ve Das Sarma bu kusurların, sistem içerisinde homojeniteyi bozarak lokalize yük taşıyıcı durumlarının oluşumuna sebep olduğu için, DMS sistemindeki taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı ferromanyetizmanın da homojen olmayacağını öngörmüştür [34].

III-IV grubu InMnAs, GaMnAs malzemeleri üzerinde teorik ve deneysel olarak yapılan çalışmalar ile DMS yapılarının ferromanyetik davranışları ve oluşum mekanizmaları hakkında bilgiler elde edilmiştir. Bu yıllarda, seyretilmiş manyetik yarıiletken malzemeleri geliştirme konusu bilim dünyasında en çok çalışılan başlıklar arasına girmiştir [17], [35]-[39] . Bunun üzerine Park ve Dietl teorik çalışmalar

doğrultusunda aynı ferromanyetik davranışın daha önce pek dikkat çekmemiş olan IV-grubu ferromanyetik yarı iletken sistemler de gözlemlenmesi gerektiği tahmini üzerine, Mn_xGe_{1-x} yapılarını çalışmışlardır. Böylece DMS çalışmaları tekrar odak noktası olmuş ve yeni bir ivme kazanmıştır [40], [41]. IV grubu yarıiletkenlere spintronik teknolojisinde büyük ilgi gösterilmesinin sebebi, düşük spin-orbital etkileşimi ve örgü ters simetrisi sayesinde spin yaşam ve bağdaşım sürelerinin geliştirilebilir olmasıdır. Bu değiştirilebilir özelliklerinin yanı sıra geçiş metali katkılanmış IV-grubu yapıların, elektronik teknolojinin temelini oluşturan Si ile uyumu yarıiletken endüstrisinin dikkatinden kaçmamıştır. Mn, Cr, Co, Fe gibi elementlerin tek olarak ya da ikili şekilde, çeşitli yöntemlerle Ge ve Si içerisine katkılanması sonucu ferromanyetik özellik gösterdiği ispatlanmıştır [42]. Yapılan deneysel çalışmalarda, Ge içerisinde taşıyıcı kaynaklı ferromagnetizmanın varlığı, yani DMS yapısının oluşturulabildiği doğrulanmıştır.



Şekil 2.3: Spintronik malzeme geliştirme çalışmalarının zaman çizelgesi.

Yapılan teorik çalışmalar Mn' nin özellikle Ge örgüsündeki atomlar ile yer değiştirilerek katkılандığında yapıyı ferromanyetik hale getirdiğini işaret etmektedir. Bu şekilde katkılanan Mn atomları Ge matrisi içerisinde +2 değerlikli safsızlık olarak davranarak, manyetik Mn katkıları arasındaki değiş tokuş etkileşiminin kaynağı olan, deşik konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Buna rağmen Mn-katkılanmış Ge DMS sistemlerinde ferromagnetizmanın kaynağı yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY), Zener modeli, çift değiş-tokuş gibi, önerilen birçok model ve mekanizma ile anlaşılmaya çalışılmaktadır [43]-[45].

2.3. DMS Sistemlerinde Ferromanyetizmanın Kaynağı

Elektronlar arasındaki etkileşimler, malzeme içerisinde spinlerin veya manyetik momentlerin birbirleri arasında iletişim kurmasını sağlar. Bu da sistem içerisinde bulunan manyetik fazlara bağlı olarak, kısa ya da uzun mesafeli manyetik düzen oluşmasına sebep olur. Elektronlar arasındaki en basit değiş-tokuş etkileşimi, dipol-dipol etkileşimidir. İki manyetik dipolün (μ_1 ve μ_2) birbirlerine göre pozisyonlarına (r) bağlı olarak etkileşim enerjileri,

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (1.1)$$

şeklinde verilmiştir [46], [47].

Formülden de anlaşıldığı üzere bu enerji, manyetik momentlerin birbirlerine göre hizalanmalarına ve mesafelerine bağlıdır. Mikroskobik boyutlarda iki çubuk mıknatıs arasındaki enerjiyi hesaplamada oldukça güçlü sonuçlar veren bu denklem atomik boyutlara inilince yani $\mu_1 = \mu_B$ ve $r = 1\text{\AA}$ olarak ayarlandığında $E = 10^{-23}$ Joule = 1K sonucunu vermektedir. Diğer bir deyişle atomik boyutta oda sıcaklığında gözlemlenen ferromanyetizmayı açıklayamamaktadır.

Aynı işarete sahip yükler arasındaki uzaklığa bağlı olarak değiş-tokuş etkileşimi nedeni ile enerjide meydana gelen bu değişim, elektrostatik bir etkileşimdir. Bu etkileşimin tanımı ve gerçek kaynağı kuantum mekaniği ile birlikte anlaşılmıştır. Yükler arasında gözlemlenen değiş-tokuş etkileşimi, elektronların Pauli dışarlama ilkesine uyan parçacıklar olmasına dayanmaktadır. Pauli dışarlama ilkesine göre aynı spine sahip iki fermiyon aynı anda aynı yerde bulunamaz. Elektronların birbirlerine göre mesafelerine bağlı olarak spin yönelimlerinin farklılık göstermesi sonucu elektrostatik enerjinin değişmesi' de bir fermiyon olan elektronların bu kurala uyması gerekliliğinden ortaya çıkmıştır. Eğer iki i ve j atomu sırasıyla S_i ve S_j spin açısai momentumlarına sahipse, bu iki atom arasındaki değiş-tokuş enerjisi E_{ex} , Heisenberg modeline göre aşağıdaki ifadeyle verilir,

$$E = -2JS_iS_j = -2JS_iS_j \cos \varphi \quad (1.2)$$

Burada J değiş-tokuş integrali, φ ise spinler arasındaki açıdır. Eğer J pozitif ise, E_{ex} ; spinler paralel olduğunda ($\cos \varphi = 1$) minimum, antiparalel olduğunda ($\cos \varphi = -1$) maksimumdur. Eğer J negatif ise minimum enerji durumu spinlerin antiparalel ($\cos \varphi = -1$), maksimum enerji durumu spinlerin paralel olduğu durumdur. Yukarıdaki denklem incelenirken, ferromanyetizmanın komşu atomların spin momentlerinin paralel yönelimlerinden kaynaklandığı ve her etkileşimde olduğu gibi bu mekanizmada da sistemin minimum enerji durumunu tercih edeceği de dikkate alınmalıdır. Bu sonuçlar ışığında ferromanyetizmanın oluşması için değiş-tokuş integralinin pozitif bir değer alması gerektiği net şekilde anlaşılmaktadır.

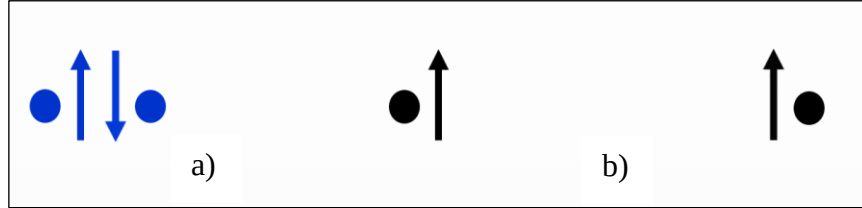
Manyetik olmayan yarıiletkenler ile manyetik elementlerin atomları kısmi olarak yer değiştirdiğinde çeşitli sebeplerle, lokal spin momentleri arasında uzun aralıklı değiş-tokuş etkileşimlerinin oluşmasına sebep olur. Buna sebep olan direkt olmayan değiş tokuş etkileşimleri ise ev sahibi yarıiletkenin manyetik özelliklerini tamamen değiştirmektedir. Bölümün devamında iki ana başlık altında direkt ve direkt olmayan değiş- tokuş etkileşimleri detaylı olarak anlatılmıştır [48].

2.3.1. Direkt Değiş-Tokuş Etkileşimi

Direkt değiş tokuş mekanizması dalga fonksiyonları üst üste gelecek kadar yakın momentler arasında gerçekleşir. Bu mekanizma güçlü olmasına rağmen, kısa mesafeli etkileşim sağladığı için iyonlar birbirlerinden ayrıldığında hızlıca düşen bir mıknatıslanma sergilemektedir. Atomlar birbirlerine çok yakın olduğunda Coulomb etkileşimi minimum olur ve elektronlar birbirlerinin çekirdekleri arasında hareket edebilir duruma gelirler. Bu da elektronların aynı zamanda aynı yerde bulunabilme ihtimallerini yükseltmektedir. Ancak Pauli dışarlama ilkesine göre, birbirine bu kadar yakın ve tamamen benzer iki elektronun spinlerinin ters yönelim göstermesi gerekliliği bulunmaktadır.

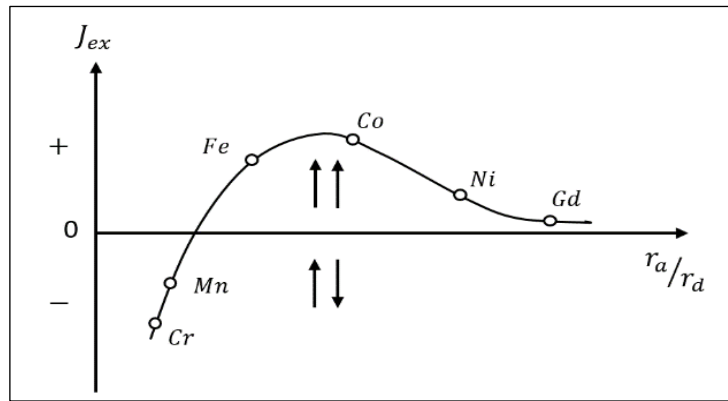
Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılaacağı üzere, direkt etkileşim gösteren sistemlerde elektronun komşu atomları ile aralarındaki mesafe kısa ise, vakitlerin çoğunu yanlarındaki komşu atomlarda geçirdikleri için Pauli dışarlama ilkesi kuralına uyarak, spinlerini birbirlerine göre antiparalel olacak şekilde hizalarlar. Eğer atomlar

birbirlerinden yeterince uzaksa, elektron-elektron itme kuvvetini minimize ederek elektronlar da birbirlerinden uzak konumlarda bulurlar. Bu durumda, elektronları sınırlayan bir kural olmadığı için sistemde spinler birbirlerine paralel olarak hizalanırlar. Direkt etkileşim sisteminde elektronların konumlarına göre farklılık gösteren spin yönelimleri Şekil 2.4’ te bulabilirsiniz.



Şekil 2.4: Atomlar arası mesafenin a) küçük ve b) büyük olduğu durumlarda elektronların spinlerinin doğrudan etkileşim sonucu sergiledikleri düzen.

Heisenberg tarafından geliştirilmiş olan, komşu lokalize elektronlar arasındaki direkt değiş-tokuş etkileşimi Şekil 2.5’ de gördüğünüz Bethe- Slater eğrisiyle gösterilmiştir. Değiş-tokuş integralinin, elektron bulutunun ortalama çapı ile atomlar arasındaki mesafenin birbirlerine göre oranına bağlılığını gösteren bu eğri özellikle Mn bileşiklerinde manyetik düzen ve Curie sıcaklığındaki değişimi açıklamada çok faydalı olmuştur. Şekilde r_a , komşu iki atom arasındaki mesafe, r_{3d} ise 3d elektronlarının orbital yarıçapını temsil etmektedir [49].



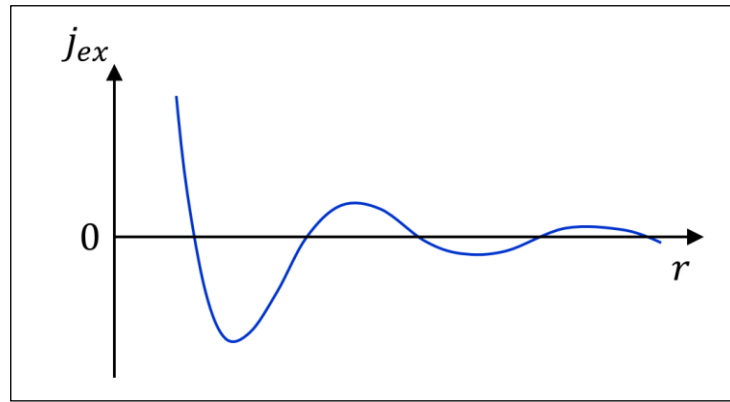
Şekil 2.5: Atomlar arası mesafe ve orbital yarıçaplarına bağlı olarak değiş-tokuş integralinin pozitif ya da negatif olduğu durumları ifade eden Bethe-Slater eğrisi.

Görüldüğü gibi Fe, Co ve Ni’ in değiş-tokuş integralleri pozitif olduğu için ferromanyetik, Mn ise negatif değiş-tokuş integraline sahip olduğu için antiferromanyetik davranış sergilemektedir. Kısaca, direkt etkileşim isminden de

anlaşıldığı gibi, sadece en yakın iki komşunun manyetik atomların elektronik dalga fonksiyonlarının doğrudan üst üste geldiği ya da birbirinden uzak olduğu durumlarda sergiledikleri manyetik özellikleri açıklayabilmiştir. Bu sebepten dolayı direkt etkileşim DMS sistemlerinde karşılaşılan çoğu manyetik davranışı açıklamakta yetersiz kalmıştır.

2.3.2. Direkt Olmayan Değiş-Tokuş Etkileşimleri

Geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri ile katkılanmış yarıiletkenlerde karşılaşılan manyetizmayı açıklayabilmek adına, direkt olmayan değiş-tokuş mekanizmaları öne sürülmüştür ve geliştirilmiştir. Bunlardan başlıcaları RKKY, çift değiş-tokuş ve süper değiş tokuş etkileşimleridir.



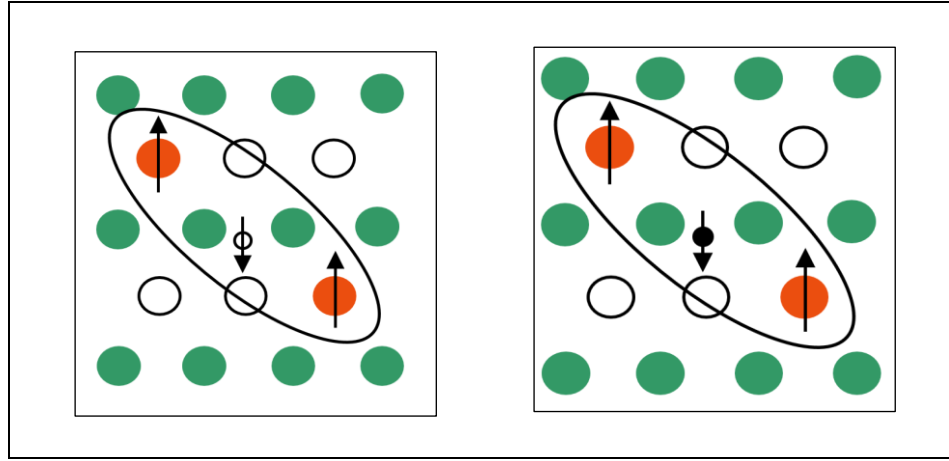
Şekil 2.6: RKKY etkileşim mekanizmasına göre atomlar arası mesafeye göre değiş-tokuş integralinin sergilediği sönümlü salınım hareketi.

2.3.2.1. RKKY – Taşıyıcı Aracılı Değiş-Tokuş

RKKY, Ruderman, Kittel, Kasuya ve Yosida tarafından keşfedilen bir direkt olmayan değiş-tokuş etkileşimidir. Bu yapıda, aralarında kısmen büyük mesafeler olan manyetik momentlerin bağdaşımı, bant elektronları üzerinden gerçekleşen Coulomb değiş tokuşu ile sağlanır [50]-[52]. Bu teori gerçekte, metallerde ve serbest elektron konsantrasyonu yüksek sistemlerde ferromanyetizmanın kaynağını açıklamak için formülize edilmiştir.

Metallerde komşu elektronların dalga fonksiyonlarının üst üste gelme olasılığı çok az olduğu ya da hiç olmadığı için etkileşim, aracı vasıtası ile gerçekleşir.

Metallerde bu etkileşimi sağlayan gezici iletkenlik elektronlarıdır. RKKY değiş-tokuş katsayısı j , iyonlar arasındaki boşluğun değişimine bağlı olarak pozitiften negatife doğru Şekil 2.6’ da gösterildiği gibi sönümlü salınım hareketi yaparak ilerler [53]. Bundan dolayı iyon çiftleri arasındaki boşluğa bağlı olarak manyetik etkileşim ferromanyetik ya da antiferromanyetik olarak değişim gösterir.



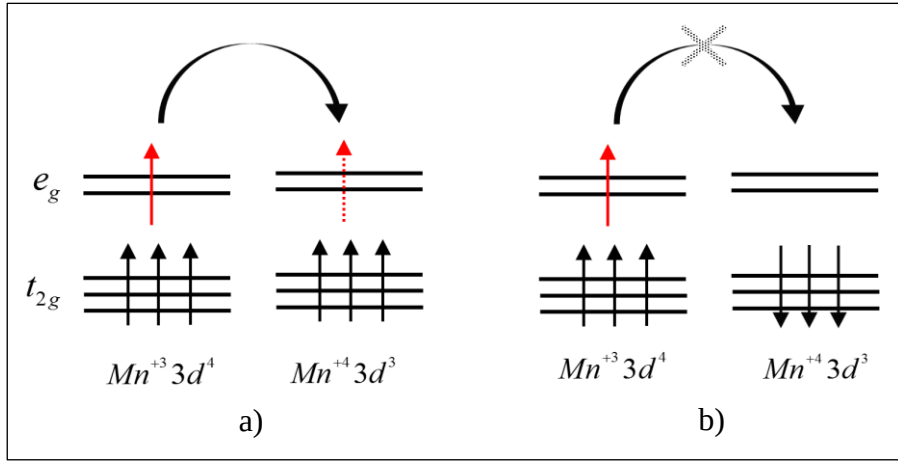
Şekil 2.7: Manyetik iyonlar arasındaki etkileşim iletkenlik elektronları ile sağlandığı RKKY etkileşimi. Sistemde okların eklenmiş olduğu kırmızı daireler manyetik atomları, bunlara ters yönde bulunan siyah daire ise elektronu temsil etmektedir.

2.3.2.2. İkili Değiş - Tokuş Mekanizması

DMS yapılarında manyetik iyonlar arasında spine bağlı etkileşim mekanizması olan çift değiş tokuş etkileşimi, Clarence Zener tarafından 60 yıl önce önerilmişti [54]-[55]. Bu mekanizma farklı yük durumunda bulunan iyonlar arasında elektronun bir iyondan diğerine geçmesi ile oluşan eşleşmeyi ifade eder. Hasegawa ve arkadaşları, komşu anyonların p orbitalleri vasıtasıyla, $Mn^{+2} - Mn^{+3}$ iyon çifti için, d orbitali elektronunun bir iyondan diğerine sıçradığını göz önünde bulundurmıştır [15]. Sonrasında yapılan çalışmalarda da, $Mn^{+2} - Mn^{+3}$ iyonlarının bir arada bulunduğu durumlarda çift değiş tokuşa sebep olduğu, başta ZnO olmak üzere birçok DMS mekanizmasında gösterilmiştir [56].

İkili değiş-tokuş etkileşiminin daha iyi anlaşılması için Şekil 2.8’ de şematik olarak gösterilen $Mn^{+3} - Mn^{+4}$ durumu detaylı olarak anlatılmıştır. Mn içeren bileşiklerde Mn iyonları birden fazla oksidasyon durumunda bulunabilmektedir. Mn^{+3} ve Mn^{+4} ’de bu değerlilik durumlarından sadece ikisidir. Bu iki durum bir arada

sistem içerisinde bulunduğunda Mn^{+3} iyonlarındaki e_g elektronları, komşu konuma sadece eşit spinlerin varlığında geçebilmektedirler. Komşu Mn^{+4} 'ün e_g kabuğunda elektron olmaması geçiş için engel oluşturmaz. Fakat Mn^{+4} yapısına ait t_{g2} 'deki üç elektron ve e_g elektronu arasındaki güçlü tek merkez etkileşiminin varlığı, tüm elektronların spinlerini aynı hizada tutmak isteyeceklerdir. Bu yüzden Mn^{+3} 'ün e_g elektronunun, t_{g2} spin yönelimleri e_g' ye göre anti paralel şekilde yönelim gösteren komşu iyonla geçmesi enerji açısından uygun olmamaktadır. Buradan, komşu iyonların spinlerinin ferromanyetik düzen için hizalanırken, bir taraftan da hem alıcı hem de verici iyonlar içindeki spin düzeninin korunması gerekliliği olduğu net şekilde anlaşılmaktadır [57].

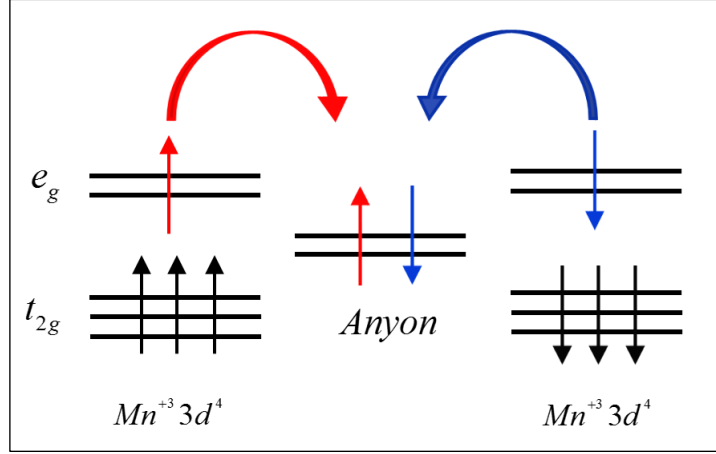


Şekil 2.8: Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki çift değiş-tokuş etkileşimi ile oluşan ferromanyetik düzen. a) komşu iyonların ferromanyetik yöneliminde elektronun komşu iyonlara geçmesi beklenirken, b) antiferromanyetik yöneliminde elektronun komşu iyonla geçiş yapması beklenmez.

2.3.2.3. Süper Değiş – Tokuş Etkileşimi

Manyetik iyonlar arasındaki spin-spin ($d - d$) etkileşiminden farklı olarak, iki iyonun spinleri arasındaki korelasyon, değerlilik p bandı ve iki iyonun her biri arasındaki spinlerine bağlı değiş-tokuş etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.9' da geçiş diyagramı verilen süper değiş-tokuş mekanizması, paylaşılan anyon vasıtası ile en yakın komşu geçiş metallerinin etkileşimini göstermektedir. Birçok geçiş metali bileşiklerinde gözlemlenen antiferromanyetizmanın direkt değiş tokuş mekanizması ile açıklanamaması üzerine ilk olarak 1934 yılında Kramers tarafından ortaya atılmış,

1950 yılında Anderson tarafından geliştirilmiştir [58], [59]. Anyonların tamamen dolu p orbitalleri ile katyon manyetik geçiş metallerinin d orbitalleri arasında taşıyıcıların sıçraması ile sonuçlanır.

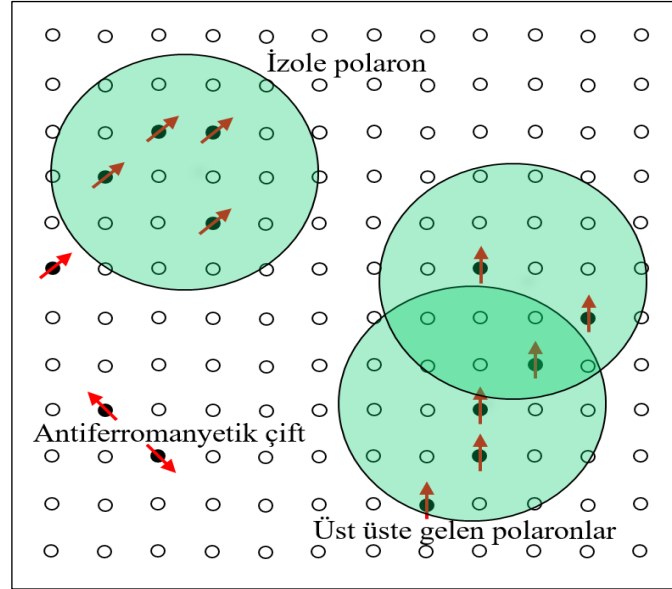


Şekil 2.9: Mn^{+3} iyonları arasındaki super değiş-tokuş etkileşimi ile oluşan düzen. Aralarında uzun mesafe bulunan eşit değerlilik elektronuna sahip manyetik iyonları arasındaki etkileşim ve manyetik düzenin eşit değerliklere sahip anyonlar üzerinden sağlanması.

Geçiş metali katyonların, büyük çaplı anyonlar ile birbirinden ayrılması direkt olarak etkileşim için aralarındaki mesafenin fazlasıyla açılmış olması anlamına gelmektedir. Böyle bir durumda d orbitalleri arası direkt geçiş ihtimali çok düşüktür. Bu eşleşmenin gerçekleşmesi ise en yakın geçiş elementi komşusu ile direkt etkileşim gösteren ve d orbitalleri arasında paylaşılan anyon ile sağlanmaktadır. Bitişik iki atom elektronları aynı p seviyesine yerleşecekleri için burada da Pauli dışarlama ilkesi sınırlayıcı rol oynar ve spinlerin yönelimlerinin birbirlerine göre ters olmasına sebep olur. Böylece anyonun zıt spinlere sahip p orbitali ile katyonların d orbitalleri antiferromanyetik etkileşim sergiler. Bu mekanizmayı ikili değiş-tokuş etkileşiminden farklı kılan en belirgin özellik, geçiş metalleri arasındaki elektronların hareket etmemesidir. İkili değiş-tokuş mekanizmasındaki elektronların gezici bir özelliği olduğu ve iyonlar arası geçiş yaptıkları varsayılırken, süper değiş-tokuş etkileşiminde elektronlar gerçekte hareket etmeyip, $s(p) - d$ hibridizasyonu ile geçiş metallinin spinlerini korele ederler.

2.3.3. Bağılı Manyetik Polaronlar

Manyetik yarıiletkenlerde alıcı/verici katkılarının çevresindeki manyetik momentlerin polarize olarak oluşturdukları büyük manyetik moment kabarcıklarına manyetik polaron denir [60], [61].



Şekil 2.10: Bağılı manyetik polaron modelinin şematik gösterimi.

Çeşitli değiş-tokuş etkileşimleri yoluyla katkı atomlarına bağlanmış elektron veya boşlukların bir araya toplanması ile oluşan bu yapıda spinler paralel ya da antiparalel olarak hizalanabilir. Bu iki konfigürasyonun enerji değerleri birbirinden farklıdır. Düşük enerji durumu spinlerin paralel hizalanmasında gerçekleştiği için bu durum sistem için daha olasıdır. Ayrıca düşük sıcaklıkta $s - d$ değiş tokuş enerji değerinin $K_B T$ 'nin yanında baskın olmasını sağlaması, sıcaklık düştükçe polaronların etkileşim mesafelerinin artmasına sebep olur. Etkileşim alanları genişleyen polaronlar komşu polaronlar ile üst üste gelerek, sisteme dahil edilmiş olan manyetik katkılar ile birbirleriyle bağlantılı polaron kümelerinin oluşumunu gerçekleştirirler. Normal durumlarda lokalize taşıyıcılar arasındaki direkt etkileşim antiferromanyetik olmasına rağmen, manyetik katkı konsantrasyonunun yüksek olduğu sistemlerde bağılı manyetik polaronlar arasındaki etkileşim ferromanyetik olabilmektedir.

.Sistem içerisindeki elektronların konsantrasyonu arttıkça, yörüngeleri de manyetik katkı seviyelerine kadar genişler. Elektronlar ve yörüngeleri içine dâhil ettikleri manyetik iyonlar arasında değiş tokuş etkileşimi meydana gelir. Elektronların

yörüngesinin içinde bulunan manyetik iyon sayısının yeterince fazla olduğu durumlarda ise oluşan yapı Şekil 2.10’ da görüldüğü gibi tamamıyla spin polarize olur [62]. Oluşan bu polaronlar arasındaki etkileşim ise manyetik iyonların her iki polaronada ait olan taşıyıcılar ile etkileşime girdiği, ortak olarak kullanılan alanlar vasıtası ile olmaktadır. Durst ve arkadaşları tarafından sunulan polaron çifti modeline göre her bir polaron arasındaki iletişimin kurulması ve bağlı manyetik polaronlar oluşması için taşıyıcı aracılığı ile manyetik düzen gösteren ortak paylaşım alanlarının bulunması gerekmektedir. Bu modele göre polaron çiftleri arasındaki ortak bölgenin gösterimi Şekil 2.11’ de bulunmaktadır. BMP’ ler arasındaki etkileşimin ferromanyetik olması için gerekli kritik mesafe birkaç Bohr yarıçapıdır. Bu büyüklüğün altındaki değerlerde değiş-tokuş etkileşimi mesafeye bağlı olarak hızlıca düşme eğilimindedir.

Şekil 2.11: Polaron çifti modeline göre ara bölgenin şematik gösterimi.

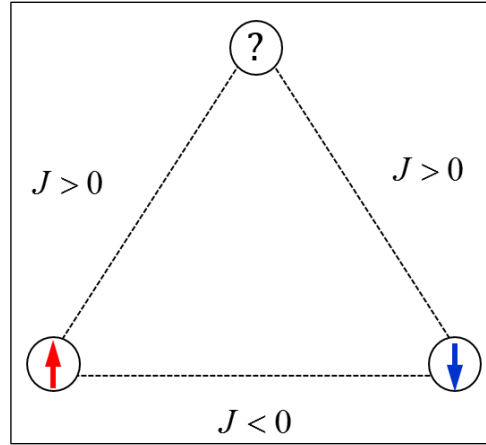
‘Glass’ ve spin kelimelerin birleşmesi ile isimlendirilen bu oluşum, cam gibi sert, kararlı ancak kristallerdeki gibi mikroskobik boyutta düzenli bir dağılım göstermeyen manyetik iyonlardan oluşmuş yapılar için kullanılır. Spin glass’ ların davranışı sistemin içerisindeki çeşitli sebeplerden dolayı yarış içinde olan karışık etkileşimler sonucu rastgele dizilmiş manyetik momentlerin sabitlenmesi olarak tanımlanmaktadır [63].

aşağıyı ya da yukarıyı gösterecek şekilde iki pozisyonda bulunabildikleri farz edildiğinde, çevrelerindeki spinlere bağlı olarak tüm etkileşimlerini tamamlayıp tekrar kendilerine yön belirleyeceklerdir. Ancak kapalı bir sistem ele alındığında, spin çevresindeki diğer spinler tarafından maruz kaldığı kısıtlamalar doğrultusunda bütün etkileşimleri tamamlayabileceği bir yol bulamayarak denge durumuna ulaşamayacaktır. Bu yapıların daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 2.12’ de üçgen örgüde antiferromanyetik olarak etkileşen Ising spinler örneği şematik olarak gösterilmiştir. İki spinli sistemlerin en düşük enerji durumu zıt yönelim gösterdiklerinde sağlanmaktadır. İki spinin anti paralel şekilde hizalanması ise üç spinli kapalı bir sistem içinde üçüncü spinin yönelimi için anlaşmazlığa sebep olmaktadır. Üç bağı aynı anda tamamlayarak denge durumuna ulaşmak mümkün olmayacaktır. Genel olarak gerilme dediğimiz bu etki, sistem içinde birbiri ile yarışan manyetik etkileşimlerden dolayı spinlerin yönelimi için ideal bir konfigürasyon bulunamayan durum olarak ifade edilebilir.

Sistemlerde gerilim etkisi tek başına spin glass davranışının oluşması için yeterli değildir. Kimyasal bağlar, örgünün geometrisi, topolojik özellikler gibi birçok sebepten kaynaklanan spinlerdeki düzensizliğin sabitlenebilmesi de gerekmektedir. Düşük sıcaklıkta bu malzemelerdeki manyetik momentler gelişi güzel pozisyonda aralarındaki uzun mesafeli düzeni bozarak donarlar. Bu şekilde düzensiz spinler topluluğunda, termodinamik denge durumu bulunmamaktadır. Ancak düzensizliğe sebep olan değişkenler, donma sıcaklığının altında sistemde zamana bağlı farklılıklara sebep olmadıkları için, bastırılmış rastgelelik dediğimiz durum oluşmaktadır.

İlk olarak De Nobel-Du Chantenier ve Zimmermann-Hoare’ dan oluşan iki grup tarafından seyreltilmiş manyetik yarı iletken malzemelerde düşük sıcaklıkta görülmüştür [64], [65]. Gruplar gözlemlerinde iki beklenmedik sonuç ile karşılaşmışlardır. Mn konsantrasyonundan bağımsız olarak, çalıştıkları malzemelerin ısı sığalarında linear bir ifadeye rastlamışlardır. Aynı malzemelerle Cannella ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda ise sıcaklığa bağlı manyetik doyumluk eğrisinde, pik noktası gözlemlenmiştir [66]. Daha sonrasında bu noktanın spin glass donma noktası olduğu ve herhangi bir uzun aralıklı etkileşim olmadan manyetik momentlerin düzensiz şekilde denge yönelimlerinde donarak sabitlendikleri sıcaklık olduğu anlaşılmıştır. Sonrasında spin glass davranışı II-VI DMS’ lerinde ZnMnTe, CdMnTe ve CdMnSe gibi bileşiklerde düşük Mn konsantrasyonlarında gözlemlenmiştir. Ardından DMS sistemlerindeki gelişmelerle birlikte araştırılan III-V sistemlerinde de

GaMnN ve Te katkılanmış GaMnAs sistemlerinin spin donma noktaları sırası ile 4.5 K ve 30 K olarak bulunmuştur [67]. *III-IV* sistemlerinde ise C. Jager ve arkadaşları Mn_xGe_{1-x} sistemlerinde $x = 0.03$ ve $x = 0.2$ için sırası ile 12 K ve 15 K' nin altında spin glass davranışı gözlemlenmiştir [68]. Düşük sıcaklıklarda görülen bu donma hali etkileşen superparamanyetik GeMn nano kümelerinin donma sıcaklığındaki bloking geçişi ile açıklanmıştır.



Şekil 2.12: Spin-glass yapısının oluşmasında etken davranışlardan sıkıştırmanın şematik gösterimi.

2.4. GeMn Üzerine Teorik Yaklaşımlar

Teorik olarak yapılan çalışmalar, Ge matrisi içerisine katkılanmış Mn atomlarının, Ge atomları ile örgüde yer değiştirdiğinde, yarıiletken örgüyü ferromanyetik yaptığını açıkça ortaya koymuştur. Bu durumda, Mn atomları Ge matrisinde iki değerlikli alıcı gibi davranış sergileyerek, sistemde Mn manyetik katkıları arasındaki değiş-tokuş etkileşime sebep olan hole (deşik) konsantrasyonunun artmasını sağlamaktadır. Buna rağmen Mn katkılanmış Ge yarıiletkenlerde ferromanyetizmanın kaynağını bilim insanları hala tartışmakta ve anlamak için çeşitli mekanizmalar ve metotlar önermektedirler. Yukarıda bahsedilen ve genellikle DMS yapılarında ferromanyetizmanın sebebini açıklamak için kullanılan yaklaşımlardan yola çıkılarak, GeMn için özelleştirilmiş yaklaşımlar ve deneysel yorumlar ile yapının gösterdiği ferromanyetik davranışın temelleri daha net şekilde anlaşılmaya çalışılmıştır [30], [32], [41], [69]-[72].

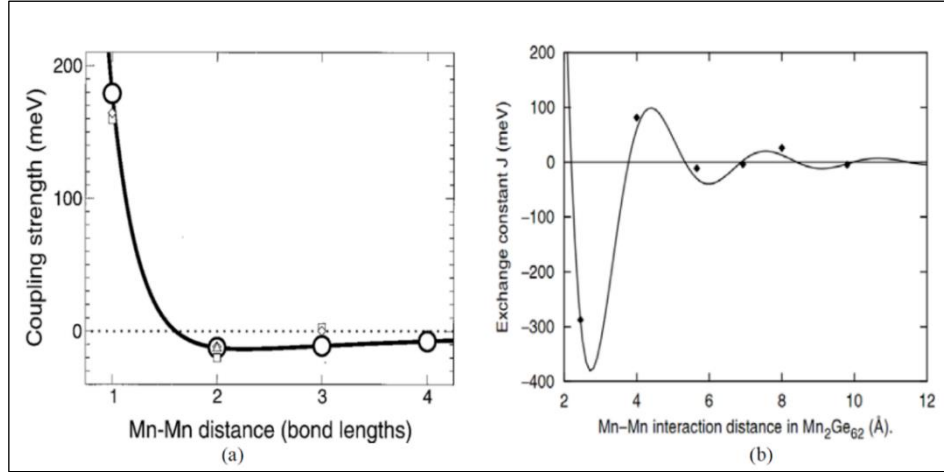
Genel hatları ile Mn katkılanmış Ge içerisindeki ferromanyetizmanın, taşıyıcılar ve örgü arasındaki değiş tokuş etkileşimi kaynaklı olduğunu varsaymıştır. Bu da etkileşimin Ge' nin değerlilik bandı p seviyesi ile geçiş elementinin d-seviyeleri arasındaki $p - d$ hibridizasyonu ile oluştuğu anlamına gelir. Bu modellere göre, geçiş elementi katkılama miktarına bağlı olarak taşıyıcı sayısı arttırıldığında sistemin elektronik hareketliliği, ferromanyetik düzeni ve sonuç olarak Curie sıcaklığının da artması beklenmektedir. DFT ile yapılan hesaplamalarda Mn ile katkılanmış Ge sistemlerinin daha yüksek deşik konsantrasyonuna ve manyetik moment değerine sahip olduğu gösterilmiştir [41], [73]. Ayrıca frozen-magnon şeması kullanılarak yapılan hesaplamalarda da bu yapılarda ferromanyetizmanın sadece deşikler ile üretildiğini ve Mn' nin Ge matrisi içinde deşik üretimi için iyi bir kaynak olduğu ispatlanmıştır [74].

RKKY model üzerinde yapılmış FLAPW hesaplamaları ile Mn atomları arasındaki etkileşimin normalde ferromanyetik ya da antiferromayetik olabileceği fakat etkileşimin Mn atomları arasındaki mesafeye bağlı olduğunu ve Ge atomları Mn atomlarından uzaklaştıkça durum yoğunluğunun hızlı bir şekilde düştüğü sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte Mn atomlarının sistem içerisindeki yerleşimde gösterdiği düzensiz dağılım eğilimi ve bunun manyetizmanın gücüne ve Curie sıcaklığına etkisi deneyler ve ortalama alan teorisi ile de doğrulanmıştır [74].

Yukarıdaki model ve hesaplamaların çoğu, değişken katkı konsantrasyonu ve atomların düzensiz dağılımları söz konusu olduğunda uzun aralıklı değiş tokuş etkileşimini ve etkileşimin etkisini açıklamakta zorlanmışlardır. Bu yapılar ise Perkolasyon teorisi ve ortalama alan yaklaşımı kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Perkolasyon teori, düşük taşıyıcı yoğunluklu Mn_xGe_{1-x} sistemlerinde, düşük doyum mıknatıslanması gözlemlenmesinin sebebine de açıklık getirmiştir [75], [76].

Bu yaklaşıma göre, bağlı manyetik polaronların sınırsız büyüklükteki kümesinin uzun aralıklı ferromanyetik düzeni tetikleyerek, Curie sıcaklığının altında Mn momentlerinin büyük bir kısmını dışarda bırakmaktadır. Sonuç olarak DFT kullanılarak yapılan FLAPW hesaplamalarında, Mn' ın kısa aralıklı antiferromanyetik etkileşimden ise, uzun aralıklı etkileşim ile ferromanyetik davranış sergileme eğiliminin daha fazla olduğu ve bu etkinin birçok deneyde de gözlemlendiği üzere Mn miktarındaki artışla arttığı da gösterilmiştir. Zhoe ve arkadaşları Mn_xGe_{1-x} içindeki ferromanyetik düzenin, lokalize Mn iyonları arasındaki RKKY etkileşiminden dolayı

Mn atomlarının konumlarına bağlı olduğunu ve FLAPW hesaplamalarına göre, Mn miktarına bağlı olarak Curie sıcaklığının 134K – 400K arasında değişebileceğini deneysel sonuçlarla da doğrulanmıştır [41], [77]. Park ve Zhao’ nun yaptığı çalışmalardan alınmış olan, değiş-tokuş etkileşimi J_n ’ nin Mn_xGe_{1-x} içerisindeki Mn atomları arasındaki mesafeye bağlı değişimini gösteren orjinal grafikleri sırasıyla Şekil 2.13’ de bulabilirsiniz [41], [45].



Şekil 2.13: Mn atomları arasındaki mesafeye bağlı olarak değiş-tokuş etkileşimindeki değişimin a) DFT ve b) FLAPW hesaplamaları sonuçları.

Bazı gruplar uzun aralıklı ferromanyetik düzenin sadece düşük sıcaklıklarda (12 K) aktif olabileceğini ve ferromanyetik Mn çökeltleri arasındaki kümelerin oluşumundan dolayı bu sıcaklıkta da MnGe’ un sadece spin glass davranışı sergileyebileceğini söylemişlerdir [78], [79] . Bu çalışmalar ile manyetik fazlar ile paramanyetik fazlar arasında 200 meV/Mn enerji farkı bulunduğu anlaşılmış ve sistem içerisinde enerji açısından ferromanyetik fazların oluşma ihtimalinin daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır [73]. Bu çalışmada ayrıca katkı miktarından bağımsız olarak MnGe sisteminin yarı metalik yapıya çok yakın olduğunun üzerinde durmuşlardır. DOS kullanılarak yapılan elektronik bant yapısı hesaplamalarında, beklenildiği gibi Mn’ lerin sistemde bulunan boşlukların kaynağı ve lokalize manyetik moment değerlerinin $3 \mu_B/Mn$ olduğu gösterilmiştir [74], [80]. Ayrıca bu çalışmada Mn katkılanmış Ge yapılarındaki yarı metalik davranış bant yapıları sistemin bant yapısı üzerinde yapılan teorik hesaplamalar ile bulunmuştur. Spinlerin ferromanyetik şekilde hizalanma eğiliminin anti-ferromanyetik fazla karşılaştırıldığında daha fazla

olduğu ve denge durumuna gelmesinin ise genellikle Mn miktarındaki artışla olduğu görülmüştür.

Yapılan bu teorik çalışmaların amacı, oda sıcaklığında taşıyıcı kaynaklı manyetizmaya ulaşmak için temel oluşturacak bilgiler elde etmek olmuştur. Sonuç olarak da böyle bir durumun ancak, ikincil fazlardan ve kümelerden arındırılmış, homojen dağılım gösteren Mn_xGe_{1-x} yapılarında gözlemleneceği anlaşılmıştır.

Bu tez boyunca sunulan deneysel çalışmalarda da öncelikli hedef, teorik bilgilerden ve daha önce yapılan deneysel çalışmalardan edinilen alt yapı ile oda sıcaklığında taşıyıcı vasıtalı ferromanyetizma gösteren homojen MnGe filmler büyütmeektir. Bu sebeple filmlerin büyütme koşullarında ve metodunda yapılan değişiklikler sayesinde teorik yaklaşımların işaret ettiği gibi taşıyıcı konsantrasyonu, homojen dağılımı üzerinde durulmuştur.

2.5. GeMn Üzerine Yapılan Deneysel Çalışmalar

IV-tabanlı ferromanyetik yarıiletkenlere geçiş elementi katkılanması ile başlayan yeni nesil DMS çalışmalarda en büyük ilgiyi yarıiletken olarak Ge ve geçiş elementi olarak Mn'ın kullanılmasıyla oluşturulan GeMn yapıları almıştır. Bu tercihin başlıca sebepleri arasında DMS yapılar ve spintronik teknolojisi için avantaj olarak kabul edilen özelliklere Ge ve Mn'ın ayrı ayrı sahip olmaları gelmektedir.

Ge elementi oda sıcaklığında sahip olduğu $1900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ yüksek deşik mobilitesi ile diğer yarıiletkenlerden sıyrılarak öne çıkmaktadır [81]. DMS yapılarında ferromanyetizmanın kaynağını olarak bilinen taşıyıcı kaynaklı manyetizmada, ferromanyetik etkileşim deşikler vasıtasıyla olduğu durumda, deşik mobilitesinin maksimum olması aranılan en öncelikli özellik olarak belirlemektedir. Ayrıca Ge'nin Si ile diğer yarıiletkenlere oranla çok daha uyumlu olduğu, eşit sayıda değerlik elektronuna sahip olmaları, kristal yapılarının aynı olması ve örgü sabitleri arasında bulunan % 4.2'lik fark ile de net şekilde ortaya konulmuştur. İleride geliştirilen DMS malzemelerin, hızlı olarak uygulanabilir ve kullanılabilir spintronik cihazlar haline dönüştürülebilmesi için günümüz mikro elektronik teknolojisi CMOS devrelerine kolaylıkla entegre olması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı Ge-tabanlı seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler, bu olanda gösterdikleri uyumla da Si-teknolojisine kolay adapte edilebilecek bir malzemedir.

Mn ise bugüne kadar farklı element grupları ile yapılan DMS çalışmalarının çoğunda geçiş elementi olarak tercih edilmektedir. Mn, komşu iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşim dolayısı ile diğer ferromanyetik elementlerden ayrılmaktadır [16], [37]. Mn atomları arasındaki mesafe arttıkça manyetik momentleri arasındaki etkileşim değişikler vasıtası ile ferromanyetik olmaktadır [82]. Bu yüzden elektrik ile kontrol edilebilir ferromanyetik bir sistem oluşturmak için ihtiyaç duyulan taşıyıcı vasıtalı ferromanyetizmadan dolayı direkt ferromanyetik olan Fe, Co veya Ni yerine antiferromanyetik Mn elementi seçilmektedir.

Yukarıda belirtilen özelliklerin farkına varılarak, bilim insanlarının henüz dikkatini çekmediği yıllarda Park ve arkadaşları, Zener modelinin ortalama alan çözümünden elde edilen teorik sonuçları deneysel olarak da ispatlamak istemiştir. Bu çözüm neticesinde, III-V ve II-VI grubunun haricinde, Si, Ge, C gibi DMS yapılarında da ferromanyetik düzenin sabitlenebileceği üzerinde durmuş ve Ge ve GaAs(100) alttaşlar üzerine Mn_xGe_{1-x} filmler büyütmüştür [41]. Mn konsantrasyonuna bağlı olarak 25 K ile 116 K arasında gözlemledikleri Curie sıcaklığı ile GeMn içinde Mn atomlarının birbirleri arasındaki mesafelerine bağlı olarak görülen değişik vasıtalı ferromanyetizmanın varlığının ilk delilini literatüre kazandırmışlardır. Aynı yıl Cho' da toz Mn ve Ge' yi bir kapsüle koyarak oluşturduğu GeMn tek kristal filmde 285 K Curie sıcaklığı dedekte etmiştir. % 6 Mn konsantrasyonu ile hazırlanan bu örnekte ikincil faz dedekte edilmemiş olsa da, GeMn yapısı ile ilgili çalışmalar arttıkça, gerçekte sistemin içinde bu fazların var oldukları ilerleyen yıllarda anlaşılmıştır [41]. Bu çalışma Park' ın yaptığı çalışma ile aynı yıla denk geldiği ve konunun eş zamanlı olarak grupların dikkatini çektiğini gösterdiği için önem kazanmıştır.

Park ve Cho' nın çalışmalarının öncülüğünde GeMn DMS yapısının literatüre kazandırılmasının ardında birçok çalışma yapılmış ve bu yapı DMS çalışmalarının en net şekilde ilerleyen ve dikkat çeken başlığı haline gelmiştir. GeMn yapısında gözlemlenen taşıyıcı kaynaklı ferromanyetizmayı geliştirmeye ve büyütme sırasında karşılaşılan zorlukları aşmaya yönelik son yıllarda yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

J. Zou ve arkadaşları MBE tekniği ile Si(100) alttaş kullanarak $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ ince film büyütme çalışmalarında Mn atomlarının davranışlarını incelemiştir [83]. Bulunan sonuçlara göre, filmin büyütülmesi sırasında Mn atomlarının yüzeye difuz etme eğiliminden dolayı yüzeyde Mn konsantrasyonu çok

daha fazla olduğu, ayrıca filmin kalınlığına ve sıcaklığa bağlı olarak da yüzeyde Mn kümeciklerinin oluştuğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlar neticesinde Zeng ve arkadaşları subsurfactant epitaksi yöntemini önermiş, öncelikle 0.5 ML Mn' nin Ge üzerine 150 K' de büyütürük Mn atomlarının örgüde hapsolmalarını sağlamışlar, ikinci adımda da, kusur olarak Ge örgüsünde ara bölgelere yerleşmiş Mn atomlarının yüzeye çıkma eğilimlerini avantaja çevirmeyi planlamışlardır [84]. Böylece filmin üzerine kapladıkları 20nm Ge katmanı ile Mn kümeciklerinin oluşumunun önüne geçmiş ve % 0.25 Mn katkı oranında dahi 400 K Curie sıcaklığına sahip ferromanyetizma gözlemlenmişlerdir.

Bunlarla beraber bu yıllarda manyetik özellikler henüz çok araştırılmamış GeMn sistemlerinin genellikle, yapısal özellikleri, oluşum mekanizmaları incelenmiştir. Bu ezberi ise, Kazakova ve arkadaşları bozmuştur. GeMn sistemlerinin, spin dinamikleri ve ferromanyetik özellikleri grubunun oldukça ilgisini çekmiş, detaylı ESR ölçümleri almalarına sebep olmuştur [85]. Grup çalışmalarında, hiçbir parametreyi iyileştirme yoluna gitmeden 1D ve 2D GeMn sistemlerinde oluşan fazları ve sistemin spin dinamiğini inceleyerek, boyut farkının etkilerini gözlemlemeyi amaçlamıştır. Sonrasında ise M. Farle ile geliştirdikleri ölçümlerin neticesinde belirledikleri üç farklı sıcaklık aralığında, % 4 Mn konsantrasyonuna sahip GeMn ince filmlerin rezonans piklerini ve mıknatıslanma eğrilerini ayrıntılı biçimde incelenmişlerdir. Deney sonuçlarında, 4 – 60 K arasında paramanyetik sinyallerin yanı sıra, uzun aralıklı etkileşim gösteren spin durumlarının varlığını işaret eden spin dalga rezonans (SWR) pikleri dedekte etmişlerdir. 60 – 220 K arasında tüm ferromanyetik sinyallerin yok olduğunu ve sadece paramanyetik sinyallerin var olduğunu, 220 K – 300 K arasında gözlemlenen sinyallerin ise Mn_5Ge_3 yapısından geldiği şeklinde veriler elde etmişlerdir [86].

Bu tezin temel amaçlarından birisi de DMS yapıların Si-teknolojisi uyumunu sağlamak olduğu için numunelerin tamamı Si alttaş üzerine hazırlanmıştır. Bu duruma GeMn DMS çalışmaları boyunca pek dikkat edilmemiş olsa da istisnai makaleler de bulunmaktadır. Y. Wang, filmlerini, üzerine tampon Ge katmanı büyüttüğü Si(100) alttaş üzerine hazırlamıştır [87], [88]. Tampon katman üzerine 85 nm kalınlığında GeMn kapladıktan sonra yaptığı TEM analizlerinde iribaş şekilde Mn kümeciklerine rastlamıştır. % 4 Mn katkılanan filmin manyetik ölçümlerinde 250, 300, 22 K olarak üç geçiş sıcaklığı olduğu gözlemlenmesi ile büyütülen film içerisinde

başta DMS olmak üzere, manyetik çökeltirler ve ikincil faz Mn_5Ge_3 ' ün varlığı ispatlanmıştır. Yapılan bu çalışmanın ardından sistem içerisinde oluşan manyetik MnGe yapılarının büyütme sırasında kontrolünün sağlanarak düzenli nano tel, nano noktaların büyütülmesini ve doğrudan spin enjektasyonunun bu nano yapılar ile kolaylıkla sağlanabileceğini düşüncesi ile Xiu süper örgü yaklaşımını öne sürmüştür [89]. Grup, GaAs üzerine 10 periyot Ge ve MnGe katmanları depolayarak alttaş ile aynı kristal düzene sahip GeMn nanoteller büyütülmüştür. Ancak büyütme düşük sıcaklıkta (70 °C) gerçekleştirilmesine karşın Wang' ın sonuçlarına benzer sonuçlar alınmış, film içerisinde farklı metalik fazların oluşumunun önüne geçilememiştir. Aynı yıl Jain ve arkadaşları da Ge(100) ve Ge(111) alttaş üzerine LT-MBE sistemi ile 100 °C ve 150 °C' de kendiliğinden oluşmuş nano sütunlar büyütürken manyetik özelliklerini incelemiştir [90]. Ge(111) üzerinde Mn_5Ge_3 oluşumunun kolaylığını ve yapıların biçim anizotropilerinin magneto kristal anizotropiye baskın geldiğini, nano sütunların 111 kolay eksen yönünde kübik anizotropi ve dik tek eksenli anizotropi gösterdiğini kanıtlamıştır. Böylece Jain, sadece yapıların oluşum mekanizmaların değil, manyetik özellikleri ve anizotropilerinin de ileride gerçekleştirilecek spintronik cihazlar için önemine dikkat çekmiştir.

Wang bu arada çalışmalarını geliştirmek ve sistem içerisinde oluşan fazların Mn miktarına ve sıcaklığa bağlı oluşumunu incelemek üzere, 70 °C' de Si alttaş üzerine hazırladığı, % 4 ile % 1 aralığında Mn miktarına sahip numunelerin detaylı HR-TEM incelemelerini yapmıştır. Sonuç olarak, düşük sıcaklık ve % 1 Mn miktarında dahi matrisin içerisinde Mn çökeltirlerinin oluşmaya başladığını gözlemledi. Ayrıca düşük sıcaklık ve % 3 Mn konsantrasyonunda büyütülen örnek ile, % 1 Mn oranı ve 150 °C' de büyütülmüş örneklerde oluşan ikincil faz ve metalik kümelerin benzerliğine dikkat çekerek, çökeltirilerin oluşumunda sıcaklık ve konsantrasyon artışının aynı tetikleyici etkiyi gösterdiğinin üzerinde durmuştur [91]. Aynı yıllarda bu düşük Mn çözünme oranının ve ikincil fazların önüne geçmek için MBE sistemlerine alternatif olarak Yin ve arkadaşları iyon implantasyonu yöntemi ile oluşturulan MnGe filmlerde 85 °C' nin altında ikincil faz oluşumunun engellenebileceğini ispatladı. Yin, bugüne kadar genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama basamağı ile ikincil faz oluşumuna sebep olan iyon implantasyonu yöntemini düşük sıcaklık ve kısa süre olarak modifiye ederek çalışmasına uygulamıştır. % 1.1 konsantrasyona sahip numunelerin, 300 °C' de, bir

dakika hızlı termal tavlama (RTA) basamağından geçirilmesi ile matristeki kusurların azaldığı, sisteme dahil olan Mn atomu sayısının arttığı ve çökeltilerin oluşmadığı bir yapı dedekte etmiş ancak beklenen değerin çok altında olan $0.7 \mu_B/\text{Mn}$ değerinin tavlama sıcaklığı ile birlikte daha da düştüğünü yani Mn atomlarının matris içinde ayrılmaya başlayarak kısa aralık etkileşiminin toplam mıknatıslanmayı düşürdüğünü rapor etmiştir [92].

IV-tabanlı GeMn sistemlerinin geliştirilmesiyle başlayan DMS çalışmalarının başlarında amorf GeMn filmlerinde Curie sıcaklığının üzerinde, yüksek direnç neticesinde düşük iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Ayrıca L. Wang ve D. Hou' nin yaptığı çalışmalarda kullandıkları yüksek Mn konsantrasyonundan dolayı DMS yapısından daha çok ikincil fazların gözlemlendiği elektronik ve manyetik incelemeler neticesinde ortaya çıkmıştır. Bu sonuçların spintronik cihaz uygulamaları için yeterli olmaması amorf yapılar üzerindeki ilginin ve çalışmaların azalmasına neden olmuştur. Ancak Yada ve arkadaşlarının, Mn konsantrasyonunu düşük tuttıkları çalışmalarında gözlemledikleri, homojen ve ferromanyetik davranış, diğer grupların tekrar çalışmalarını bu alana yönlendirmesine neden olmuştur.

Ottaviano sıvı nitrojen iyon implantasyonu yöntemi ile Ge içerisinde Mn' nin en iyi şekilde çözündüğü yapılar oluşturmayı hedeflemiştir. İyon implantasyonu yöntemi ile yapılan diğer çalışmalarda amaçlanan sistem içerisindeki Mn konsantrasyonunu arttırma çabalarının aksine bu grup tek faz ferromanyetik sinyal gözlemleyebilmenin önemi üzerinde durmuştur. 155 nm kalınlığında amorf Ge(100) üzerine büyüttükleri % 4 konsantrasyona sahip örneklerde, Mn – Ge atomları arasındaki en yakın komşu mesafelerini $2,51 \text{ \AA}$ olarak tamda Ge matrisi içerisinde çözünmüş Mn atomları sonucu oluşan, Ge-Mn arası mesafeye eşit değerde bulmuşlardır [93]. Genellikle Ge matrisi içerisinde T_3 ve T_5 koordinasyon atomlarında oluşan nokta kusurlarla sırasıyla en yakın komşuluk mesafeleri $2,52 \text{ \AA}$ ve $2,57 \text{ \AA}$ olarak değişmektedir. Ottaviano' nın bulduğu bu değerlerin $2.51 \text{ \AA}$ ' a yakın olması ve x-ray emilimi analizleri sonucunda hesaplanan en yakın komşu sayısının ortalama 4 $\text{\AA}$ bulunması, Mn atomlarının örgü içerisinde T_3 ve T_5 konumlarına oturmuş olma olasılıklarını yükseltmiştir. Fakat bunların sistemin manyetik özelliklerini arttırmak için uygun konumlar olmadığı yapılan deneyler ve bağlı manyetik polaron modeline ait teorik çalışmalar ile ortaya konulmuştur.

Bu yıllarda iyon implantasyonu ile elde edilen başarılı sonuçlar genellikle MBE tekniğiyle hazırlanan örneklerin, iyon implantasyonu ile hazırlandığında daha yüksek

manyetik özellikler gösterebileceği düşüncesinin yaygınlaşmasına yol açmıştır. Bu bakış açısı ile Co, Mn, Fe ve Cr' un ikili veya tekli olarak, MBE tekniği ile sistemin içerisine dâhil edilmesi sonucu GeMn filmlerin yüksek katkı konsantrasyonlarında dahi kristal kalitelerinde, manyetik özelliklerinde ve Curie sıcaklıklarında gözlemlenen artış Hou' nun dikkatini çekmiştir. Hou, Si(100) alttaş üzerine magnetron sputter yöntemi ile büyüttüğü örnekleri $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$ dozunda Co implante ederek öncelikle ikincil faz oluşumunun önüne geçilebileceğini ancak Co atomlarının sistem içerisinde $\text{Mn}_T - \text{Mn}_{\text{Ge}} - \text{Mn}_T$ arasındaki $d - d$ değiş tokuş etkileşimini bozduğu için doyum mıknatıslanmasında düşmeye sebep olduğunu açıklamıştır [94].

S. Guchhait ve arkadaşları da, Si(100) alttaş üzerine UHV-CVD yöntemi ile büyütülmüş Mn katkılanmış amorf MnGe sistemlerinde, manyetizmanın kaynağını ve ikincil fazların oluşumunu açıklamaya çalışmıştır. Mn konsantrasyonundaki düşmeye bağlı olarak Curie sıcaklığı ve doyum mıknatıslanmasındaki azalışı ortaya koymuşlardır [95]. % 6' nın altındaki dozlarda Mn implantasyonu neticesinde yapının paramanyetik olduğunu gözlemlemişlerdir. % 6 Mn konsantrasyonu ve 170 K Curie sıcaklığının gözlemlendiği, en iyi sonucun alındığı örnekte ise $2.5 \mu_B/\text{cm}^3$ olması beklenen manyetik moment değerinin $0.232,5 \mu_B/\text{cm}^3$ olarak ölçülmesi, sisteme katkılanan Mn atomlarının sadece % 10' nunun birbirleri ile ferromanyetik etkileşim içinde olduğunu göstermiştir. Ayrıca 300 °C' de yaptıkları tavlama işlemi ile de daha önce yapılan çalışmaları doğrulamışlardır. 300 °C' de yapılan tavlamanın etkisi ile sistem kristal faza geçmeye ve manyetik fazların hacimlerinin azalmaya başlaması, sistemin Curie sıcaklığında değişime sebep olmazken, doyum mıknatıslanmasında azalmaya sebep olduğunu anlaşılmıştır. Ayrıca bu veriler, diğer çalışmalarda yapılan yüksek sıcaklık tavlama prosedürü neticesinde tamamen kristal forma geçerek, paramanyetik davranış sergileyen filmlerden elde edilen analizler ile de uyumlu sonuçlar vermiştir.

Yapılan çalışmalardan da anlaşılabileceği üzere, kullanılan teknik, büyütme sıcaklığı ve katkılanan Mn miktarı, GeMn sistemlerinin oluşum mekanizmalarını etkileyerek birçok parametrenin arasından sıyrılmış, çalışmaların bu başlıklar altında yönlendirilmesine sebep olmuştur.

Büyütme sıcaklığının düşürülmesi ile sistemin denge durumundan mümkün olduğunca uzaklaştırılması amaçlanarak, Mn atomlarının düşük çözünme oranı

sorununun üstesinden gelinebileceği varsayılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucu, büyütme sıcaklığındaki değişime bağlı olarak, 180 °C' nin üzerinde Mn_5Ge_3 kümelerinin ve metalik çökeltilerin, 110-150 °C arası sıcaklıklarda yüksek Curie sıcaklıklarına sahip nano yapıların, 80 °C' nin altında ise Mn atomlarının yoğun olarak bulunduğu, uzun yapılar ve amorf çökeltilerin olduğu saptaması yapılabilir. Bu sıcaklık aralıkları düşünüldüğünde, tez kapsamında hazırlanan örneklerin çoğunda büyütme sıcaklığı olarak 130 °C' nin seçilmesinin, DMS yapıları oluşturmak ve ikincil faz oluşumunu engellemek için uygun bir değer olduğu söylenebilir. Thanh ve arkadaşları da bu yorumlar neticesinde MBE tekniği ile Ge(100) üzerine 130 °C' de büyüttükleri örneklerdeki Mn miktarını % 1 ile % 14 arasında değiştirmiş ve en uygun sıcaklıkta konsantrasyona bağlı olarak GeMn filmlerinin büyüme mekanizmasını ve oluşan yapıları incelemişlerdir [96]. Ge ve Mn atomlarının beraber katkılanması sonucu % 1 ile % 2 Mn konsantrasyonunda T_c' nin 80 K' den 150 K' e arttığını ve tüm katkının seyreltilmiş matristen geldiğini ancak % 2 oranının üzerine çıkıldığında Mn bakımından yoğun nano yapıların oluşmaya başladığını ve % 5 – 6 arasında bu yapıların yüksek T_c' sergileyen nano sütunlara dönüştüğünü ispatlamışlardır. Bu konsantrasyonların daha da üzerine çıkıldığında ise, % 8 – 10 arası nano sütun oluşumunun baskın olduğunu ancak filmin kalınlığındaki artışla birlikte Mn atomlarının yüzeye doğru ayrılmaya başladığını belirtmiştir. Yukarı doğru difuz etmeye başlayan Mn atomları nedeniyle yüzeyde Mn konsantrasyonunun, Mn_5Ge_3 fazının oluşması için yeterli olan % 62 – 63 civarlarına gelerek, Mn_5Ge_3 kümelerinin oluşumuna olanak verdiğini ve nano sütunların bu orandan sonra yarı karalı davranış sergilediklerini belirtmiştir. Film % 12 – 14 Mn katkılı olduğunda ise DMS yapısının içinde çoğunlukla Mn_5Ge_3 kümeciklerinin bulunduğunu ispatlamışlardır. Grup ayrıca beraber büyütme tekniği ile hazırlanan % 1 Mn konsantrasyonuna sahip filmlerde dahi homojen bir DMS yapısı görüntüleyemediklerini ve faz segregasyonunda, Mn atomlarının konsantrasyonunun yanı sıra film kalınlığının da önemli bir değişken olduğunu belirtmişlerdir.

DMS araştırmaları için, Mn katkılanmış epitaksial Ge filmlerin Ge(100) alttaş üzerine yapılan büyütme çalışmaları birçok grup tarafından çalışılmasına rağmen MnGe nano yapılar, quantum noktalar üzerine yapılar araştırmalar sınırlı sayıdadır. Daha önce yapılan çalışmalar ile deşik sınırlandırmasından dolayı sistemde lokalize manyetik momentler sahip olabileceği ve T_c' nin artacağı gösterilmiştir. Ancak gerilme

kaynaklı oluşturulan Ge nano noktaların içine Mn atomlarının dahil edilmesi için çok düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Oysa gerilme kaynaklı nano noktalara Mn katkılama karşılaşılan bu zorluk kendiliğinden oluşmuş Ge nano noktası için geçerli değildir. X. Ma ve C. Lou' Si(001) üzerine hazırladıkları Mn katkılanmış Ge nano noktaların gösterdikleri ferromanyetizmayı ve girişe uygulanan elektrik alan ile bunun kontrol edilebileceğini göstermişlerdir [97]. Kassim ve arkadaşlarının yine Si üzerine büyüttükleri $Mn_{0.02}Ge_{0.98}$ kuantum noktalarında deşik yoğunluğunu düşürüp, etkileşim mesafesini arttırmalarından dolayı X. Ma ve C. Lou' ya göre daha seyreltik yapılar oluşturmuştur. Ancak oluşan quantum noktalarının % 50' sinin Si ile karıştığını ve toplam Mn oranının % 30' unun çökelti halinde Si alttaşı içine gömüldüğünü göstermişlerdir [98]. % 2 Mn oranında katkılanmış yapılarda herhangi bir ikincil faza rastlanmazken, miknatıslanma ise beklenen değerin çok altında çıkmıştır. Bunun üzerine M. Özer ve arkadaşları üçüncü bir büyütme prosedürü ortaya atarak çözünürlük limitine yakın değerlerde örnek büyütmüşlerdir. Hazırladıkları filmlerde büyütme sıcaklığını 95 °C ile 200 °C arasında tutmuş, Ge biriktirme hızını 1.3 Å/dk ve sistem içindeki Mn oranını % 0.25 olarak ayarlamışlardır. Bu sayede intermetalik fazların oluşumunun önüne geçilerek, sistem kompleks hale getirilmeden sadece DMS yapısına sebep olan manyetizmanın detaylı olarak anlaşılabilmesini amaçladıkları çalışmalarında sadece 95 °C' de büyütülen örneklerin metalik fazlardan arındırılmış durumda olduğunu ve bu şekilde kinetik çözünürlük limitinde yapılan çalışmaların, filmin hem kristal hem de manyetik özelliklerini niteliksel açıdan arttırdığını ispatlamışlardır [99].

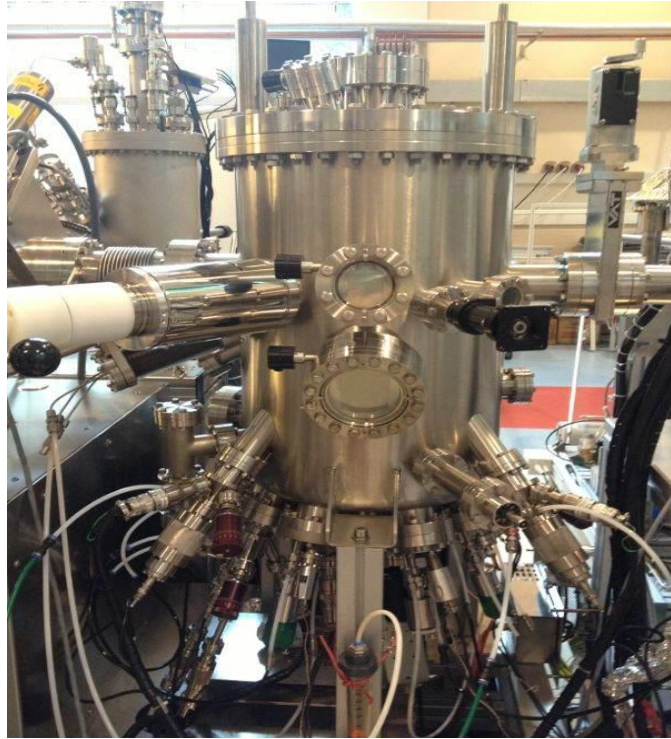
Son zamanlara ait, belirleyici özellik taşıyan ve en çok çalışılan konuların ana başlıklarının özetlerinin sunulduğu literatür özetlerinden de anlaşılacağı üzere Mn' nin Ge içerisinde gösterdiği düşük çözünürlük ve sistem içerisinde oluşan kusurlar daima dikkat çeken ve çözüme kavuşturulmayı bekleyen problemlerden olmuştur. Tez kapsamında yapılan çalışmalar, MnGe DMS yapılarındaki bu problemleri aşmak adına geliştirilen çözüm önerileri ışığında gerçekleştirilen deneyleri ve analiz sonuçlarını içermektedir.

3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1. Moleküler Demet Epitaksi

Moleküler Işın Epitaksi (MBE) tekniği atomik boyutlarda mükemmel ölçüde kontrollü büyütme yapılmasına olanak sağlayan bir malzeme sentezleme tekniğidir. Bu teknikle, atomların ışın demetinden birer birer gönderildiği kadar hassas büyütme yapıldığı ve her bir büyütme basamağın kolaylıkla kontrol edilebildiği için genellikle yüksek kristal kaliteye filmler oluşturmak için kullanılır.

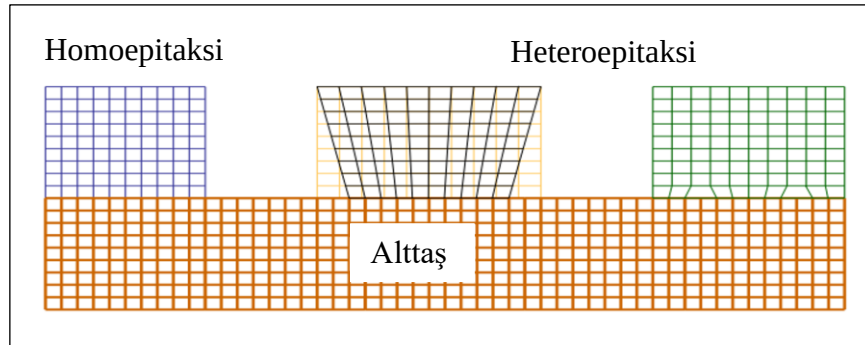
MBE sisteminde kristal büyütme, alttaş yüzeyine çarpan atomların veya moleküllerin yüzeye tutulmaları; tutulan moleküllerin ayrışması ve yüzeyde yayılmaları; atomların, alttaşın veya büyüyen tabakanın kristal örgüsü ile birleşmesi; kristal örgüye tutunmayan atom veya moleküllerin termal olarak ayrışması şeklinde 4 temel adımda özetlenebilir.



Şekil 3.1: MBE sisteminin önden görünüşü.

MBE tekniği, 1960'lı yıllardan itibaren hızla büyüyen elektronik endüstrisinde yarı iletken filmler büyütmek için yapılan çalışmaları neticesinde dikkat çekmiştir. 1970 yılından itibaren ise, MBE, metal, yalıtkan ve süper iletken epitaksiyel tabakaların üretiminde en yaygın olarak kullanılan tekniklerden biri olmuştur. MBE büyütmek tekniğinin altında yatan temel prensip, katı kaynak maddelerin ısıtılmasıyla oluşturulan atom ya da atom gruplarının yüksek vakum ortamında ısıtılmış alttaşa doğru hareket etmesi sonucunda, alttaş ile aynı kristal düzeni koruyarak yüzeyde birikmesidir.

MBE tekniği ile homoepitaksi ve heteroepitaksi diye adlandırılan iki çeşit büyütmek gerçekleştirilebilir. Homoepitaksiste, büyütilen malzeme ile alttaş aynı olduğu için şekilde göreceğiniz gibi, ara yüzeyde pürüzsüz bir geçiş olmaktadır. Ancak heteroepitaksiyel büyütmelerde film ve alttaş farklı malzeme olduğu için büyüme çok daha karmaşık bir hal almaktadır. Film ve alttaşın örgü sabitleri arasındaki farklılık, ara yüzeyinde uyumsuzlukların oluşumuna sebebiyet verecektir. Bu uyumsuzluk katmanalar arasında geçiş bölgesinde oluşan kusurlar vasıtası ile büyütilen filmin relakse olup kendi kristal düzeninde büyümesi ile sonuçlanacaktır. Bunun haricinde, depolama esnasında filmin relakse olmasına izin verilmeden, birim hücrede enine ya da boyuna gerinimlerin oluşumunu sağlayacak büyütmek parametreleri kullanılarak, ara yüzeyde pürüzsüz ve kusursuz bir geçişte sağlanabilmektedir. Alttaş ve üzerine depolanan malzeme arasındaki uyuma bağlı büyümler Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Sırasıyla homoepitaksi ve gerinimli, relakse olmuş sistemdeki heteroepitaksi büyütmek.

Moleküler demet epitaksi sistemi birkaç temel bileşenlerden oluşmaktadır. Bunlar, öncelikle ultra yüksek vakum (UHV), malzeme depolamak için kullanılan efüzyon hücreleri ya da elektron ışın buharlaştırıcıları, örneklerin yerleştirildiği, ısıtma, dönme gibi özellikleri bulunan manipulatördür.

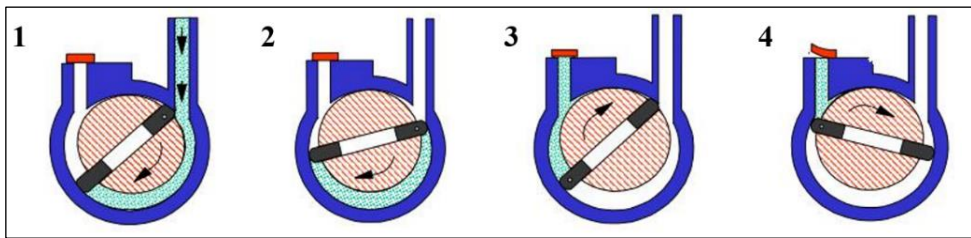
3.1.1. Vakum

MBE sisteminin ana basıncı, büyütmenin kalitesini doğrudan etkilediği için kilit rol oynamaktadır. Basınca bağlı olarak örnek yüzeyine çarpan artık gaz moleküllerinin oranı,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{\sqrt{2m\pi k_B T}} \quad (3.1)$$

formülü ile hesaplanır.

Burada, P kazanın *Torr* cinsinden basıncı, m artık gazların atomik kütlesini, k_B Boltzman sabitini, T ise Kelvin cinsinden alttaş sıcaklığını ifade etmektedir. Elde edilen dn/dt değeri formülden de anlaşıldığı üzere doğrudan örnek yüzeyine giden kirlilik sayısı ile orantılı olmakta ve kısaca kirliliklerin örnek yüzeyine depolanma miktarlarını ifade etmektedir. Temiz bir sistemde, kirliliklerin konsantrasyonu milyonda bir oranında ya da basıncın 1×10^{-6} Torr değerinden daha düşük basınç olması gerekmektedir. UHV sistemlerinin gereklilik duyduğu basınca üç kademeli pompalama sistemi ile ulaşılır. Çalıştıkları basınç aralıklarına göre sırası ile mekanik, turbo moleküler ve iyon pompa kullanılarak, basınç 1×10^{-10} Torr değerlerine kadar düşürülür.

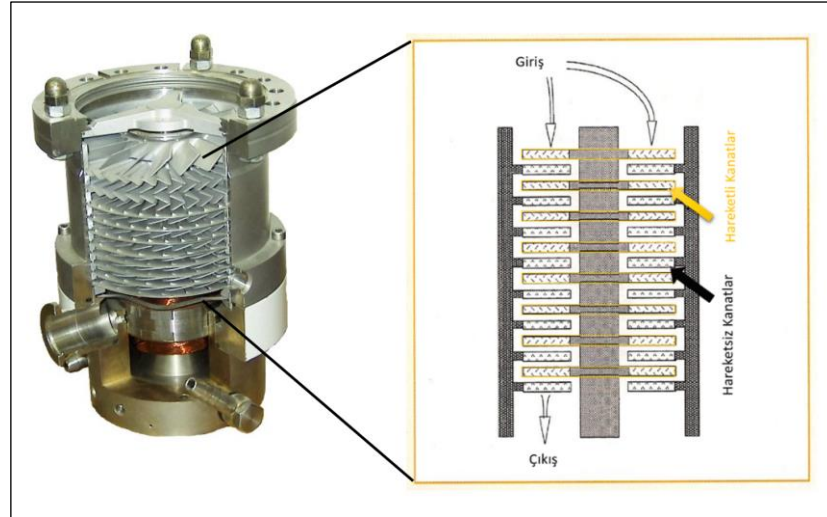


Şekil 3.3: Sitemleri atmosfer basıncından 1×10^{-3} Torr'a getiren mekanik pompanın çalışma diyagramı.

UHV sistemlerinde kullanılan en temel ve çalıştığı basınç değeri en yüksek olan pompa, mekanik pompadır. Pompalamanın ilk aşamasında ve genellikle havaya açılmış sistemin basıncını 1×10^{-3} Torr mertebesine getirmek için kullanır. Bu basıncın altındaki değerlerde ise çalışmamaktadır. MBE sistemlerinde ucuz olduğundan dolayı genellikle mekanik pompa olarak yağlı pompalar kullanılır. Ancak

bu pompaların hidrokarbon artıkları ile vakum odasını kirletme ihtimalleri çok yüksektir. O yüzden tez boyunca kullanılan MBE sisteminde de bulunan yağsız-salyangoz pompa, mekanik pompalar arasında tercih edilebilecek en iyi seçeneklerden biridir.

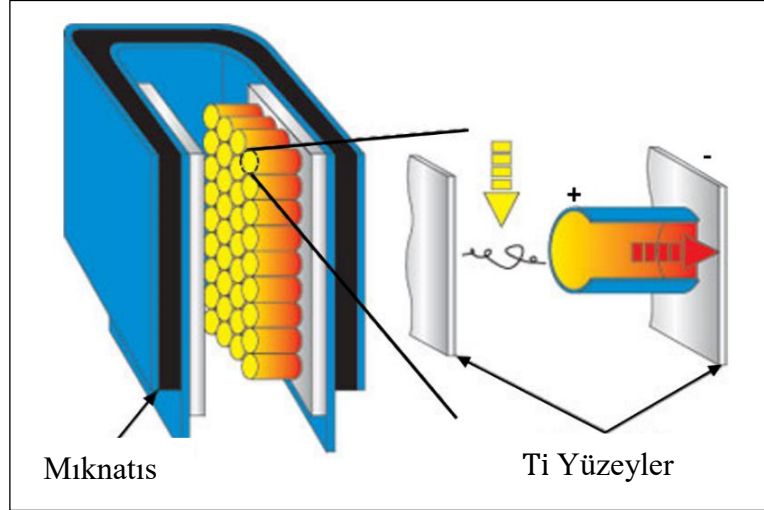
Bu tip pompalarda genel mekanizma şekilde görüldüğü gibi, giriş kısmından içeriye alınan havanın hapsedilip sıkıştırılmasından sonra dışarıya atılması şeklinde 4 basamaktan oluşur. Sonraki adımda ise devreye turbo moleküler pompa girer. Turbo pompaların emme kapasitesi artan basınçla birlikte düştüğü için sistemlerde ön gazı alması için mekanik pompa kullanılarak basınç 1×10^{-3} Torr ' a düşürülür. Bu iki pompanın birbirlerini destekleyecek şekilde kullanılması ile sistem basıncı hava ortamından 1×10^{-9} Torr yüksek vakum seviyesine kadar düşürülebilmektedir.



Şekil 3.4: Turbo moleküler pompanın şematik gösterimi.

Turbo moleküler pompalar ardışık katmanlar halinde üst üste konulmuş dönen ve sabit keskin kanatlardan oluşmuştur. Şekilde görüldüğü gibi hareketli kanatlar 20.000 rpm' lik dönüş hızları ile kazandıkları momentum ve mekanik enerjiyi sistem içerisindeki gaz moleküllerine aktarırlar. Yeni kazandıkları momentum ile gaz molekülleri, gaz transfer boşluklarından aşağıya doğru hareket eder ve alt katta bulunan sabit yapraklar üzerinde çarpışırlar. Bu süreç artık gaz moleküllerinin hızlandırılarak pompanın en son seviyedeki hareketli ve hareketsiz kanat çiftine ulaştırılarak mekanik pompaya gönderilmesi ile son bulur. Turbo moleküler pompanın iç yapısının görüntüsü Şekil 3.4' de bulunmaktadır. Pompanın içerisinde bulunan hareketli ve hareketsiz kanatların dizilimi de şematik gösterimden net şekilde

anlaşılmaktadır. Şekilde bulunan giriş kısmı, vakum odasından gelen havayı, çıkış kısmı ise mekanik pompaya olan bağlantı kısmını ifade etmektedir. UHV basıncına ulaşmak için ise sistemin kullandığı iki tür pompa daha bulunmaktadır. Bunlar iyon ve Ti süblimasyon pompalarıdır. Vakum odasının basıncı, mekanik ve turbo pompa ile, 1×10^{-9} Torr, HV seviyelerine ulaştırıldıktan sonra iyon pompa devreye girerek sistemin basıncını 1×10^{-11} Torr a kadar düşürebilir.



Şekil 3.5: İyon pompanın çalışma mekaizmasının şematik gösterimi.

İyon pompalar, Şekil 3.5’ de net olarak görüldüğü gibi, iki metal plaka (katot) arasına sıkıştırılmış paslanmaz kısa silindirlerden (anot) oluşan yapının, silindirlerin eksenine paralel yönde ayarlanmış yüksek manyetik alan içerisine yerleştirilmesi ile oluşturulmuş bir mekanizmadır. Manyetik alan altında hızlandırılan elektronlar gaz atomları ile çarpışarak onları iyonize ederler. İyonize olan pozitif yüklü moleküller Ti yüzeye doğru hızlandırılır. Hızlandırılarak katot yüzeye çarpan gaz molekülleri ile Ti arasında kovalent bağ meydana gelir. Bu şekilde emilen gaz molekülleri süresiz olarak yüzeye bağlı kalacakları için iyon pompasının gaz çıkışını saplayacak başka bir destek pompasına ihtiyacı bulunmamaktadır. Ancak iyon pompa içerisindeki katot yüzeyleri zamanla doyuma ulaşacağı için yüzeydeki titanyum kaplamanın belirli periyotlar ile yenilenmesi gerekmektedir. Aksi halde yüzey daha fazla gaz molekülü tutamayacak ve vakum odasının basıncı iyon pompa ile düşürülemeyecek duruma gelecektir. Üzerinden yüksek akım geçirilen Ti kaynağının süblimleşmesi ile katot duvarlarının temiz Ti film ile kaplanması ise turbo süblimasyon pompası ile gerçekleştirilir. Bu

şekilde yüzey gaz moleküllerini yakalayarak, bağ oluşturmak için tekrar aktive edilmiş olur.

MBE sistemindeki kirliliklerin oranı artarak standart hava gazlarının karışımının oluşturduğu yaklaşık 26 g artık gaz kütlelerinin varlığı söz konusu olduğunda, sistemdeki artık gaz oranı, depolanan malzemenin oranından fazla olmaktadır. Bu problemin üstesinden gelmek için ‘bake out’ gaz uçurma yöntemi kullanılır. Bu işlem sırasında vakum odasının 100 °C’ nin üzerine ısıtılması ile su buharı, aseton, IPA gibi istenmeyen kirliliklerin vakum duvarlarından ayrıştırılmış olur. Vakum odası için gaz uçurma işlemi yapıldıktan sonra, manipülatör, malzeme buharlaştırma kaynakları ve kaynak malzemelerinde teker teker ısıtılması ile MBE sisteminin gazdan arındırılma işlemi tam olarak gerçekleştirilmiş olur. Bu işlemin ardından vakum odasının basıncı, sistemde herhangi bir kaçak olmadığı sürece, eski değerine ulaşmış olmalıdır. H₂, He, Ar gibi bazı gazların iyon pompa ile iyonize edilmesi zordur. Bu yüzden vakum sistemleri havaya açılırken, su buharının içeri girmesini engellemek adına N₂ gazı kullanılmalıdır.

3.1.2. Manipülatör

Manipülatörün, öncelikle vakum odasına konulan örneği burada yapılacak işlemler süresince yerinde tutmak, ihtiyaca göre x, y, z eksenlerinde hareket ederek örneğin diğer vakum odalarına transferini sağlamaktır. Tez boyunca kullanılan MBE sistemine ait manipülatörün x, y, z hareket eksenlerinin yanı sıra, ϕ ve χ yani iç ve dış eksenlerinde 360 ° dönerek özellikle Rheed analizlerinde ve transfer işlemlerinde kolaylık sağlamaktadır. Manipülatör de örneğin yerleştirildiği potanın altında bulunan Ti filamet sayesinde, örnek üzerinde yaklaşık 1000 °C’ lik sıcaklıklara çıkılabilinmektedir. Sıcaklık kontrolü, örneğin hemen yanında bulunan ısıölçer vasıtası ile euroterm marka dijital ünitelerden eş zamanlı olarak sağlanmaktadır. Ayrıca vakum odasındaki örneklerin sıcaklık ölçümleri, vakum pencereleri yardımı ile dışardan payrometre ile de yapılmıştır. Kullanılan payrometre cihazı, ısınan cisimlerin yaydıkları termal radyasyon spektrumuna bağlı olarak 300 °C - 1200 °C arasındaki sıcaklıklar ölçebilmektedir.

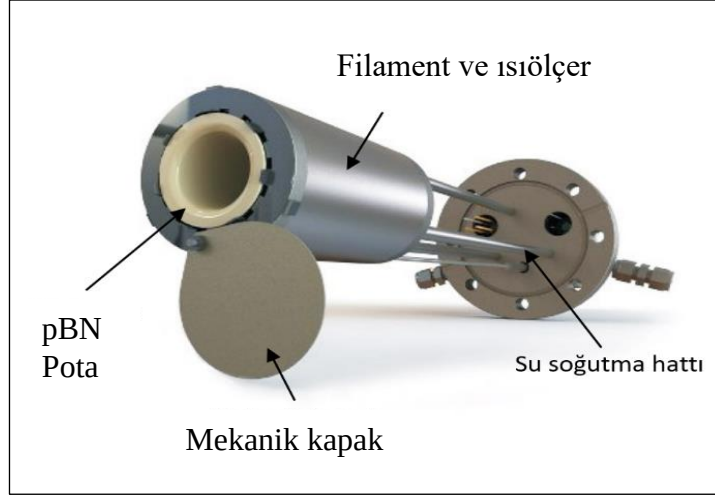
3.1.3. Buharlaştırıcılar

Buharlaştırıcılar MBE vakum odalarının en temel ve önemli elemanlarıdır. Buharlaştırıcılar en basit hali ile pota içerisine konulmuş yüksek saflıktaki malzemelerin, çeşitli ısıtma aparatları ile buharlaştırılarak atomik ve moleküler ışın demeti halinde alttaş yüzeyine gönderilmesini sağlamaktadır. Vakum odasındaki düşük basınçtan dolayı buharlaşan atom ve moleküllerin ortalama serbest yolları çok uzundur. Bu ise yüksek saflıktaki malzemenin buharlaşma sırasında da, örnek üzerine depolamak için gönderilirken de hiçbir artık gaz ile karşılaşarak etkileşime geçmeyeceği anlamına gelmektedir. Bu yüzden buhar dediğimiz bu olgu aslında buharlaştırılan elementin atomları tarafından oluşturulan bir ışın olarak algılanmakta ve büyütme sisteminin adı da moleküler ışın epitaksi olmaktadır.

Tez boyunca büyütme yapılan MBE vakum odasında iki çeşit buharlaştırıcı bulunmaktadır. Bunlardan beş tanesi farklı özelliklere sahip efüzyon hücresi, diğer beşi ise elektron ışın hücreleridir. Bu çalışmada kullanılan % 99.999 saflıktaki Si, Ge, Mn elementlerine ait atomik ışınlar, tek filament ve soğuk katot uçlu efüzyon hücreleri ile üretilmiştir. Efüzyon hücreleri çemberin içerisinde ki UHV şartlarının devam ettirilebilmesi ve efüzyon hücresi içerisindeki denge buhar basıncının malzemenin buhar basıncına eşit olabilmesi için küçük bir ağıza sahiptir. Kaynak madde buharlaştırılmak üzere öncelikle Pirolitrik Bor Nitrür (pBN)' den yapılmış pota içerisine yerleştirilir. pBN, 1300 °C' nin üzerindeki sıcaklıklara kadar dayanıklı olması ve bu sıcaklık limitinden itibaren dışarıya gaz salınımı yapmasından dolayı, efüzyon hücrelerinde sıklıkla kullanılan pota malzemelerdendir. Şekil 3.6' da efüzyon hücresinin bileşenlerinden pBN pota net olarak görülmektedir. Efüzyon hücrelerinin ısıtılması işlemi, Mo filamentler ile sağlanmaktadır. Ayrıca bu ısıtma mekanizmasına bağlanmış olan euroterm marka ısı ölçer ile hücre içerisindeki sıcaklık el ile ya da otomatik olarak ayarlanabilmekte ve kontrol edilebilmektedir. Atomların oluşturduğu ışının akısı, efüzyon hücresinin sıcaklığına bağlıdır. Efüzyon hücresinin ağız kısmının boyutunun, efüzyon hücresi içerisinde buharlaştırılmış atomların ortalama serbest yollarından düşük olduğu varsayılan sisteme ideal gaz kanununu uygulanarak atomik akı aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$j = \frac{A}{\pi r^2} \frac{P_K}{(2\pi m k_B T_K)^{1/2}} \cos \theta \quad (3.2)$$

Burada, A hücre ağzının kesit alanını, r , efüzyon hücresi ve alttaş arasındaki mesafe, m moleküler kütle, k_B boltzman sabit, P_K hücre içerisindeki denge buhar basıncı, T_K , hücrenin sıcaklığıdır.



Şekil 3.6: Efüzyon hücresi mekanizması ve bileşenleri.

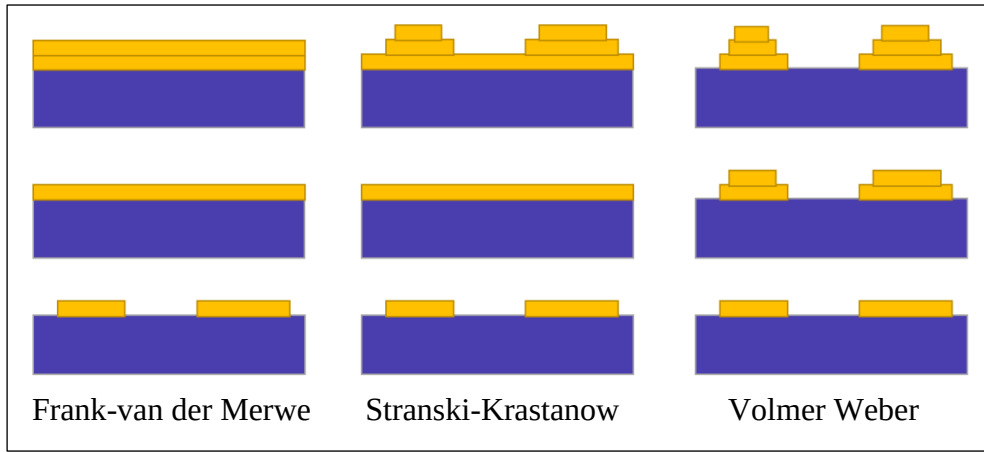
MBE sistemlerinin en temel elemanları vakum pompaları ve efüzyon hücreleri yukarıda detaylı şekilde anlatılmıştır. UHV koşullarının sağladığı istenmeyen gazlardan arındırılmış yüksek saflıktaki ortam ve efüzyon hücreleri ile mümkün olan en hassas boyutlarda kaplama yapabilme özelliklerinin birleşmesi ile epitaksiyel dediğimiz, malzeme depolamanın her basamağının atomik ölçüde kontrol altında gerçekleştirildiği büyütme modelleri ortaya çıkmıştır.

Epitaksiyel büyütme modellerde alttaş ve ara yüzeyler arasındaki enerjilerin termodinamik parametrelerine bağlı Frank-van der Merwe, Vollmer-Weber, Stransk-Krastanov olmak üzere üç ana büyüme modeli geliştirilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \gamma_{alttaş} &\geq \gamma_{film} + \gamma_{arayüzey} \\
 \gamma_{alttaş} &< \gamma_{film} + \gamma_{arayüzey} \\
 \gamma_{alttaş} &\geq \gamma_{film} + \gamma_{arayüzey} \\
 \gamma_{alttaş} &< \gamma_{film} + \gamma_{arayüzey}
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

Tek kristal üzerine yapılan homo ve heteroepitaksiyal büyüme özellikle adatomlar ve yüzey arasındaki kuvvete bağlıdır. Büyüme modları arasındaki geçişi net şekilde açıklamak gerekirse, 3.3'deki formülde ifade edildiği gibi birinci adım olarak

alttaşın yüzey enerjisi, filmin yüzey enerjisi ve film ile alttaş arasındaki ara yüzey enerjisi toplamından büyük olduğu yani adatomlar birbirlerinden alttaş ile daha kuvvetli bağ yaptıkları için Frank-van der Merwe tipi büyüme oluşur. İkinci adım olarak ise alttaşın yüzey enerjisi filmin yüzey enerjisi ve film ile alttaş arasındaki ara yüzey enerjisi toplamından küçük olduğu için Volmer-Weber tipi büyüme oluşur. Bu durumda absorbe edilen atomlar alttaş ile birbirleriyle yaptıkları bağdan daha zayıf bağ yaparlar. Buda yüzeyden hızlı buharlaşmalarına dolayısı ile yüzeydeki konsantrasyonlarının genellikle düşük olmasına sebep olur. Genellikle biriktirilen katman ile alttaş arasındaki uyumsuzluktan kaynaklanan gerilim sonucu meydana gelen kuvvetlerin dengesindeki bu değişim, yüzeydeki düşük konsantrasyonlu atomlarının bir araya gelerek üçüncü adım olan Stranski-Krastanov tipi büyümesine sebep olmaktadır.



Şekil 3.7: Yüzeyler arası enerjiye bağlı olarak değişen epitaksiyel büyüme modları.

3.2. Katı Faz Epitaksi

Katı faz epitaksi yöntemi, tek kristal üzerine büyütülmüş amorf katmanın termal ısıtma yöntemi ile yeniden kristalize hale getirilmesinden oluşmaktadır. Amorf katmanda düzensiz halde bulunan atomlar, tavlamanın etkisi ile tek kristal yapının düzeninde katman-katman yeniden yapılandırılır. SPE büyütme yönteminin ilk olarak 1968 yılında IBM' den L. Kulper tarafından Al katkılanmış Si filmlere uygulanmış ve bu işlemin patenti alınmıştır [100]. Sonrasında ise Californiya Teknoloji Enstitüsü' nden Mayer ve arkadaşları, işlemi tek kristal alttaş üzerine amorf veya polykristal kaplanan ince metal katmanın tavlama şeklinde genelleştirmiş ve yeni bir patent

almıştır [101]. Bu sayede yayınlanan makaleler ile teknik dikkat çekmiş, özellikle Si-Ge cihaz üretim sürecinde sağladığı kolaylıklar fark edilmiştir. Tekniği anlatan makalelerde, SPE büyütme kinetiklerini etkileyen, sıcaklık, basınç, kristal yönelim ve düzen, katkı malzemelerinin konsantrasyonu gibi ana parametreler ele alınmıştır.

SPE, basit bir büyütme tekniği gibi gözükmesine rağmen en az diğer büyütme teknikleri kadar kompleks basamaklar içermektedir. Basınç, büyütme oranı, tavlama sıcaklığı ve süresi gibi parametrelere bağlı olarak sistemin içerisinde amorf-kristal geçiş bölgesindeki pürüzlülük, kusurların oluşumu ve safsızlıkların difüzyonu gibi birçok süreç kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır.

Son yıllarda, SPE sisteminin mekanizmasının ve deneysel parametrelerin daha iyi anlaşılmasını sağlayan yeni teorik ve deneysel teknikler geliştirilmiş uygulamalar yapılmıştır. SPE tekniği uzun yıllardan beri, özellikle katkı maddelerinin aktive edilmesi ve iyon implantasyonu gibi çeşitli sebeplerden dolayı kristal düzende meydana gelen hasarların ve amorf bölgelerin ortadan kaldırılmasında sağladığı katkılardan dolayı cihaz üretim aşamalarında önemli bir rol oynamaktadır. Diğer teknikler ile karşılaştırıldığında proses düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, uygulanma alanı da oldukça geniştir. Yüksek-K dielektrikleri ve metal kapılar gibi birçok malzemeye ve cihaz üretim aşamasına uyumludur. Yarı iletken teknolojisinde süregelen boyut küçültme çalışmaları neticesinde karşılaşılan olumsuzluklar neticesinde kendine özgü özellikleri bulunan daha fonksiyonel yeni malzeme araştırmaları çerçevesinde de tüm bu özelliklerinden dolayı katı faz epitaksi (Solid Phase Epitaxy – SPE) tekniği kullanılmakta ve araştırmaların ilerlemesinde önemli rol oynamaktadır. Bu sebepten dolayı tez çalışmaları kapsamında, spintronik teknolojisine destek vermek adına üretilen ve manyetik ve yapısal özellikleri incelenen Mn_5Ge_3 filmler SPE tekniği ile büyütülmüştür.

3.3. X-Işını Kırınımı

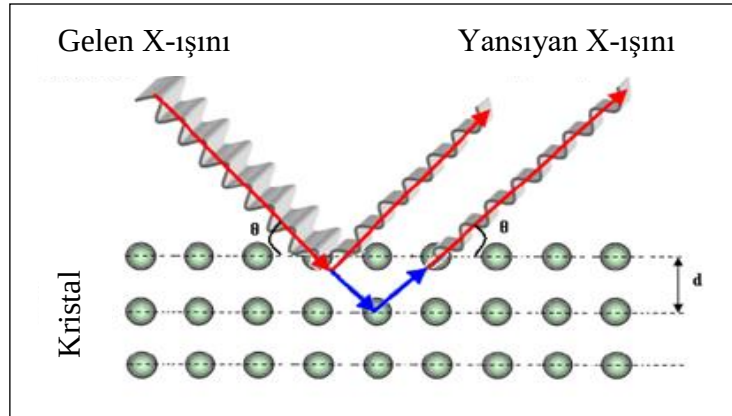
X-ışını spektrumun 0,1 Å ile 10 Å arasındaki dalga boyuna karşılık gelmektedir. X-ışınları enerjilerine göre ise 120 eV – keV aralığında düşük enerjili (soft), 1keV – 120 keV aralığında yüksek enerjili (hard) olarak sınıflandırılan elektromanyetik dalgalardır. Dalga boylarının küçük olmasından dolayı X-ışınlarının enerjileri çok yüksektir. Bundan dolayı UV, görünür ışık, IR veya radyo dalgaları ile

karşılaştırıldığında çok daha fazla giriciliğe sahiptirler. Enerji, frekans ve dalga boyu arasındaki dönüşüm, h Planck sabiti, c ışık hızını, λ yayılımın dalga boyunu ve ν frekansı ifade etmek koşulu ile,

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (3.4)$$

De Broglie bağıntısıyla sağlanmaktadır.

Katı maddelerin yaklaşık olarak % 95 'i kristal olarak sınıflandırılır. Kristallerin içindeki atomlar birbirini tekrar eden düzlemlere yerleşerek üç boyutlu periyodik yapıda bir dizilim gösterirler (Şekil 3.8). X-ışınları, birbirine paralel atomik düzlemler grubu olarak basitleştirdiğimiz kristaller ile etkileştiğinde, kristalden tamamen geçer, kristal tarafından absorbe edilir veya kristale çarptıktan sonra saçılır ya da kırılır.



Şekil 3.8: Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi.

Yukarıda da belirttiğimiz gibi bu etkileşim türlerinin sonucuna ve incelenecek örnek türüne bağlı olarak x-ışınları kırınım tekniği ile kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafe, kristal boyutunun kusurlarının ve ince filmdeki gerilimlerin belirlenmesi gibi farklı uygulamaları gerçekleştirilebilir.

Elektromanyetik bir alan içerisindeki elektron, bu alanla aynı frekansta titreşmeye başlar. Bir X-ışını demeti bir atoma çarptığında, atom etrafındaki elektronlar, X-ışınının frekansında titreşmeye başlar. Bu titreşme sonucu, elektron her yöne dalga yaymaya başlar. Bu dalgaların çoğu yıkıcı girişim sonucu yok olur. Ancak kristal yapıdaki atomlar belli bir düzenle sıralandığı için, X-ışını demetinin atomlar düzlemine Bragg açısı denilen belirli bir açıyla çarpması sonucunda yansıyan ışınlar

tarafından alınan yolun uygun geliş açısında ışının dalga boylarının tam katlarına eşit olur. Böylece aynı faza sahip olarak saçılan ışınlar kırınım deseni oluşturur. Örgü düzlemlerin saçılan dalgaların yapıcı girişim yapması için gerekli koşulu ifade eden Bragg açıları, θ gelen ve saçılan dalga arasındaki açı, d düzlemler arasındaki mesafe ve λ gelen ışığın dalga boyu olmak üzere,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.5)$$

durumu sağlandığında gözlemlenebilir.

3.4. X-ışını Fotoelektron Spectroskopisi

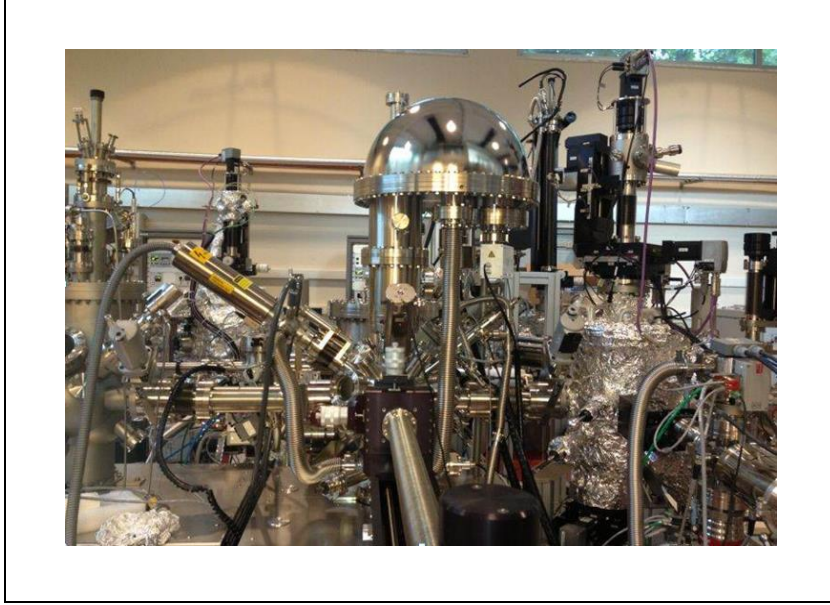
XPS diğer adı ile ESCA yüzey analizlerinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Fotoelektrik etki, düşük enerjili (1.5 keV) X-ışınının yüzeye çarpması ile örnekten sökülen elektronun enerji ve şiddet dağılımlarına göre ölçülmesi tekniğine olarak bilinmektedir.

XPS ölçümlerinde, X-ışını kaynağından örneğe yollanan fotonun enerjisi, çekirdeğe bağlı elektrona aktarılır. Vakum ortamındaki örneğe gönderilen fotonun enerjisi, elektronun çekirdeğe bağlanma enerjisinden yüksek ve elektron örneğin iş fonksiyonunu alt edecek kadar yüksek enerjiye sahipse, elektron malzemeyi terk eder. Örneği terk eden elektronun kinetik enerji yarı küresel analizör (HSA) ile ölçülür Tez süresince XPS analizleri için kullanılan HSA' yı Şekil 3.9' da bulabilirsiniz. Ölçülen ve bilinen değerler denklem 3.5' de verilen Einstein denkleminde yerine konularak elektronların bağlanma enerjileri hesaplanır. Böylece sistemde hangi elementlerin var olduğu belirlenir. Ayrıca XPS ölçümlerinde atomik çevrenin etkisi ile elementlerin orbitallerinin bağlanma enerjilerinde meydana gelen, kimyasal kaymalar belirlenerek elementin hangi değerlilikte olduğuna dair durum analizi de yapılabilir.

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (3.6)$$

E_k , dışarı atılan elektronun kinetik enerjisi, $h\nu$, gönderilen X-ışının enerjisi Φ , elektronu örnekten analizöre taşımak için gerekli olan ekstra enerji yani iş fonksiyonu

olmak üzere denklem 3.5' den dışarı atılan elektronun E_B , bağlanma enerjisi hesaplanabilir.

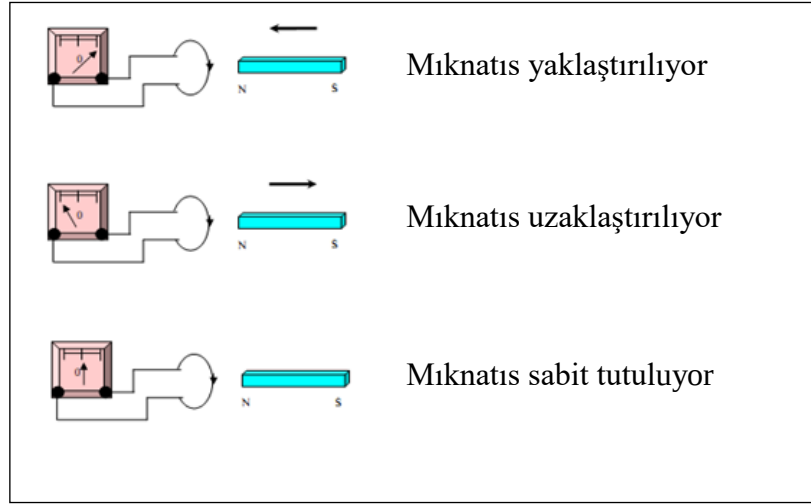


Şekil 3.9: UHV XPS sisteminde bulunan PHOIBOS 150 Yarıküresel Enerji Analizörü.

Ayrıca elektronun ortalama serbest yolu katı içinde meydana gelen saçılma ve soğrulma olaylarından dolayı çok uzun olmadığı için, XPS örnek yüzeyinden birkaç nanometre derinlikten veri alabilmektedir. Bu yüzden XPS tekniği ince filmler örnekler için kullanışlı bir tekniktir ve örnekten sökülen elektronun analizöre enerji kaybetmeden gitmesi için UHV gerektirmektedir.

3.5. Titreşimli Örnek Manyetometresi

Malzemelerin manyetik özelliklerini araştırmada kullanılan Titreşimli örnek manyetometresi (VSM), temel olarak Faraday indüksiyon yasasına göre çalışan bir cihazdır. Faraday indüksiyon yasasına göre kapalı bir devredeki manyetik akı değişimi, devrede bir indüksiyon elektromotor kuvveti (emk) oluşturur. Elektromanyetik indüksiyon ifadesi, manyetik akı değişiminin indüklenen *emk*' ya eşit olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 3.10: Galvanometreye bağlanmış bir telde akım oluşturmak için kullanılan mıknatısın hareketi.

Faraday yasası, manyetik akı değişimi sonucu üretilen *emk*' yı temel almaktadır. Manyetik alanı değiştirerek bir *emk* nasıl oluşur bunu anlamaya çalışalım. Şekil 3.10' da görüldüğü gibi bir galvanometreye bağlanmış tel halkayı ele alalım. Bir mıknatıs halkaya doğru yaklaştırıldığında galvanometrenin ibresi sağa doğru sapar. Mıknatıs tel halkadan uzaklaştırılırsa ibre ters yönde sapar. Mıknatıs halkaya göre hareketsiz olduğu zaman galvanometrenin ibresinin hiçbir şekilde sapmadığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde durgun halde tutulan mıknatısa yaklaşan veya uzaklaşan yönde halka hareket ettirilirse ibre yine sapar. Buradan da anlaşıldığı gibi akım ile değişen manyetik alan arasında bir ilişki vardır. Devrede hiç batarya olmamasına rağmen devrede bir akım gözlenmiştir. İndüklenmiş *emk* tarafından meydana getirildiği için, böyle bir akıma indüklenmiş akım denir.

Genel olarak yapılan deneyler göstermiştir ki; devreden geçen manyetik akı zamanla değiştiğinde, devrede bir *emk* oluşmaktadır. Bu indüklenen *emk*, devreden geçen manyetik akının zamana göre türevi ile doğru orantılıdır.

$$\varepsilon = - \left(\frac{d\Phi_B}{dt} \right) \quad (3.7)$$

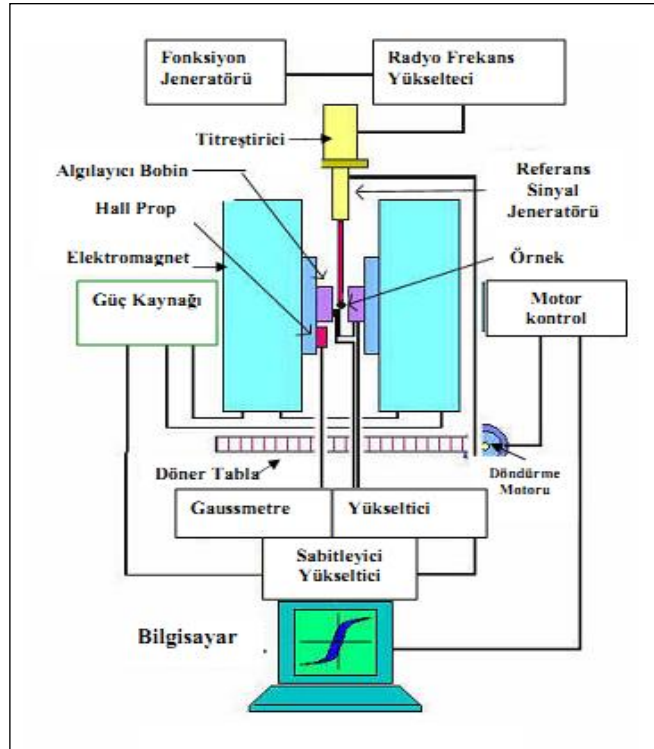
Burada $\Phi_B = \int B \cdot dA$ devreden geçen manyetik akıdır. Yüzey alanı A ve sarım sayısı N olmak üzere devrede oluşan toplam *emk*' yı şu şekilde yazarız;

$$\varepsilon = -N \left(\frac{d\phi_B}{dt} \right) \quad (3.8)$$

Üzerinden akım geçen bir bobinin içerisine manyetik bir malzeme yerleştirildiğinde oluşan manyetik akı malzemenin mıknatıslanmasıyla ilişkilidir. Eğer $\Delta B = \mu_0 M$ bağlantısındaki denklem (3.7)' de yerine yazarsak,

$$\varepsilon \cdot dt = -N \cdot A \cdot \mu_0 \cdot M \quad (3.9)$$

oluşan emk ifadesini denklem (3.8)' deki gibi, ifade edebiliriz. Burada μ_0 serbest uzayın geçirgenliğidir.



Şekil 3.11: VSM sisteminin şematik gösterimi.

VSM sistemi örneklerin manyetik özelliklerini hakkında bilgi veren bir ölçüm tekniğidir. VSM' de örneğe ν frekanslı sinüsoidal hareket yaptırılır ve bobinlerde aynı ν frekansına sahip indüklenen voltaj elde edilir. VSM'i oluşturan temel kısımlar Şekil 3.11' de görülmektedir.

Bu sistemi oluşturan parçalar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Su Soğutmalı Elektromagnet ve Güç Kaynağı

Örneği mıknatıslandırmak için sabit manyetik alan üretmekte kullanılır.

- ÖrnekTitreştiricisi ve Örnek Tutturucusu

Örnek tutucu, titreştirici aparatın ucuna yerleştirilerek iki süperiletken mıknatıs parçasının arasına sarkıtılır (böylelikle homojen manyetik alan elde edilir) ve burada belli bir frekans değerinde titreştirilir. Örnek istenilen x, y ve z pozisyonlarında sabit manyetik alan altında döndürülebilir. Temiz bir ortam elde edebilmek için örneğin bulunduğu ortam vakum altındadır.

- Sensör Bobin (Sensor coils)

Örnek titreştirilirken bu bobinlerde, aynı frekans değerinde alternatif akım oluşur. Elde edilen sinyal malzemenin mıknatıslanması hakkında bilgi içerir.

- Amplifikatör

Sensör bobinler tarafından edinilen sinyali kuvvetlendirir. Çıkış sinyalinin şiddeti numunenin manyetik momenti, titreşim genliği ve ν frekansıyla doğru orantılıdır.

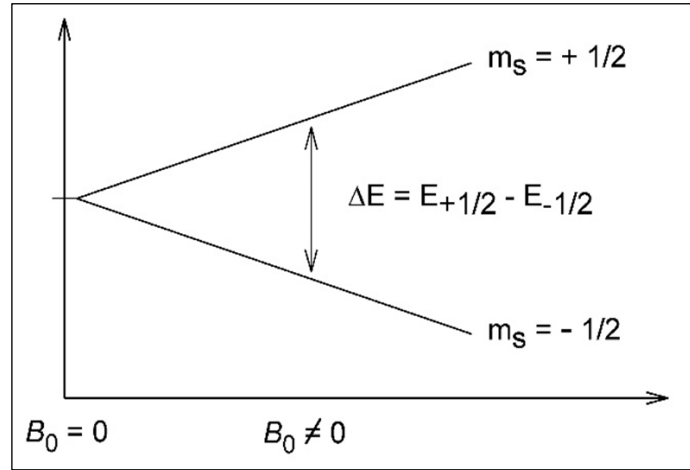
- Sıvı Helyum Tankı

Düşük sıcaklıklarda ölçüm yapılmasını sağlar. Bobinleri soğutmak için sıvı helyum kullanılır. Sıvı helyum tankı bir vakum ceketiyle korunur. Çünkü sıvı helyum 273K sıcaklığında yani çok çabuk buharlaşabilir. Vakum ceketi ise helyum kaybını en aza indirir.

3.6. Elektron Spin Rezonans

Elektron spin rezonans (Electron Spin Resonance, ESR) veya diğer bir adıyla elektron paramagnetik rezonans, bir veya daha fazla eşlenmemiş elektronları olan, organik ve inorganik radikaller gibi kimyasal bileşenleri inceleyen bir tekniktir. Manyetik rezonans ölçüm yöntemi üç farklı teknikle sınıflandırılabilir. Nükleer

Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), Manyetik Rezonans Görüntüleme (Magnetic Resonance Imaging, MRI) ve ESR. ESR spektroskopisi elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesini içerir ve rezonans frekansı GHz mertebesinde. NMR spektroskopisi ise radyo frekansı bölgesini içerir ve MHz mertebesinde rezonans frekansına sahiptir.



Şekil 3.12: Spin durumları arasındaki enerji farkı.

Bir katı molekülü, çiftlenmemiş elektronlarının olması sonucu paramanyetizmaya sahip olduğunda, dış manyetik alan ve elektromanyetik enerji verilerek, spin durumları arasında geçiş sağlanabilir. Elektronun spini ile dış manyetik alan arasındaki etkileşim, bu spinin manyetik momentine bağlıdır. Manyetik alan uygulama, spin durumlarını yaran ve uygulanan manyetik alan ile orantılı bir manyetik potansiyel enerji oluşturur (Zeeman etkisi).

Radyo frekansında verilen ışıma, elektron tarafından soğrularak, bir spin durumundan diğerine geçiş sağlanır. Bu iki spin durumu arasındaki enerji farkı:

$$\Delta E = \mu_b \cdot g \cdot B_0 \quad (3.10)$$

olarak yazılır. Burada μ_b bohr magneton, g spin faktörü ve B_0 'da uygulanan manyetik alanın akı yoğunluğudur. Soğurma olayının gerçekleşmesi için, gönderilen elektromanyetik dalganın bu enerji farkı kadar enerjiye sahip olması gerekmektedir.

3.6.1. Elektron Spin Rezonans Bileşenleri

- Mikrodalga Kaynağı

:

Mikrodalga demetinin şiddetini ve frekansını ölçer ve kontrol eder. Sistem klystron, otomatik frekans kontrolü, yalıtıcı, dalga metre ve zayıflatıcı olmak üzere toplam beş parçadan meydana gelmektedir.

- Kavite

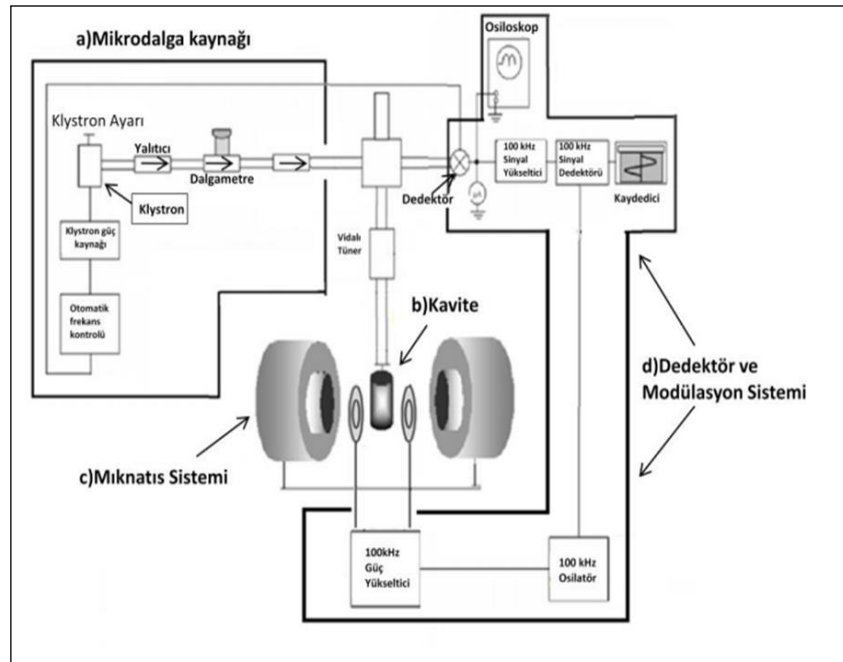
Numunenin tutulduğu parçadır. mikrodalga demetinin yönlendirilmesi ve kontrol edilmesini sağlayan bileşenlere sahiptir.

- Mıknatıs

Elektromıknatıs, düzgün ve kararlı durgun bir manyetik alan üretmek üzere ferromanyetik maddeler üzerine sarılmış bir çift bobinden oluşur.

- Dedektör

Örnek tarafından soğurulan mikrodalga enerjisi algılanarak bazı elektronik işlemlerden sonra spektrum olarak gözlenir.



Şekil 3.13: ESR sisteminin şematik gösterimi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Altaş Temizleme Prosedürü

Tez boyunca kullanılan örneklerin tamamı, bir önceki bölümde özellikleri anlatılan, ana basıncı yaklaşık 1×10^{-10} Torr olan MBE ultra yüksek vakum odasında Si(100) veya Si(111) altaşları üzerine büyütülmüştür. Tez boyunca çeşitli amaçlara uygun olarak büyütülen bu örneklerin farklılık gösteren büyütme basamakları ilgili kısımda ayrı ayrı ve detaylı şekilde anlatılacaktır. Büyütme işlemlerinin öncesinde kullanılan her Silisyum altaşı üzerinde uygulanan örnek temizleme sürecinin bu kısımda ayrıntılı olarak sunulması uygun görülmüştür.

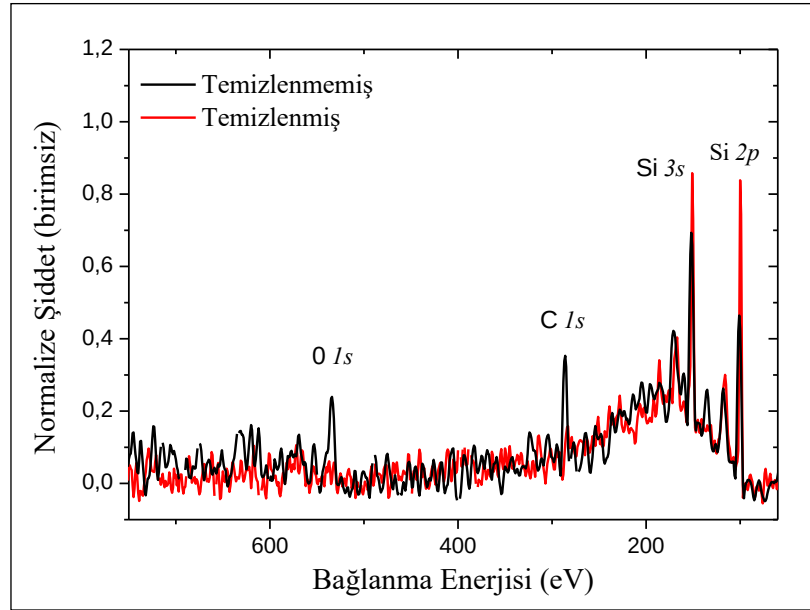
Silisyum altaşlar, vakum odasında gerçekleştirilen film büyütme işlemine geçmeden önce, 1 cm^2 ' lik parçalar halinde kesilmiş ve vakum dışında ve içinde gerçekleştirilen temizlik basamaklarından geçirilmişlerdir. Altaş temizliği az sonra sunulacak olan sonuçlardan da anlaşılacağı üzere bütün büyütme sürecini ve dolayısı ile filmin birçok özelliğini etkileyebilecek bir parametredir. Bu yönüyle numune temizliği oldukça hassas, üzerinde durulması ve amaca uygun olarak optimize edilmesi gereken bir süreçtir. Kullanılan altaşa göre farklılık gösteren temizleme işlemi birkaç farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Genel hatları aynı olmakla birlikte, her grup kullandığı altaşa ve kendi sistemine bağlı olarak farklı temizleme reçeteleri kullanmaktadır.

Si altaş için standart temizleme yöntemi RCA 'Radio Co-operation of America' olarak bilinen, sırası ile organik kalıntıların, oksit katmanının ve yüzeydeki metalik kalıntıların temizlenip yüzeyin pasif hale getirilmesi şeklinde sıralanan üç adımdan oluşmaktadır. Bu tez içerisinde kullanılan bütün altaşların temizliği de bu doğrultuda üç basamakta tamamlanmıştır. Si(001) puldan kesilmiş 1 cm^2 ' lik parçalar öncelikle, organik kalıntılardan arındırılmak üzere sırası ile aseton, metonal ve isoproponal' e daldırılarak belirli sürelerde ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Sonrasında ise Si altaşların yüzeylerinde hava ortamında kaçınılmaz şekilde oluşan, SiO_2 tabakanın kaldırılması için, % 10 oranında seyreltilmiş Hidroflorik asit solüsyonu kullanılmıştır. Bu şekilde kimyasal temizleme adımları tamamlanan numuneler, deiyonize suya daldırılıp, azot gazı ile kurutulmuş ve vakit kaybedilmeden vakum odasına nakledilmiştir. Örnekler üçüncü basamakta ise, vakum odasında çeşitli sürelerde

700 °C' ye kadar ısıtılarak oksijen, karbon gibi yüzey kirliliklerinden arındırılmıştır. Yaklaşık 8 saat süren bu temizleme prosedürünün başarısı, analiz odasındaki XPS ve AES teknikleri ile denetlenmiştir.

4.1.1. Altaş Temizliğinin Filmin Elektronik Yapısına Etkisi

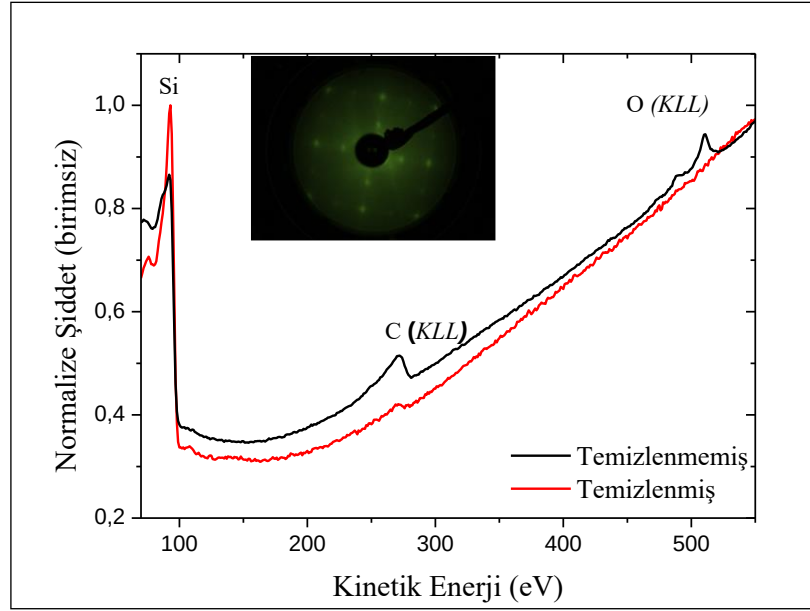
Şekil 4.1' de Si(100) altaşın vakum içerisine konulduğunda ve tavlandıktan sonra alınmış XPS spektrumunu görülmektedir. Vakum odasına koymadan önce çözücüler ve asitle yapılan kimyasal temizlemenin tam olarak karbon (C) ve oksijenden (O₂) kurtulmak için yetmediği, O₂ ve C' nun 1s piklerinin tavlama öncesi olan varlığından anlaşılmaktadır. Ayrıca Si' nin 3s ve 2p orbitallerine ait sinyallerin şiddetinin, neredeyse carbon ve oksijen ile aynı olması da numune yüzeyinde hiç de azımsanmayacak kalınlıkta oksijen ve karbon tabakasının varlığını net şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 4.1: Numunelerin temizlenmeden önce ve tavlanoarak temizlendikten sonra alınan XPS spektrumları.

Süreçten emin olunması ve altaş yüzeyinin daha detaylı incelenmesi için ikinci olarak AES tekniği kullanılmıştır. Bu teknik oldukça yüzey hassas bir teknik olup yüzeyden 2 Å ile 2 nm arasındaki kalınlıklardan bilgi alınabilmesini sağlamaktadır. Şekil 4.2' de kirli ve temiz iki örneğin türevi alınmış AES spektrumu bulunmaktadır.

Temiz örneğin yüzeyinde beklenildiği üzere, sadece 92eV kinetik enerji değerine denk gelen dar ve yüksek şiddetli Si(LMM) piki gözlemlenmiştir. Temizlenmemiş numunenin yüzeyinde ise temiz örnekten farklı olarak oksijen ve karbona ait pikler gözlemlenmiştir.



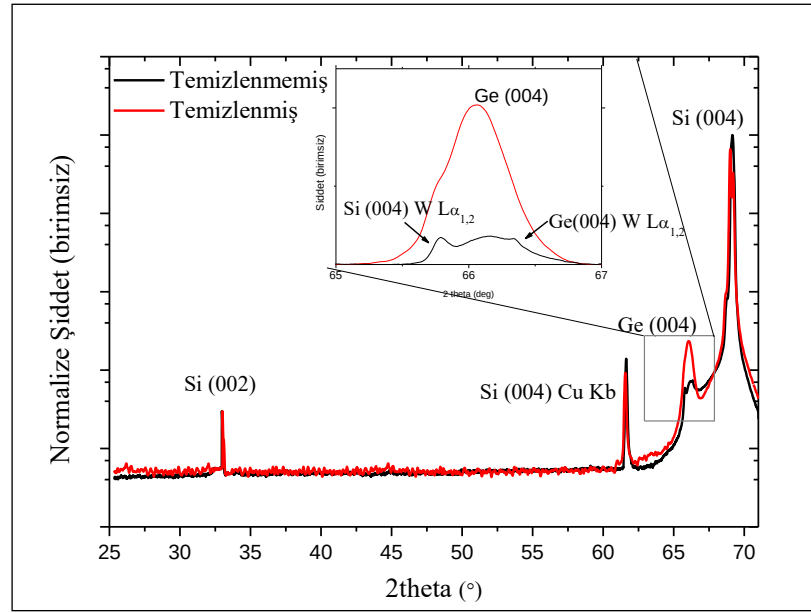
Şekil 4.2: Numunelerin temizlenmeden önce ve tavlانarak temizlendikten sonra alınan AES spektrumları.

AES spektrumu daha detaylı incelendiğinde, normal durumlarda, bağ yapmamış halleri ile 270 eV ve 503 eV’ de görülmesi beklenen karbon ve oksijen piklerinin sırası ile 270 eV ve 510 eV’ ye denk gelen kinetik enerji değerlerinde belirlediği fark edilmiştir. Ayrıca Si’ a ait *LMM* Auger pikinin şiddetinde meydana gelen düşüş ve düşük kinetik enerji değerinde (86 eV) beliren omuz filmin yüzeyinde silisyum atomlarının yaptıkları bağlar hakkında fikir vermektedir.

Bu sonuçlara göre temizlenmiş örnekte, olması gerektiği gibi Si’ ye ait 92 eV enerji değerine denk gelen keskin bir pik varken temizlenmemiş örnekte bu sinyalin beraberinde, Si atomlarının yüzeyde oksijen ile yaptıkları bağlardan dolayı oluşan SiO₂ tabakasından gelen sinyale de rastlanmıştır. Ayrıca temizlenmemiş örneğin AES spektrumunda gözlemlenen karbon ve oksijen piklerinin kinetik enerjilerinde meydana kayma ile numunenin yüzeyinde meydana gelen C – O ve Si – O bağlarının varlığı bir kez daha doğrulanmıştır.

4.1.2. Altaş Temizliğinin Filmin Morfolojik Yapısına Etkisi

Temizlenmemiş ve tavlansak temizlenmiş örneklerin yüzeylerindeki farklılıklar XPS ve AES teknikleri ile incelendikten sonra bu durumun büyütme sürecine herhangi bir etkisinin olup olmayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla her iki altaşın üzerine MBE tekniğı ile aynı koşullarda 30 nm Germanyum tabakası büyütülmüştür.



Şekil 4.3: Temizlenmeden önce ve temizlendikten sonra üzerine Ge büyütülen numunelerin, x-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.3’ de tavlansak temizlenmiş ve yüzeyinde karbon ve oksijen kalıntıları bulunan altaşların üzerine Ge depolandıktan sonra alınmış düzlem dışı kırınım desenleri görülmektedir. Bu iki örnekte ortak olarak, 32° ve 69.128°’ ye denk gelen sırası ile Si(002) ve Si(004) düzlemlerine ait pikler bulunmaktadır. Örneklerin Ge kırınım açlarına denk gelen kısım detaylı olarak incelenmek üzere büyütülerek grafiğın içine eklenmiştir. 65° – 67° arasına denk gelen bu bölgenin temizlenmemiş örneğ e ait spektrumunda, birbirine çok yakın toplam üç adet tepelik bulunmaktadır. Bunlardan 65.8° ve 66.4° açlarına denk gelen ve bakır anot üzerinde zamanla biriken tungsten tabakasının $L_{\alpha 1,2}$ ışım asından kaynaklanan piklerdir. 66.1°’ de bulunan düşük şiddetli pik ise, çok ince olsa da yüzeyde kristal düzende büyümüş olan Ge yapısının varlığını ifade etmektedir. Oysa tavlama işleminden sonra tamamen temizlenen numunenin XRD deseninde, Ge(004) düzlemine denk gelen pik, net

şekilde tek kristal fazda büyümüş bir katmanın varlığını kanıtlamaktadır. Sonuç olarak kirli yüzey üzerine uygulanan Ge kaplamasının alttaşa yeterince tutunamadığı ve tek kristal düzen gösteremediğini yapılan XRD ölçümleri ile doğrulanmıştır.

Özet olarak yapılan çalışmalar neticesinde, alttaş temizliğinin MBE, iyon demeti püskürtme gibi UHV koşullarında yapılan büyütme ve özellikle tezde sunulan Mn_xGe_{1-x} ve Mn_5Ge_3 numunelerin hazırlanmasında hayati önem taşıdığı net şekilde ortaya konulmuştur. Bu yüzden tez de kullanılan her alttaş, film büyütme basamağına alınmadan önce, yukarıda belirtilen yüzey temizleme işlemlerinden geçirilmiştir. Temizleme prosedürü tamamlanan örneklerden ise sadece, analiz vakum odasında XPS ve AES teknikleri ile yapılan yüzey kontrollerini geçebilenler üzerlerine kaplama yapılmak üzere MBE vakum odasına alınmıştır.

4.2. Örnek Büyütme Prosedürü

Bu bölümde gerçekleştirilen örnek büyütme basamakları amaca göre farklılıklar göstermesine rağmen ana hatları ile tüm numuneler için benzerdir. Bu basamaklardan genel olarak bahsedilmesi gerekirse, öncelikle (100) yönelime sahip Si alttaşlar bir önceki bölümde detaylı olarak anlatılan, temizleme prosedürü olan çözücüler, HF ve tavlama basamaklarından geçirilmiştir. Film yüzeyinin temizliği LEED, AES ve XPS ile kontrol edildikten sonra alttaş atmosfer ortamına çıkartılmadan, birbirleri ile bağlantılı olan analiz odasından MBE vakum odasına gönderilmiştir. Mn_xGe_{1-x} filmi büyütülmeden önce atomik düzeyde temizlenmiş yüzey üzerine 450 °C’de kalınlığı 35nm olan Ge tampon katmanı büyütülmüştür. Böylece zaten temiz olan yüzeyin aktif hale getirilmesi ve yenilenmesi sağlanmıştır. Daha sonrasında ardışık katmanlar halinde yapılan büyütmede Ge ve Mn iki farklı efüzyon hücresinden sırayla buharlaştırılmıştır. Ge-Mn depolanma oranları ve kalınlıkları, vakum ortamında kuartz kristal mikrodenge ve büyütme sonrasında vakum dışında ise x-ışını yansıtma yöntemi ile hesaplanmıştır. Ge efüzyon hücresinin sıcaklığı depolanma hızı 0.08 Å/s olacak şekilde sabitlenmiştir. Bu verilere göre büyütülen 40 periyottan oluşan çok ince Mn ve Mn_xGe_{1-x} katmanlarının kalınlıkları sırası ile 0.1 nm ve 2.4 nm olarak ayarlanmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan parametrelerden, filmin büyütme hızına ve Mn katmanlarının kalınlığına, sırası ile yapının kristal kalitesini yüksek tutmak ve Mn atomlarının Ge içerisindeki çözünürlüğünü arttırmak için özellikle dikkat edilmiştir.

Kalınlığa, hıza ve hatta katman sayısına bağlı birçok çalışma yapıp yukarıdaki değerler optimum büyütme koşulları olarak belirlenmiştir. Sonrasında, oluşturulan filmin kalitesi, kalınlığı ve Mn atomlarının konsantrasyonu vakum ortamında LEED ve XPS ile hava ortamında ise Rigaku marka monokromatik $Cu-K_{\alpha}$ ışınımı kullanan Smartlab X-ışını difraksiyon cihazı ile gözlemlenmiştir. Yapısal özelliklerinin analizinin ardından Quantum Design firmasına ait Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS) ile örnek normalî yönünde manyetik alan uygulanarak filmlerin sıcaklığa bağlı manyetik özellikleri incelenmiştir. FMR ölçümleri ise Jeol marka, yatay düzlemde 2 T DC manyetik alan uygulayabilen mıknatısları bulunan, X-band spektrometre ile alınmıştır. Numunelerin düşük sıcaklık ölçümleri ise sisteme dâhil edilebilen JEOL ES-DVT4 sıcaklık aparatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3. Büyütme Yönteminin Mn_xGe_{1-x} Filmlerine Etkisi

4.3.1. Motivasyon ve Örneklerin Hazırlanması

Tezin başlangıç kısmında, ilk adım adım olarak yüksek kalitede MnGe ince filmlerin büyütülmesi amaçlanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalardan bilindiği üzere Mn elementinin Ge içerisindeki düşük çözünürlüğü, DMS olarak büyütülmek istenen filmlerde çeşitli ikincil fazların, kümelenmiş Mn atomlarının yer almasına sebep olmaktadır. Sistem içinde kontrolsüz oluşan bu yapılar ise filmin homojenitesini bozarak yapıyı kusurlu hale getirmektedir. Ayrıca bu kusurlar, büyütülen filmin kristal yapısı ile birlikte Mn atomlarının birbirleri arasındaki mesafeyi değiştirerek, numunelerin manyetik özelliklerini de etkilemektedir. Bu yüzden, seyreltilmiş manyetik yarıiletken oluşturmak için bugüne kadar kullanılmış büyütme yöntemlerinden farklı bir yöntem kullanılarak, kristal kalitesi yüksek, kusurlardan arındırılmış homojen Mn_xGe_{1-x} filmlerin (001) Si üzerine büyütülmesi ilk hedef olarak belirlenmiştir.

DMS oluşturmak için yapılan çalışmalarda numuneler çoğunlukla, literatür kısmında da bahsedildiği gibi, MBE ve püskürtme yöntemleriyle, Ge ve Mn atomlarının farklı yönelimlere sahip Ge alttaş üzerine beraber gönderilmesi esasına dayanarak hazırlanmıştır. Bu şekilde, Ge yoğunluğunun daha fazla olduğu matriste, Mn atomlarının bir araya gelerek metalik fazlar oluşturmasının önüne geçilebileceği ve

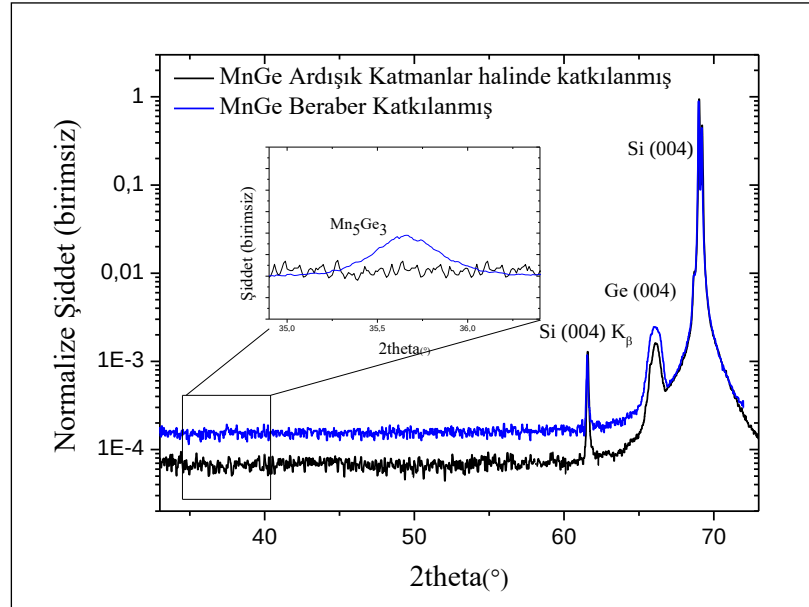
Mn atomlarının Ge atomları ile yer değiştirerek homojen filmler büyütülebileceği düşünülmüştür. Ancak yapılan deneyler sonucunda bu yöntemle hazırlanan Mn_xGe_{1-x} filmlerinde, Mn atomlarının Ge matrisinde istenilen oranlarda çözünmediği ve istenmeyen yapıların oluşumunun önüne geçilemediği anlaşılmıştır. Yıllar boyunca yapılan detaylı yapısal, elektronik ve manyetik analizler de Ge matrisi içine Mn katkılamanın karmaşıklığını net olarak ortaya koymuştur.

Bu çalışma kapsamında, Mn atomlarının Ge içerisindeki çözünürlüğü artırılarak filmin içerisinde istenmeyen yapıların oluşumu engellenmeye ve oluşturulan manyetik filmlerin Si teknolojisi ile uyumu arttırılmaya çalışılmıştır. Bu amaca uygun olarak Mn_xGe_{1-x} DMS filmler, Mn ve Ge atomlarının alttaş üzerine eş zamanlı gönderilmesi yerine, efüzyon hücrelerinin kapaklarının ayrı zamanlarda, periyodik olarak Mn ve MnGe ardışık katmanları oluşturacak şekilde açılması yöntemi ile Si(100) alttaş üzerine büyütülmüştür. Bu şekilde oluşturulan filmlerde, ince Mn tabakasının daha kalın iki Ge tabakası arasına hapsedilmesiyle, Mn atomlarının yüzeye difüz ederek metalik fazlar oluşturmaya fırsat verilmeden Ge içerisinde çözünmeye zorlanması amaçlanmaktadır. Yukarıda belirtilen ardışık katmanlar halinde büyütmenin filmin yapısal kalitesine ve dolaylı olarak manyetik özelliklerine sağlayacağı değişimi net bir şekilde ispatlamak için Mn ve Ge' nin alttaş üzerine birlikte gönderilmesi ve ayrı ayrı çoklu katmanlar halinde gönderilmesi yöntemleri ile büyütülmüş iki örnek karşılaştırılmıştır.

Büyütülen örneklerin karşılaştırmasının ve analiz sonuçlarının yorumlamasının en doğru şekilde yapılması adına, büyütme yöntemi hariç, alttaş sıcaklığı, Mn konsantrasyonu ve kalınlık gibi bütün büyütme parametreleri aynı kullanılmıştır. Numunelerin Mn konsantrasyonu daha önce yapılan çalışmalardan yola çıkılarak % 4 olarak ayarlanmıştır. Ayrıca farklı teknikler ile hazırlanmış olan Mn_xGe_{1-x} filmlerin her ikisi de, kalınlıkları 80 nm olacak şekilde 130 °C alttaş sıcaklığında büyütülmüştür. Çalışma sırasında kullanılan ardışık katmanlar tekniği için, bölümün başında detaylı olarak anlatılan büyütme basamakları uygulanmıştır. Ge ve Mn elementlerinin birlikte depolanması ile hazırlanan örneğin büyütme parametreleri de, ardışık katmanlı örnek ile aynı Mn konsantrasyonunu (% 4) sağlayacak şekilde optimize edilmiştir.

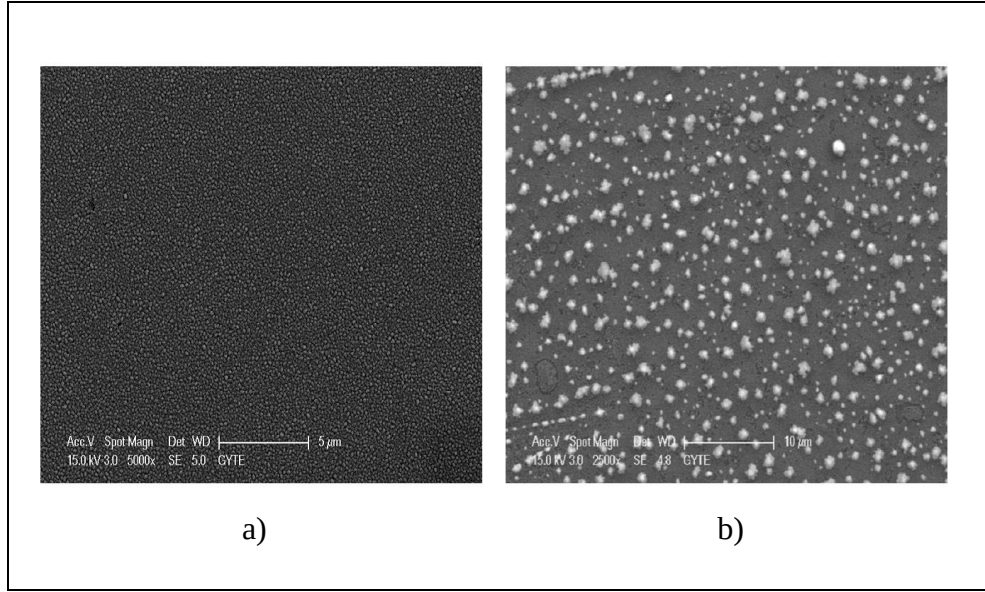
4.3.2. Mn_xGe_{1-x} Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

Ardışık katmanlar halinde büyütülmüş numunenin yapısal ve elektronik özellikleri XRD, SEM ve XPS teknikleri ile incelenmiştir. Bu teknikler yardımı ile öncelikle Mn_xGe_{1-x} yapısının kristal kalitesi, ikincil fazların varlığı ve elektronik durumları hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 4.4’ de sunulan, %4 Mn konsantrasyonuna sahip numunelerin XRD analizleri net bir şekilde sistemde oluşan fazları göstermektedir. Spektrum sırası ile incelediğinde Ge(004) pikinin her iki örnekte de 66.1° de yer aldığı görülmektedir. Kusursuz tek kristal yapısında $65,98^\circ$ de bulunması beklenen Ge(004) pikiinde meydana gelen bu kayma birkaç sebepten dolayı gözlemlenebilir. Akıllara gelen sebeplerden ilki, Ge’ un örgü sabiti ile, üzerine büyütülen Si(001) alttaşın örgü sabiti arasındaki % 4,2’ lik uyumsuzluk sebebi ile filmde oluşabilecek strestir. Diğer yandan DMS yapılarından beklenildiği üzere, filmin içerisindeki Mn atomlarının Ge atomları ile yer değiştirmesi sonucu örgüde meydana getirdikleri değişim, bu kaymaya olanak verebilecek sebeplerdendir. Ancak Ge(004) düzlemine ait $2\theta - \omega$ pikinin yüksek değerlere kayması sistemin örgü parametresinin azalması şeklinde yorumlanacağı için beklenen, atomik çapı daha büyük olan Mn atomlarının tamamen ters bir etkiye sebep olmasıdır.



Şekil 4.4: Ardışık katmanlar şeklinde ve beraber büyütülen Mn_xGe_{1-x} numunelerinin X-ışını kırın desenleri.

XRD spektrumunda daha düşük açılara gidildiğinde ise $35,5^\circ$ da $Mn_5Ge_3(002)$ ikincil fazına denk gelen yapı, sadece beraber büyütülen örnekte görülmektedir. Spektrumda bu fazı görmeyi beklediğimiz dar alanda yapılan detaylı XRD ölçümü sonucu da, Şekil 4.4' ün içerisine eklenen detaylı grafikte anlaşılabileceği gibi bu kanıtı destekler niteliktedir. Bu da filmler aynı koşullar altında büyütülmüş olsalar bile, ardışık katmanlar şeklinde yapılan büyütmenin metalik faz oluşumunun önüne geçtiğini ve Mn' nin Ge içerisindeki çözünürlüğünü arttırdığını göstermektedir.



Şekil 4.5: a) Ardışık katmanlar şeklinde ve b) beraber büyütülen Mn_xGe_{1-x} numunelerinin SEM görüntüleri.

Analizlerin devamında katkılama işleminde kullanılan yöntem farklılığının, numunelerin yüzeyi ve oluşan yapıların biçimleri üzerindeki etkisinin de anlaşılabilmesi için SEM görüntüleri alınmıştır. İkincil elektronlar kullanılarak, her iki örnekten elde edilen görüntüleri Şekil 4.5' te bulabilirsiniz. Ardışık katmanlar halinde büyütülen örneğin yüzeyi oldukça pürüzsüz gözükmesine rağmen, Mn ve Ge' nin birlikte katkılanması ile büyütülen filmin tüm yüzeyine dağılmış gri renkli yapılar bulunmaktadır. Taramalı elektron mikroskopunda görüntüler, geri saçılma modunda (BSE) alındığında parlak yüzeyler yüksek atom numaralı elementlerin varlığını ifade etmektedir. Şekil 4.5' deki datalar SE (ikincil elektron) modunda alınmış olduğu için parlaklık gelen ışının açısına bağlıdır. Bu yüzden pürüzlü yüzeyler ve keskin hatlara sahip yapılar daha parlak görünme eğilimindedir. Beraber katkılama yöntemi ile oluşturulan örneğin yüzeyindeki parlak yapıların içeriği hakkında bilgi edinmek amacı

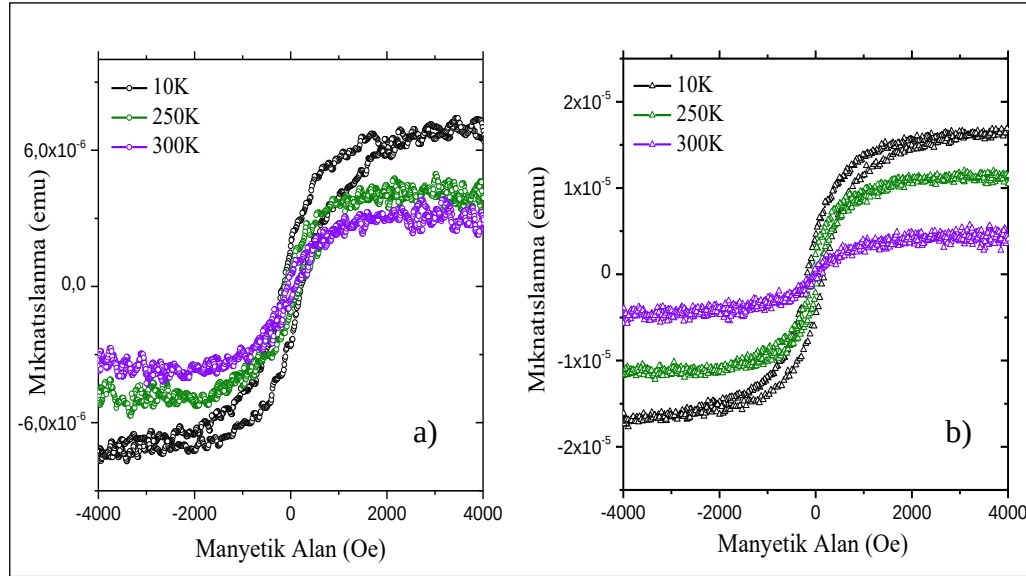
ile enerji saçılmalı x-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri yapılmış olmasına rağmen boyutları 100 nm ile 1 µm arasında değişen yapılar EDX karakterizasyonu için yeterli ve sağlıklı bilgi edinilmesine olanak vermemiştir. Ancak bu iki örnek içinde bütün büyütme koşullarının aynı olduğu ve XRD spektrumunda gözlemlenen ikincil Mn₅Ge₃ fazı dikkate alındığında, SEM deneyi sonucu elde edilen parlak bölgelerin Mn atomlarının yüzeye difüzyonu sonucu meydana gelen, Mn₅Ge₃ yapıları olduğu varsayımında bulunulabilir.

4.3.3. Mn_xGe_{1-x} Filmlerin Manyetik Karakterizasyonu

Beraber ve ardışık katmanlar halinde büyütme yöntemlerinin kullanılması ile hazırlanmış, tüm büyütme parametrelerinin aynı olduğu, % 4 Mn konsantrasyonuna sahip örneklerin manyetik özellikleri, farklı sıcaklıklarda alınan manyetik alan eğrilerinin karşılaştırılması ile incelenmiştir. Katkılanan filmlerin manyetik momentleri ve koersif alanlarının sıcaklığa bağlı davranışları filmin içinde bulunan fazlar ve filmin homojenitesi hakkında bilgi vermektedir.

VSM ölçümlerinden elde edilen, 10, 250, 300 K' e ait *M-H* grafikleri Şekil 4.6' de bulunmaktadır. Histeresis eğrileri her iki örnek içinde 50 K aralıklar ile 10 K – 300 K sıcaklık değerleri arasında alınmış olmasına rağmen, 10 K ile 250 K arası sıcaklıklarda gözlemlenen net bir değişiklik olmadığı için bu eğrilerin eklenmesine gerek duyulmamıştır. Grafikler karşılaştırıldığında ilk olarak, ardışık katmanlar yöntemi ile büyütülen örneğin gürültü seviyesinin beraber büyütülen örneğe göre daha yüksek olması dikkat çekmektedir. Beraber büyütülen örneğin doyum mıknatıslanmasının 300 K' den itibaren daha fazla olması ve sıcaklığa bağlı artış göstermesi, bu örnekteki manyetik moment sinyalinin, gürültü sinyaline oranının daha yüksek olmasına ve daha temiz data elde edilmesine sebep olmuştur. Ayrıca ardışık katmanlar yöntemi ile büyütülen örneğin manyetik özelliklerinin sıcaklıktan çok fazla etkilenmediği yani sistemin içindeki manyetik momentlerin filmin içinde daha düzenli dağıldığı ve farklı fazlar oluşturma eğiliminin daha düşük olduğu söylenilebilir. Çünkü beraber büyütülmüş örnekte manyetik momentlerin doyuma ulaşma değeri sıcaklıkla birlikte 40 kat artarken, ardışık katmanlar şeklinde büyütülen örnekte bu değer sadece iki kat artmıştır.

Her iki örneğin doyuma ulaşma değerleri ve koersif alanları, histeresis eğrilerinde ortaya çıkan farklılığı yorumlamak için incelenmiştir. Ardışık katmanlar halinde büyütülen örneğin sahip olduğu düşük mıknatıslanma ve yüksek koersif alan değeri sırası ile, bu örnek içinde Mn_5Ge_3 fazına katkıda bulunan Mn atom miktarının daha az olduğunu ve bu yapıların boyutlarının da küçük olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.6: a) Ardışık katmanlar şeklinde ve b) beraber büyütülen Mn_xGe_{1-x} numunelerin mıknatıslanma eğrileri.

4.3.4. Sonuçlar

Tezin bu kısmında, seyreltilmiş manyetik yarıiletken ince film büyütme çalışmaları sırasında karşılaşılan ilk ve temel problemi elimine etmek ve literatürdeki sonuçları bir adım öne taşıyabilmek için örnekler ardışık katmanlar halinde, UHV ortamında, MBE tekniği ile (100) yönelimli Si alttaş üzerine büyütülmüştür. Bölümün başında da belirtildiği gibi ardışık katmanlar halinde büyütmenin, antiferromanyetik Mn atomlarının yarıiletken içerisindeki çözünme oranını arttırmaya ve filmin yüzeyine doğru çıkarak filmin homojenitesini bozan manyetik küme ve çökeltilerin oluşumunu engellemeye yardımcı olacağı öngörülmüştür.

Bu amaca yönelik yapılan çalışmalar süresince öncelikle oluşan ikincil faz ve yüzeyde birikmiş Mn yapılarının varlığının net şekilde görülebilmesi için XRD $2\theta/\omega$ verilerinden ve SEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Bu analizlerde ardışık katmanlar halinde büyütülen örnekte, ikincil fazlara ait kırınım pikine yada SEM

görüntüsüne rastlanmamasına rağmen, beraber büyütülen örnekte, 35.6° ye denk gelen, Mn_5Ge_3 fazına ait olduğu bilinen pik ve filmin yüzeyinde oluşan Mn yoğun bölgeler net olarak gözlemlenmiştir. Filmlerin manyetik karakterizasyonu için farklı sıcaklıklarda alınan $M-H$ grafikleri ise, ardışık katmanlar halinde büyütülen filmin içerisinde de Curie sıcaklığı oda sıcaklığına yakın fazlar olduğunu göstermiştir. Ancak beraber büyütülen örnekte ikincil faz oluşumuna dahil olan Mn miktarı ve Mn_5Ge_3 kümeciklerinin boyutları ile karşılaştırıldığında, Mn atomlarının çok daha az bir kısmının bu fazda bulunduğu anlaşılmıştır. Bu analizler neticesinde ardışık katmanlar halinde büyütülen filmin içerisinde oluşan ikincil fazların boyutlarının da çok küçük olduğu, doyum mıknatıslanması ve koersif alan değerlerinden anlaşılmıştır.

Tezin bu bölümünde yapılan ölçüm ve analizler, seyreltilmiş Mn_xGe_{1-x} yarıiletken filmlerin, başarılı şekilde Si(100) üzerine büyütülmüş ve kristal kalitelerinin hedeflediği üzere arttırılmış olduğunu göstermiş olmasına rağmen, büyütme tekniğinin haricinde, sistemin içinde oluşan ikincil faz oluşumunu tetikleyen başka faktörlerinde bulunduğu anlaşılmamasına olanak sağlamıştır. Bu sebepten dolayı çalışmaların bir sonraki basamağına yol göstererek, büyütme sırasında DMS oluşum mekanizmasına etkisi bulunan sıcaklık, Mn konsantrasyonu, büyütme ortamı gibi parametrelerin incelenmesi konusunda çalışmalara yön vermiştir.

4.4. Altaş Sıcaklığının $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerine Etkisi

4.4.1. Motivasyon ve Örneklerin Hazırlanması

Mn atomları ile seyreltilmiş manyetik yarıiletken filmler büyütme için, $MnGe$ ve Ge çoklu katmanlarının ardışık olarak biriktirilmesinin avantajları bir önceki bölümde yapılan deneyler sonucu ortaya konulmuştur. Bu şekilde yapılan büyütmede, Mn atomlarının yüzeye doğru difüz ederek yoğun bölgeler oluşturmasının önüne geçilmiştir. Mn atomlarının büyütme sırasında üzerinde bulunun Ge katmanına doğru difüz edip buradaki Ge atomlarının yerine geçerek ikincil fazların ve Mn çökeltilerinin oluşmasını engellemektedir. Böylece $Ge - Mn$ elementlerinin birlikte depolanması ile oluşturulan filmlerden farklı olarak, Mn_xGe_{1-x} katmanları arasına büyütülen Ge blokları ile Mn iyonları arasında mesafeyi kontrol edebilme imkanı oluşmuştur. Bu da henüz oluşum mekanizması tam anlaşılamamış ve geliştirilememiş olan seyreltilmiş

manyetik yarıiletkenleri büyütürken sistemin manyetik ve morfolojik yapısını etkileyen parametrelere daha fazla hâkim olunmasına ve dolayısı ile kontrollü büyütme yapılmasına olanak vermiştir.

Bu bilgiler ışığında, çoklu katmanlar halinde büyütme yaklaşımını daha mükemmel duruma getirmek ve Mn_xGe_{1-x} yapısı için bütün parametreleri optimize etmek amacıyla alttaş sıcaklığındaki değişimin etkisinin araştırılmasına karar verilmiştir. Büyütme sıcaklığı depolanan Mn_xGe_{1-x} filmin kristal kalitesi ile orantılıdır. Bu yüzden film içerisindeki ikincil faz oluşumu ne kadar yüksek sıcaklıklara çekilirse, hem o oranda Mn atomlarının çözünme miktarının artırılmış olacağı, hem de filmin kristal kalitesinin yükseltilebileceği umulmaktadır.

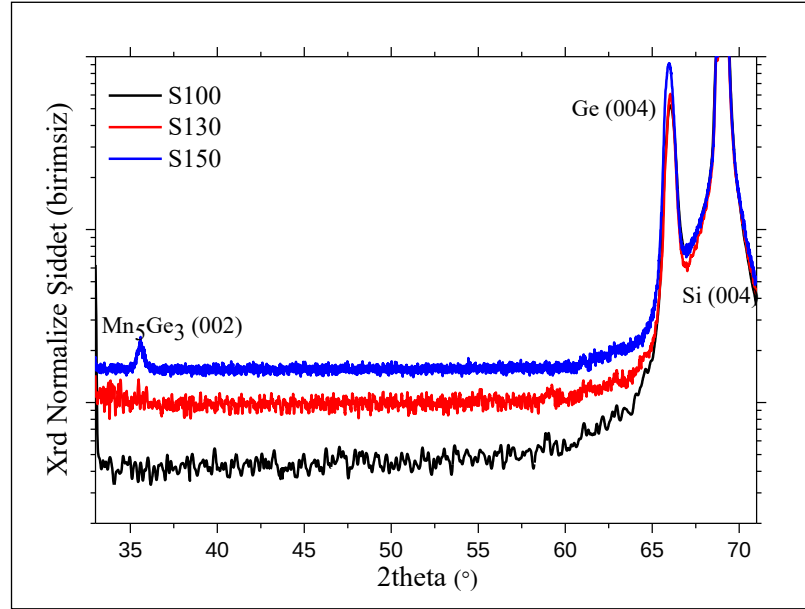
Daha önce birlikte depolama yöntemi ile büyütülmüş Mn_xGe_{1-x} filmlerinin özellikleri alttaş sıcaklığına göre incelenmiş ve düşük sıcaklıklarda dahi Mn yoğunluğunun fazla olduğu istenmeyen bölgelerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak bu çalışma hepsinden farklı olarak, katılanan Mn atomlarının film içerisinde dağılımını iki koldan kontrol edebilmeyi amaçlamaktadır. İlk aşamada Ge blokları ile, ara yüzeyde oluşacak Mn yoğunluğunun önüne geçilecektir. İkinci aşamada ise, Mn atomlarının Ge matrisi içinde difüzyon-çözünme oranı alttaş sıcaklığı ile ayarlanacaktır. Bu koşulların optimize edilmesi ile tek fazda ve istenilen manyetik özelliklere sahip filmlerin kontrol altında büyütülmesi hedeflenmektedir.

Literatür taramasından elde edilen bilgiler doğrultusunda DMS oluşturmak için kritik sıcaklıklar olarak belirlenen üç farklı sıcaklıkta ardışık katmanlar tekniği $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmler büyütülmüştür. 100, 130, 150 °C’ de büyütülen üç farklı örnek bölüm içerisinde sırası ile S100, S130 ve S150 olarak adlandırılmıştır. Örneklerin temizlenme ve büyütülme basamakların bölümün başında detaylı olarak anlatılmıştır.

4.4.2. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu

Farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ ince filmlerin yapısal özellikleri düzlem dışı XRD ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Şekil 4.7’ de bulunan düzlem dışı XRD ölçümlerinden anlaşıldığı üzere, yaklaşık 66°’ de gözlemlenen Ge(004) piki, büyütme sıcaklıklarından bağımsız olarak hazırlanan örneklerin tamamında Ge’nin, Si(001) üzerine epitaksiyel olarak büyüdüğünü kanıtlamaktadır. Sıcaklığın artması ile S100 ve S130 numunelerine ait Ge(004) pikleri arasında ve

genel düzlem dışı ölçüm datasında net bir farklılık gözlemlenmemiştir. S150’ de ise büyütme sıcaklığındaki 20 °C’ lik değişimin etkisi, Ge(004) pikinde düşük açılara kayma ve yaklaşık 36.5°’ de ikincil faz Mn_5Ge_3 (002) pikinin belirmesi olarak kendini göstermiştir.



Şekil 4.7: Ardışık katmanlar şeklinde 100 °C, 130 °C ve 150 °C’ büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerin X-ışını kırım desenleri.

Detaylı olarak üç örneğin XRD spektrumlarındaki kırınım tepeciklerinin konumları incelendiğinde, öncelikle S130 ve S100 için Ge(004) pikleri, 66.04°’ ye denk gelmektedir. Ge(004) tepeciğinin normal değerine göre yüksek açıda bulunması, Ge örgü sabitinin, bulk değere göre büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ ince filmde daha küçük olduğunu anlamına gelmektedir. Si’ nin örgü sabitinin Ge’ den % 4,2 oranında büyük olması, büyütme sıcaklıklarının düşüklüğü ve Mn iyonlarının Ge atomları ile yer değiştirmesi bu etki ile karşılaşılmamasının sebebi olarak görülebilir. Çünkü XRD analizindeki böyle bir kayma ile ancak, film içerisinde meydana gelen, periyodik, tüm kristal düzen içinde etkili bir değişim olduğunda karşılaşılabılır. S150’ nin Ge(004) tepeciği ise şekilde görüldüğü üzere olması gereken değer 65.98°’ de bulunmaktadır. Büyütme sıcaklığındaki 20 °C’ lik değişimin filmin relakse olmasına bu kadar net etki etmesi beklenmemektedir. Dolayısı ile 150 °C’ de büyütülmüş örneğin Ge matrisinde Mn iyonları periyodik bir çözünüm göstermedikleri için yapının örgü parametresinde herhangi bir değişime rastlanmadığı söylenebilir. Sadece S150’ nin XRD

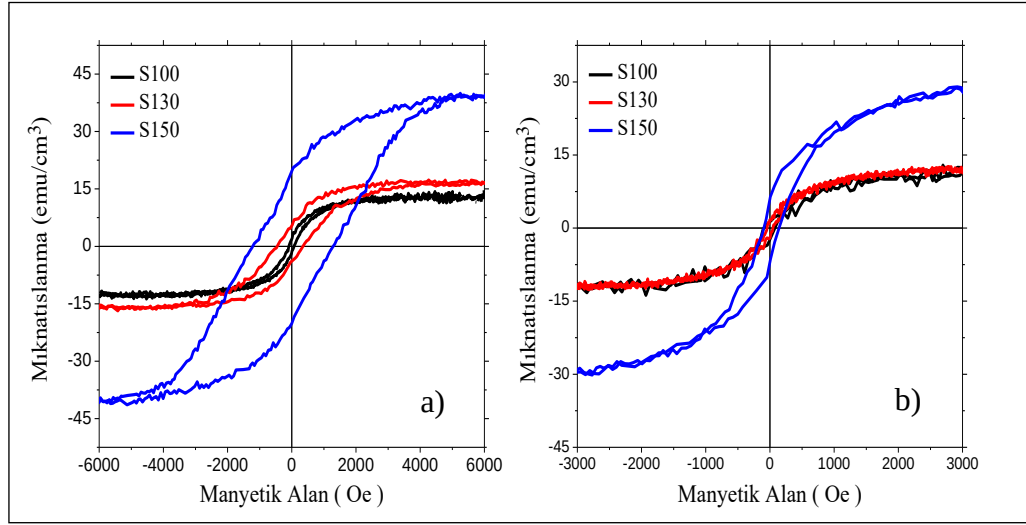
spektrumunda Mn_5Ge_3 fazının (002) tepesiğinin detekte edilmesi de bu örnek içerisinde Mn atomlarının, Ge matrisinin içine yerleşmekten ziyade bir araya gelerek ayrı kristal fazlar oluşturduğunu doğrulamaktadır.

Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak hazırlanan $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerinden elde edilen XRD ölçümlerinde, Mn_5Ge_3 ikincil fazına ait kümeciklerin varlığı yalnızca S150' de gözlemlenmiştir. Birçok grup tarafından yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında Mn ve Ge atomlarının beraber büyütülmesi sonucu ortaya çıkan Mn_5Ge_3 , $Mn_{11}Ge_8$ ve Mn_5Ge_2 gibi ikincil fazların çok daha düşük sıcaklıklarda büyütülen örneklerde belirmeye başladığı bilinmektedir. Ardışık katmanlar halinde hazırlanan örneklerden oluşan bu deney setinin XRD sonucu, Mn atomlarının bir araya gelerek farklı fazlar oluşturma sıcaklığının beraber büyütülen örneklerle yapılan çalışmalara kıyasla yaklaşık 30 °C daha yüksek olduğunu göstermektedir. Fakat diğer filmlerde Mn kümeciklerinin çok küçük boyutlarda olabileceği ve XRD sisteminin bu boyutlardaki kümecikleri algılayabilecek çözünürlükte olmadığı da göz ardı edilmemelidir. Bu yüzden filmlerin içerisindeki fazlarla ilgili kesin sonuçlara varabilmek için örneklerin manyetik özelliklerini detaylı olarak incelenmiştir.

4.4.3. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerinin Manyetik Karakterizasyonu

Farklı sıcaklıklarda büyütülmüş olan $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ örneklerinin 10 K ve 300 K' de alınmış histeresis döngüleri Şekil 4.8' de gösterilmektedir. Altaş içindeki safsızlıklardan gelen paramanyetik katkı ve örnekten gelen diyamanyetik katkı histeresis eğrilerinden çıkartılmıştır. Bu ölçümler sonucunda elde edilen genel bulgu düşük büyütme sıcaklığının düşük doyum mıknatıslanması (H_s) ve koersif alana (H_c) sebep olduğudur. Sıcaklık düştükçe, Mn bakımından zengin katmanlarda seyrek ve dağınık şekilde bulunan Mn atomlarının, yeterli enerjiye sahip olmadığı için sınırlı oranda etkileşimde bulunması beklenen bir durumdur. Şekil 4.8.a)' da görüldüğü gibi, hazırlanan $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerinin 10 K' da alınmış mıknatıslanma eğrileri büyütme sıcaklığındaki artışla birlikte ince filmlerin koersif alanlarındaki değişimi ortaya koymaktadır. S100 için 10 K' daki koersif alan 70 Oe iken S150'de bu değer beklenmedik bir yükseliş göstererek 1250 Oe' ye çıkmıştır. Koersif alandaki bu artış Mn iyonlarının Ge içerisindeki anizotropik yerleşiminden kaynaklanmaktadır. S150

için elde edilen bu yüksek koersif alan değeri ise tek-domain yapısına sahip ferromanyetik malzemelerin davranışına benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.8: Ardışık katmanlar şeklinde 100 °C, 130 °C ve 150 °C’ büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerinin a) 10 K ve b) 300 K’ de alınmış histeresis eğrileri.

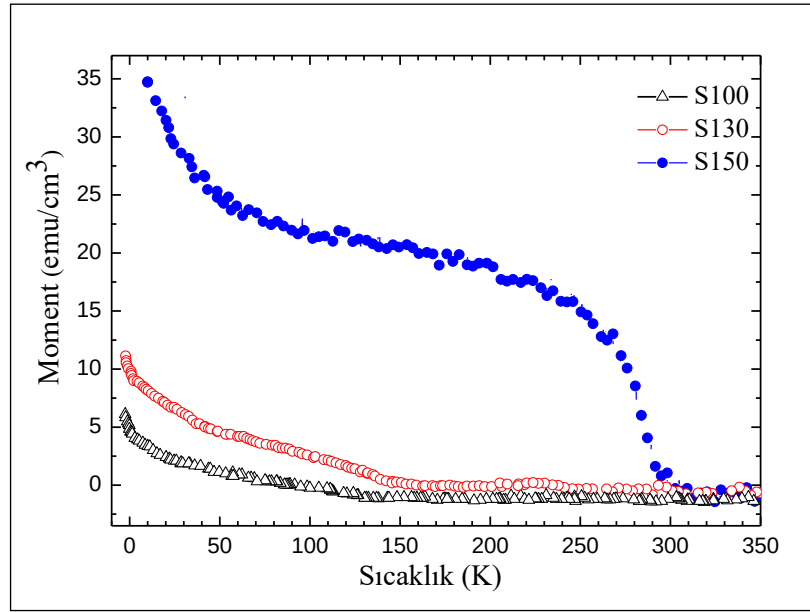
Numunelerin 10 K’ den itibaren 50 °C aralıklarla, 350 K’ e kadar tüm $M-H$ ölçümleri alınmış olmasına rağmen Şekil 4.8.b)’ ye sadece 300 K’ da alınmış sonuçlar eklenmiştir.

Bununla beraber S150’nin zorlayıcı alan değeri de ölçüm sıcaklığının artışı ile hızlıca bastırılarak, 300 K’ de 100 Oe ‘e kadar düştüğü görülmüştür. Numunelerin doyum mıknatıslanmalarını karşılaştırıldığında ise S150 için bu değer diğer iki örnekten çok daha yüksek olduğu görülmektedir. S100 ve S130’un M_s değerleri ise kendi aralarında açık bir farklılık göstermemektedir. % 4’ lük katkılama ile hazırlanan S100, S130 ve S150 için her Mn atomundan eşit katkı geldiği varsayıldığında manyetik momentler sırası ile 0.79, 0.98 ve $2.48 \mu_B$ olarak hesaplanmıştır. Düşük sıcaklıkta büyütülen örneklerin (S100 ve S130) doyum mıknatıslanması, daha önce yapılan çalışmalarla uyumlu olarak seyreltilmiş Mn^{+2} iyonlarının manyetik momentlerinden çok daha düşüktür. Bu da sistem içindeki Mn atomlarının büyük bir kısmının örgüde ara bölgelere yerleştiğini ya da atomik çökelti oluşturduğunu işaret etmektedir. Büyütme sıcaklığı arttırıldığında, Mn atomları belirli kristal yönelimlerde hizalanırlar. Bu yüzden S150’nin $2.6 \mu_B$ olan doyum mıknatıslanması değeri, Mn_5Ge_3 yapısından elde edilen $3 \mu_B$ luk değerle kıyaslanabilecek ölçüdedir. Bunun sonucunda ise S150’ nin büyütme sıcaklığında, Mn atomlarının belirli bir kısmının

Mn₅Ge₃ çökeltileri olduğu, XRD sonuçları ve daha önce yapılan çalışmalar neticesinde söylenilebilir.

Örneklerin mıknatıslanma değerlerinin sıcaklığa bağlı davranışları Şekil 4.9' da gösterilmiştir. Numunelerin *M-T* ölçümleri 1000 Oe manyetik alan altında ve 10 K - 350 K sıcaklık aralığında alınmıştır. Önceki çalışmalara benzer olarak, *M-T* sonuçları her örnek için iki geçiş sıcaklığının varlığını net olarak ortaya koymuştur. 25 K' nin altında yükselmeye başlayan sinyal seyrelmiş Mn atomlarının geçiş sıcaklığına denk gelmektedir. Bu ferromanyetik düşük sıcaklık fazı (10 – 30K), MBE ve iyon demeti püskürtme tekniği ile büyütülen Ge: Mn örneklerinde sıklıkla gözlemlenmiştir. İkinci geçiş sıcaklığı ise, S100 ve S130 için sırası ile 105 K ve 135 K olarak belirlenmiştir. Bu geçiş ise, Ge matrisi içerisindeki Mn atomlarının yoğun bulunduğu bölgelerin varlığını ifade etmektedir.

Genel anlamda sistemin paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçişi, Mn iyonları yoğun halde bir bölgede toplanarak kümecikler oluşturduklarında sahip oldukları eşlenmemiş elektronların spinleri dış manyetik alanın etkisi ile, lokal manyetik alanlar oluşturması temeline dayanır. Bu manyetik alan komşu spinlerin yönelimlerini de etkiler ve böylece tüm kristal, komşu spinin etkisi ile kendini polarize etmiş olur. Sistem içerisinde oluşan her küme kendilerini düzene sokan sıcaklığın altında ferromanyetik davranış gösterir. Bu ferromanyetik faza geçiş sıcaklığı ise kümeciklerinin boyutlarına ve içerilerinde bulundurdıkları Mn konsantrasyonuna göre farklılık gösterirler. Bu farklılıktan açık bir şekilde anlaşılan odur ki, büyütme sıcaklığındaki artış, katkılanan Mn atomlarının difüzyonunun artmasına ve ayrılarak Ge matrisinin içinde metalik bölgeler oluşturmaya sebep olmaktadır. Ayrıca örneklerin *M-H* grafiklerinden elde edilen *M_s* ve *H_c* değerlerindeki değişimleride göz önünde bulundurulduğunda, alttaş sıcaklığı ile birlikte sistem içerisindeki manyetik olarak aktif atom sayısının ve Mn kümeciklerinin boyutlarının arttığı söylenebilir. Bunun en net ispatını, sistemin mıknatıslanma değeri ve Curie sıcaklığındaki (*T_c*) yükseliş göstermektedir. Diğer taraftan S150 için oda sıcaklığı civarında net bir mıknatıslanma gözükmemektedir. Bu davranış ise Mn₅Ge₃ kümelerinin süperparamanyetik fazdan ferromanyetik faza geçişinin göstergesi olarak yorumlanabilir.

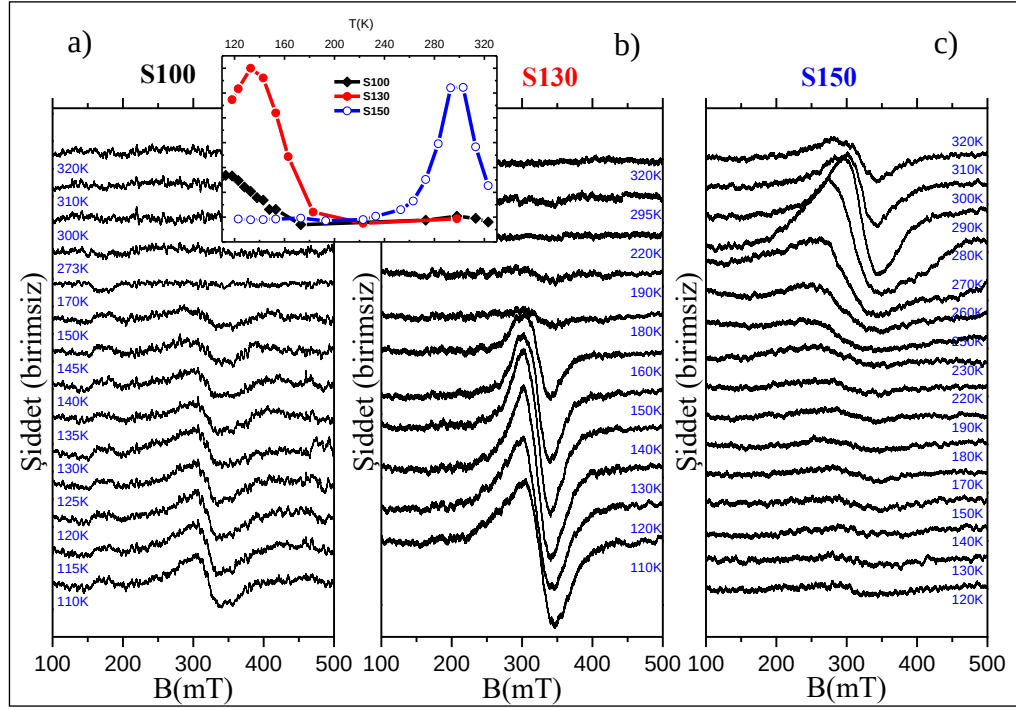


Şekil 4.9: Ardışık katmanlar şeklinde 100 °C, 130 °C ve 150 °C’ büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerinin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma değerleri.

VSM ölçümleri ile üç örneğin manyetik davranışları ve sahip oldukları manyetik momentler hakkında bilgi sahibi olunduktan sonra daha detaylı incelemeler ESR çalışmaları sonucunda elde edilmiştir. Çünkü ESR ince filmler içerisindeki ferromanyetik düzeni dedekte edebilmesinin yanı sıra, sistem içerisinde olması muhtemel diğer manyetik fazların varlığı hakkında da bilgi verebilecek en hassas tekniklerden biridir. Numunelerin manyetik durumlarını derinlemesine incelemek için yapılan sıcaklığa ve açığa bağlı ESR ölçümleri numunenin, uygulanan dış manyetik alanın filmin ab-düzlemine paralel olacak şekilde yerleştirilmesi ile alınmıştır. Örneklerin 110 K ile 320 K sıcaklık aralığında alınan ESR dataları Şekil 4.10’ da görülmektedir.

S100 ve S130’ un düşük sıcaklık bölgesinde alınmış ESR spektrumlarında geniş ve tek bir pik vardır. Katılanmamış Ge ve Si’ nin herhangi bir ESR sinyali vermediği gözlemlenmiştir. Bu yüzden, yaklaşık olarak 2.002 *g* değerinde denk gelen rezonansın yeni bir sinyal olduğu ve $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ içerisine dahil olmuş Mn katkılarıyla ilgili olduğu söylenilebilir. Genel olarak Mn^{+2} iyonunun elektron konfigürasyonu $3d^5$ şeklinde sonlanır ve ESR spektrumunun bu yüzden altı adet aşırı ince yapı geçişi göstermesi beklenir. Ancak tezin bu bölümünde incelenen Mn katılanmış Ge örneklerinde ESR spektrumlarında sadece bir sinyale rastlanmıştır. Ölçümler süresince

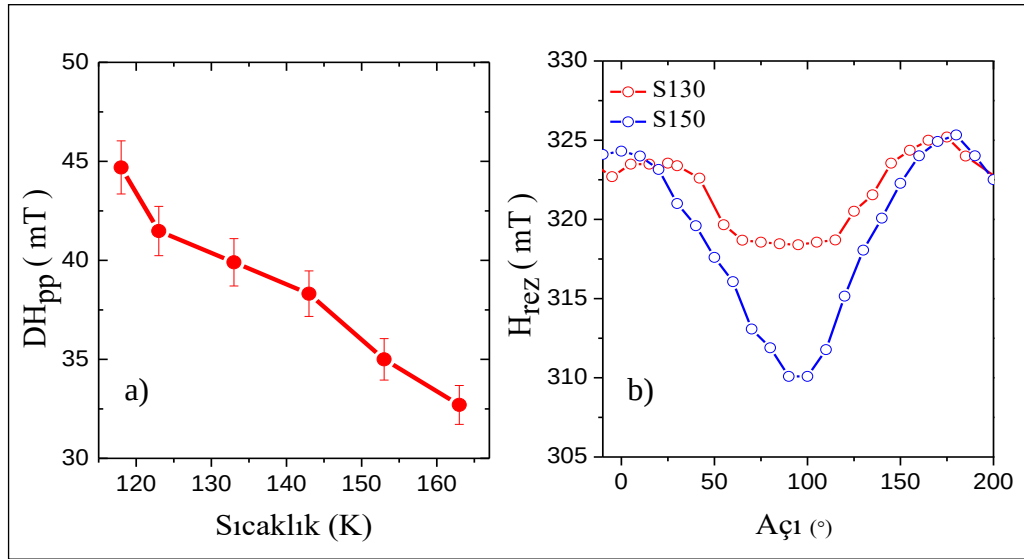
bölünerek başka piklere ayrılmayan bu geniş sinyal, Mn^{+2} iyonlarının aralarındaki etkileşimden kaynaklanan ferromanyetik rezonansa karşılık gelmektedir.



Şekil 4.10: Ardışık katmanlar şeklinde a) 100 °C, b) 130 °C ve c) 150 °C' büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerin sıcaklığa bağlı ESR spektrumları. Üst sol: Örneklerden gelen ESR sinyallerinin sıcaklığa bağlı şiddet değişimleri.

Adsorpsiyon-türev spektrumunun iki kere integralinin alınması ile hesaplanan ESR sinyallerinin şiddeti Şekil 4.10' nun içinde ek olarak gösterilmiştir. S100 ve S130' un spektrumları incelendiğinde anlaşıldığı üzere, ESR şiddetlerinin sıcaklığa bağlı davranışları benzerlik göstermektedir. Sıcaklıktaki düşme ile birlikte ESR sinyallerinin şiddeti, VSM sonuçlarında elde edilen geçiş sıcaklıklarına ulaşınca maksimum olmakta sonrasında ise düşmeye başlamaktadır. S100' de bulunan aktif manyetik Mn iyonlarının sayısı S130' a göre daha düşük olduğu için, ESR sinyalinin maksimum noktasında ulaştığı şiddeti değeri de beklenildiği gibi daha zayıftır. Görüldüğü gibi film içerisindeki çökeltilerin boyutlarının veya bu çökeltiler içerisindeki Mn oranının artması, ESR spektrumunun pozisyon ya da şeklinde genel anlamda bir değişime sebep olmazken Mn iyonlarının dağılımına bağlı olarak sinyalin genişlemesine neden olmaktadır. Curie sıcaklığının altında ESR şiddetindeki azalma ise, bu sıcaklıktan sonra ESR sinyalini düşürecek birçok etkileşen manyetik momentlerin katkısından kaynaklanmaktadır. Manyetik momentlerin daha az

olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç dedekte edilen ESR sinyalinin kaynağının, çökeltilerin içerisindeki Mn iyonlarının etkileşimi olduğunu doğrulamaktadır. Bu etkileşim ise Mn iyonlarının aralarında lokalize deşikler vasıtası ile etkileşerek bağlı manyetik polaron formunu alması ile meydana gelmiştir. Sıcaklık T_c 'nin altına düşürüldüğünde, ferromanyetik bölgeler, rastgele dağılmış deşik bakımından fakir bölgelere doğru genişler ve düzensiz halde bulunan Mn iyonlarını da hizalamaya çalışır.



Şekil 4.11: a) S130' a ait ESR sinyalinin çizgi genişliği, b) S130' un düşük sıcaklık ve S150' nin yüksek sıcaklık ESR sinyallerinin dış düzlem rezonans alanlarının açığa bağlılığı.

Şekil 4.11.a), S130'un pik genişliğinin sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir. Daha ayrıntılı şekilde incelediğinde, sinyalin merkez pozisyonunun (g faktör) sıcaklığa göre değişim göstermezken, genişliğinin sıcaklık düştükçe az miktarda arttığı söylenilebilir. ESR sinyalinin enindeki bu genişleme, $Mn^{+2} - Mn^{+2}$ spin etkileşimindeki düşmeyi ve lokal manyetik momentlerin homojen olmayan dağılımı hakkında elde edilen bilgilerin doğruluğunu teyit etmektedir.

150 °C' de depolanmış $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ örneğinin ESR sinyali diğer numunelerden farklı olarak yüksek sıcaklıkta belirmeye başlamıştır. Düşük sıcaklıklarda herhangi bir rezonans alanına rastlanılmayan numunenin sinyali $g = 2$ noktasında belirmeye başlamıştır. ESR sinyalinin azalan sıcaklık ile daha düşük manyetik alanlara doğru kayması ise ferromanyetik etkileşimin azalan sıcaklıkla birlikte arttığını ifade etmektedir. S150 için sıcaklığa bağlı alınan ölçümde, rezonans pikinin 290 K ile

300 K arasında belirginleşerek şiddetinin maksimum olduğunu Şekil 4.10.c)’ de görülmektedir. Bu davranış literatürde de belirtildiği gibi, Curie sıcaklığı 296 K olan ferromanyetik Mn_5Ge_3 kümeciklerinin film içindeki varlığının en net kanıtıdır. Büyütme sıcaklığının artışı ile Mn atomlarının bol bulunduğu bölgedeki Mn iyonları, ortam yoğunluğu Mn_5Ge_3 oluşturmak için gerekli stokiometriye ve aktivasyon enerjisine sahip olduğunda Mn_5Ge_3 kümeleri oluşturmaya başlar. Çalışma süresince kullanılan parametreler literatürde bundan önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, ikincil fazların dedekte edildikleri değerlerdir. Ancak bu deneylerde büyütme sırasında kullanılan, 3 nm kalınlığındaki Ge ara katmanlarının, Mn iyonlarının difüzyonunu kontrol altına alması neticesinde S150’ de Mn_5Ge_3 haricinde diğer ikincil fazların oluşumunun önüne geçilmiştir. Mn_5Ge_3 kristal kümelerine ait rezonans sinyali, örnek düşük sıcaklıklara soğutuldukça S100 ve S130’ da elde edilen ESR rezonans çizgileri ile benzer davranışı göstererek genişlemeye başlamıştır. Bu yüzden düşen sıcaklıkla birlikte genişleyen sinyal, yaklaşık 240 K’ den itibaren dedekte edilemeyecek seviyeye ulaşmıştır. Bunun sebebi ise oluşan Mn_5Ge_3 kümeleri arasındaki büyük mesafeler ve düzensiz dizilimlerdir. Sonuçlardan anlaşıldığı gibi bu şekilde film içerisinde rastgele konumlarda oluşan ferromanyetik Mn_5Ge_3 kristal yapılarında uzun mesafeli manyetik düzen bulunmamaktadır. Bu yüzden sadece yüksek sıcaklıklarda, Mn_5Ge_3 kristalleri içerisinde bulunan Mn iyonlarının birbirleri ile olan kısa mesafeli etkileşiminden kaynaklanan, sinyal mevcuttur.

Dış manyetik alanın yönüne bağlı olarak S150’ nin oda sıcaklığındaki ve S130’ un düşük sıcaklıktaki ESR rezonans alanlarının değişimi Şekil 4.11.b)’ de çizilmiştir. İki numune içinde 10° aralıklarla 360° tamamlanarak alınan düzlem dışı ölçümlerin rezonans alanları iki katlı manyetik anizotropi sergilemiştir. Numunelerin gösterdikleri 2-katlı anizotropi, rezonans alanları manyetik alan örnek yüzeyine paralel uygulandığında maksimum, dik uygulandığında ise minimumdur. Örneklerin açığa bağımlılıklarını teker teker incelendiğinde ise S130’ un içinde bulunan kümelerin daha zayıf anizotropi gösterdiği fark edilmektedir. Rezonans alanının anizotropi değeri yaklaşık olarak 5 mT’ ya tekabül etmektedir ki bu büyüklükteki bir anizotropi demanyetizasyon alanından kaynaklanan şekil anizotropisine karşılık gelmektedir. Ancak S150 için Mn_5Ge_3 çöktirlerinin baskın şekil anizotropilerinden dolayı 2-katlı anizotropinin şiddeti artmaktadır. Bu şiddet farkı Şekil 4.10’ de net olarak fark

edilmektedir. Şekil 4.8’ da bulunan düzlem dışı XRD grafiğinde dedekte edilen, 36.5° ye denk gelen pik, S150 için Mn_5Ge_3 kümelerinin c -eksenlerinin, alttaşa dik yönelimde olduğunu göstermiştir. Açıya bağlı rezonans alanının davranışı, XRD ölçümlerinden elde edilen sonuçlar ile birlikte değerlendirildiğinde Mn_5Ge_3 ’ ün manyetik kolay ekseninin, yapının altıgen c -ekseni boyunca olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu ise daha önce Ge(111) üzerine yapılan çalışmalarla uyumludur.

S100 ve S130’ da oluşan Mn kümeciklerinin ve S150’ de oluşan Mn_5Ge_3 çökeltilerinin genel olarak ESR rezonans çizgilerinin şekilleri ve sıcaklığa bağlılıkları değerlendirildiğinde, her üç sinyalin de T_c değerleri hariç benzer davranış sergiledikleri görülmektedir. Bu da gözlemlenen manyetik düzenin, benzer ortamlarda bulunan lokalize Mn iyonlardan kaynaklandığı anlamına gelmektedir. Her iki yapı için T_c ve mıknatıslanmanın büyüklüğündeki farklılıklar ise lokalize Mn iyonlarının aralarındaki mesafe ve ortamda bulunma yoğunlukları ile ilgilidir.

4.4.4. Sonuçlar

Tezin bu bölümünde alttaş sıcaklığının, özellikle $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ yapısının spin sistemine etkisini incelenmiştir. Üç farklı sıcaklıkta büyütülen numunelerin sırası ile VSM ve ESR ölçümleri yapılmıştır. Her üç örnekte de sebepleri farklı olsa dahi ferromanyetik düzene rastlanmıştır. $100^\circ C$ ve $130^\circ C$ ’ de büyütülen numunelerde sistem içerisinde oluşan herhangi bir ikincil faza rastlanmamıştır. Bu örneklerde karşılaşılan iki geçiş sıcaklığı sırası ile Ge matrisi içinde çözünmüş Mn atomlarından ve Mn’ lerin yoğun bulundukları bölgelerdeki Mn^{+2} iyonlarının birbirleri ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu iki örnek arasındaki $30^\circ C$ ’ lik büyütme sıcaklığı farkının dahi kritik olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklık etkisi ile Mn atomlarının birleşerek yoğun bulundukları bölgelerin boyutunda ve manyetik atom sayısında oluşan artma sonucu, filmlerin T_c , M_s ve H_s değerlerinde de yükselme tespit edilmiştir. $150^\circ C$ ’ de büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmi içerisinde ise diğer iki örneğin aksine, Mn bakımından yoğun bölgelerin varlığına dair sinyale rastlanmazken, Mn_5Ge_3 ikincil fazının varlığı XRD, VSM ve ESR sonuçları ile doğrulanmıştır. Manyetizmalarının kaynağı farklı olmasına rağmen numunelerin üçünde birden ferromanyetik düzenin derecesi ve T_c ’ nin, alttaş sıcaklığı ile birlikte arttığı

gözlemlenmiştir. Fakat büyütme sıcaklığı 150 °C' ye ulaştığı zaman, Mn atomları Ge atomlarıyla Mn_5Ge_3 kristal fazının oluşturarak trendi bozduğu görülmüştür.

M-H grafiğinde karşılaşılan yüksek mıknatıslanma ve sadece yüksek sıcaklıkta görünür olan ESR rezonans çizgisi ise, filmin içerisindeki Mn_5Ge_3 ' lerin sistem içerisinde homojen dağılım gösteren büyük yarıçaplı yapılar halinde bulunmadığının göstergesidir. Sıcaklıktaki düşüş ve uygulanan dış alan etkisi ile manyetik atom sayısında meydana gelen artış, S150' nin koersif alanında farkedilir yükselmelere sebep olmuştur. Ancak bu çökeltilerden kaynaklanan mıknatıslanma sadece bu kristal çökeltilerin içlerinde bulunan Mn^{+2} iyonlarının etkileşiminden kaynaklanmaktadır. O yüzden ki, sıcaklıktaki düşme ile birlikte ESR sinyali de genişleyerek yok olmuştur. Çökeltiler sistem içinde düzenli bir dağılım sergileyerek birbirlerinin spinlerini polarize ettiklerinde karşılaşmayı beklemediğimiz bu davranış ile ancak ferromanyetizma, faz içindeki manyetik atomlar arasındaki kısa mesafeli etkileşimlerden kaynaklandığında karşılaşılabılır. Ayrıca yapılan deneyler sonucunda her bir numunede oluşan yapıların farklılığı, özellikle belirlenen farklı T_c sıcaklıkları ile ispatlanmıştır. Ancak içlerinde farklı ferromanyetik yapılar oluşturan bu örneklerin ESR çizgilerinin şekillerinin sıcaklığa ve açığa bağlı davranışı ise çok benzer özellikler göstermektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, Mn kümeleri ve Mn_5Ge_3 çökeltilerinde ferromanyetizmanın kaynağının, lokalize Mn^{+2} iyonları ile aynı olduğunu anlaşılmıştır.

4.5. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerde Nitrojen Basıncının Etkisi

4.5.1. Motivasyon ve Örneklerin Hazırlanması

Bilindiği üzere DMS yapılarının oluşma mekanizması, manyetik atomların film içerisindeki yarıiletken atomları ile yer değiştirmesi esasına dayanır. Bu yüzden, Mn katkılanmış Ge filmlerinin manyetik özellikleri de Mn atomlarının Ge matrisi içerisindeki dağılımı ve yerleştikleri bölgeler ile ilgilidir. Mn_xGe_{1-x} yapısının Curie sıcaklığının, Ge atomları ile yer değiştirmiş $Mn(Mn_{Ge})$ atomlarının ve Mn_{Ge} tarafından oluşturulan boşluğun konsantrasyonu ile orantılı olduğu da geniş ölçüde kabul edilmiştir. Bu yüzden tezin bu basamağına kadar yapılan çalışmaların tümü film içerisindeki Mn_{Ge} atomlarının sayısını arttırmaya yönelik olmuştur. Tezin ilk kısmında

yapılan çalışmalarda üzerinde durulduğu gibi, ardışık katmanlar halinde yapılan büyütme sırasında araya konulan 3 nm' lik Ge katmanları ve değiştirilen büyütme sıcaklıkları ile Mn atomlarının film içerisindeki dağılımı kontrol altına alınarak, Mn_{Ge} oluşma olasılığı arttırılmaya çalışılmıştır. Bu parametrelerin haricinde, Mn_xGe_{1-x} filminin Curie sıcaklığının ve manyetik momentinin film içerisine eklenen *n*-tipi katkı ile arttırılabileceği çeşitli teorik hesaplamalar ile gösterilmiştir. Teorik olarak da Mn atomlarının, etraflarındaki *n*-tipi katkıların oluşturduğu komşu atomların sayısı arttığında, Ge atomları ile yer değiştirme eğiliminin de arttığı ispat edilmiştir. Buna rağmen bu zamana kadar çok az grup *n*-tipi katkının Mn-katkılanmış Ge yapısının ferromanyetik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. DMS oluşturmak adına, amorf Mn-katkılanmış Ge filmlerin MBE sistemi ile büyütülmesi sırasında, kirlilik olarak sisteme dahil olan N ve O atomlarının filmin manyetik özelliklerini belirgin değişimlere yol açtığı gözlemlenmiştir. Ayrıca Mn ve Co katkılanmış ZnO filmlerinin manyetik özelliklerinin, sisteme nitrojenin dâhil olması ile gösterdiği değişim, baştan sona araştırılmış ve sonuç olarak taşıyıcı konsantrasyonundaki değişim nedeni ile filmin içerisindeki ferromanyetik etkileşimlerde artış görüldüğü kanıtlanmıştır. Buna rağmen sisteme bilinçli olarak dâhil edilmiş nitrojen katkısının ferromanyetik özellikler üzerindeki etkisini araştırmak için gerçekleştirilmiş deneysel bir çalışma bulunmamaktadır.

Nitrojen atomik durumda ve az dozda katkılандığında Ge kristalinin içine donör olarak dahil olur. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ içinde donör olarak bulunması istenilen nitrojen atomları, büyütme işlemi sırasında filmin içerisine katkılanabilir. Daha önce ZnSe' ın MBE sistemi ile büyütülmesi sırasında N_2 katkılanması, herhangi bir aktivasyon yöntemi uygulanmasına ihtiyaç duyulmadan gerçekleştirilmiş ve başarılı olmuştur. Bu durumda sisteme gönderilen N_2 sıcak efüzyon hücresi tarafından ayrıştırılmakta ve içeriye salınan nitrojen atomları filmin içine dâhil olmaktadır. Bu yöntemde, filmin içerisindeki katkının konsantrasyonu nitrojen ortamının kısmi basıncındaki değişimlere göre ayarlanmaktadır.

Genel olarak tezin bu basamağında Mn_xGe_{1-x} nitrojen atomları katkılanarak Ge atomlarının yerine geçen Mn atomu sayısının kontrol altında arttırılması amaçlanmıştır. Grupların DMS içerisine *n*-tipi katkı eklenmesi durumunda elde ettikleri teorik sonuçlar referans alınarak, deneysel bu süreç esnasında sistemin manyetik özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir.

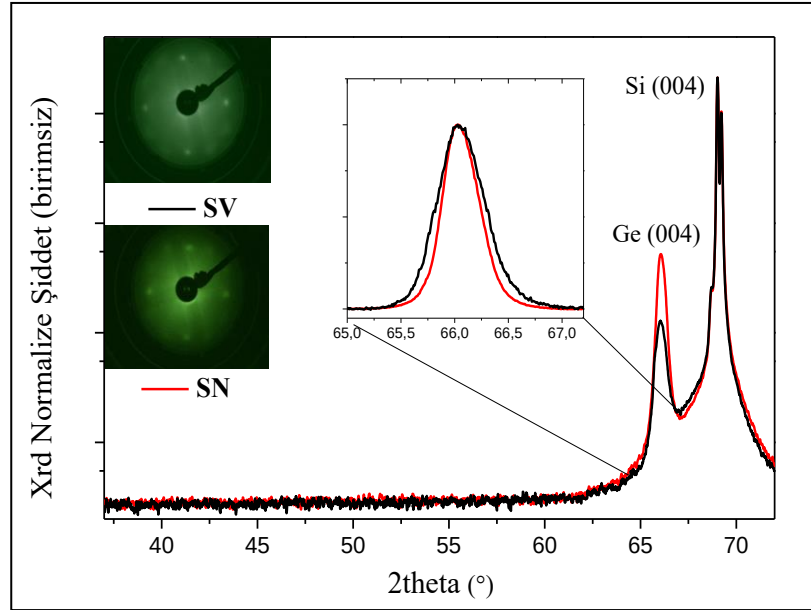
Tezin bu kısmında film büyütülürken sisteme dahil edilen nitrojenin, $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filminin yapısal ve manyetik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu sayede N safsızlıklarının, Ge içerisindeki manyetik katkıların dağılımına ve ferromanyetik yapıların oluşumuna olan etkisi de incelenmiştir.

Bu bölümde karşılaştırılmalı olarak UHV' da ve nitrojen ortamında olmak üzere iki örnek hazırlanmıştır. Her büyütme sürecinde olduğu gibi, örneklerin temizlenme ve büyütülme basamakları bölümün başında anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Her iki numune de ana basıncı 1×10^{-11} Torr olan ultra yüksek vakum MBE sisteminde *n*-tipi Si(100) alttaşlar üzerine, 40 katmandan oluşan ardışık katmanlar şeklinde gerçekleştirilmiştir. Nitrojen katkısının $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filminin içerisine dâhil olması için büyütme kısmi nitrojen basıncı altında gerçekleştirilerek sağlanmıştır. Büyütmede kullanılan nitrojen, dışarıda bulunan tüpe hat çekilmesi ile MBE sistemine bağlanmıştır. Bu şekilde % 99.9999 saflıktaki N_2 , büyütme sırasında MBE kaynağı olarak kullanılmıştır. Gazın basıncı iğne vana yardımı ile ayarlanarak, numune büyütme esnasında MBE sisteminin basıncı, 5×10^{-5} Torr olarak sabitlenmiş. Sonrasında, büyütülen filmlerin kalitesi LEED, XPS ve XRD yöntemleri ile incelenmiştir. Filmlerin morfolojisi, kompozisyonu ve oluşan kimyasal bağlar hakkındaki bilgiler SEM, EDX ve XPS datalarından elde edilmiştir. EDX ve XPS ölçümleri her iki örneğin de Mn oranının % 4 olduğunu doğrulamıştır.

4.5.2. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu

$Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerinde *n*-tipi katkının etkisinin incelenmesi için, 5×10^{-5} Torr N_2 kısmi basıncı altında ve 5×10^{-10} Torr vakum basıncı altında büyütülen iki örnek karşılaştırılmıştır. Vakum ve nitrojen basıncında büyütülen örnekler bölüm içerisinde sırasıyla, SV ve SN olarak adlandırılmıştır. Öncelikle, büyütme ortamının $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ ince filminin yapısal özelliklerine etkisi LEED ve XRD teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.12' de SV ve SN' ye ait logaritmik olarak çizdirilmiş XRD deseni bulunmaktadır. Her iki örnekte de, yalnızca Ge(004) ve Si(004) düzlemlerine ait kırınım desenleri dedekte edilmiştir. Nitrojenin etkisi ile film içerisinde oluşan bir faza ya da fazlalık nitrojen varlığını gösteren herhangi bir pike rastlanmamıştır. Numunelerin XRD spektrumlarına karşılık gelen LEED dataları, Şekil 4.12' ün sol üst kısmına yerleştirilmiştir. Bu sonuçlar her iki örnek içinde

gözlemlenen, 1x1 tek kristal fazının ve XRD spektrumunun benzerliğini ortaya koymaktadır. Ancak detaylı inceleme sonucunda, SV ve SN örneklerine ait XRD spektrumları ayrı ayrı Si(004) piklerine göre normalize edilmiş olmalarına rağmen Ge(004) piklerinin birbirlerine göre şiddetlerinin farklı olduğu gözlemlenmiştir. Ge(004) piklerinde gözlemlenen bu etkinin daha iyi incelenmesi için bu bölgenin detaylı datası alınmış ve Şekil 4.12' ün içine eklenmiştir.



Şekil 4.12: SV ve SN' ye ait dış düzlem (θ - 2θ) taramasının XRD spektrumu. Üst sol ek: Örneklerin 48 eV' de alınmış LEED desenleri. Üst orta ek: Ge(004) pikinin detaylı olarak alınmış XRD spektrumu.

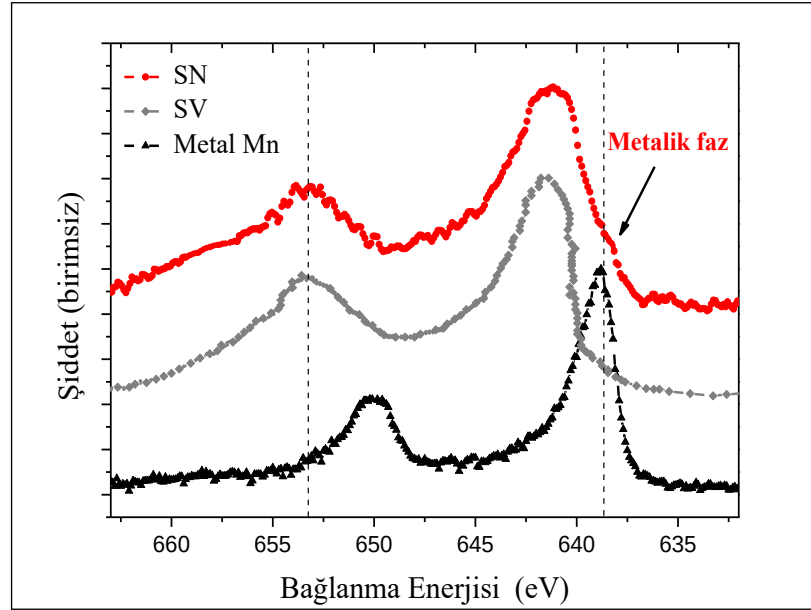
SV ve SN' nin Ge(004) piklerinin fit edilmesi ile yarı yükseklik genişlikleri sırası ile 0,48 ve 0,35 olarak hesaplanmıştır. SN' ye ait pikteki daralma $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filminin dış düzlemde daha iyi dizilim gösterdiğinin kanıtıdır. Genel olarak elde edilen spektrumların tamamı karşılaştırıldığında, N_2 ortamında büyütülmüş örneğin Ge(004) kırınım pikinin şiddetindeki artış ve yarı genişlik değerindeki düşüş, filmin içerisindeki düzensizlikteki azalma ile birlikte kristal kalitesindeki artışı işaret etmektedir. Bu durum ise nitrojen atomlarının Ge atomları ile yer değiştirmesi sonucu film içerisindeki gerilimde meydana gelen düşüş ile mümkün olabilir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, nitrojen atomlarının filmin relakse olmasını sağlayarak, örgüde meydana gelen uyumsuzlukların önüne geçtikleri ve $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerinin kristal kalitesini kontrol etmede önemli ölçüde rol aldıkları söylenebilir.

4.5.3. Mn_{0.04}Ge_{0.96} Filmlerinin Elektronik Karakterizasyonu

N₂ basıncı altında ve vakum ortamında büyütülen örneklerin kompozisyonları ve kimyasal durumları arasındaki farklılıkların belirlenmesi için XPS ölçümleri alınmıştır. Ölçümler büyütme işlemleri bittikten hemen sonra, örnekler vakum ortamından çıkartılmadan gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden piklerin pozisyon ve şekillerinde meydana gelen değişimler, diğer çalışmalarda olduğu gibi dışarı çıkartılmış örneklerde oksijenin etkisi ile oluşan değişimler ile karıştırılmamalıdır. SV ve SN' nin Ge 2*p* seviyelerine ait XPS spektrumları alınmış olmasına rağmen, piklerinin pozisyonlarında ve biçimlerinde farklılığa rastlanmadığı için burada gösterilmesine gerek duyulmamıştır. Her iki örneğin Ge 2*p* piklerinin aynı olması, Ge ile N arasında yapılmış herhangi bir bağ olmadığı dolayısı ile film içerisinde nitrojen kaynaklı ekstra bir faz oluşmadığı anlamına gelmektedir. Şekil 4.13' de SV ve SN' nin yanı sıra Ge üzerine büyütülmüş metalik Mn' ye ait Mn 2*p* XPS spektrumu da bulunmaktadır. Yapılan analizler sırasında, her bir Mn 2*p* spektrumu için ayrı ayrı Shirley arka planı hesaplanmış ve çıkartılmıştır. Mn 2*p*_{3/2} pikine göre normalizasyonları yapılmıştır.

SV ve SN' ye ait Mn 2*p* pikleri, metalik Mn ile karşılaştırıldığında net bir şekilde Mn 2*p*_{1/2} ve Mn 2*p*_{3/2} piklerinde kayma olduğu gözükmemektedir. Yüksek bağlanma enerjisi değerlerine doğru olan bu kaymalar Mn' den Ge' ye doğru yük transferini işaret etmektedir. Ayrıca metalik Mn piki ile karşılaştırıldığında, diğer iki örneğin piklerinde fark edilen genişleme, Mn 3*d* orbitali ile Ge iletkenlik bandı arasındaki hibridizasyondan kaynaklanmaktadır. SV ve SN' nin spektrumundan elde edilen Mn 2*p*_{1/2} ve Mn 2*p*_{3/2} pikleri, sırası ile 641,1 eV ve 652,8 eV enerji değerlerinde bulunmakta ve sistemin Mn⁺² durumunda olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca Şekil 4.13'de ok işareti ile belirtilen 646 eV' de gözlemlenen zayıf sinyalin görünürlüğü, nitrojenin filmin içerisine dâhil olması ile artmıştır. Mn katkılanmış DMS sistemlerinde genellikle karşılaşılan bu pik, orbitaller arası yük transferleri ile ilgilidir. Örneklerin pik pozisyonları karşılaştırıldığında SV' nin içerisinde, metalik Mn' nin varlığını işaret eden bir sinyale rastlanmazken, SN' ye ait Mn 2*p*_{3/2} ' nin sağ tarafında beliren omuz, film içerisinde bulunan metalik fazın varlığını işaret etmektedir. Yüksek ihtimalle nitrojen, Mn atomlarının Ge içerisine diffüzyonunu arttırarak, film içerisinde metalik fazların oluşmasına imkân vermektedir. XPS datası üzerinde yapılan nicel

analizlerde, elementlerin konsantrasyonunda bir değişiklik meydana getirecek kadar belirgin olmasa da, SN' nin Mn 2p pikinin altında kalan alanın, SN' ye göre biraz daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Sonuç olarak her iki örnek de basınç hariç, tamamen aynı parametrelerde büyütölmüş olmasına ve aynı sayıda Mn atomu içermesine rağmen, Mn atomlarının Mn_{0.04}Ge_{0.96} filmi içerisindeki dağılımının büyütme ortamına bağlı olarak değişim gösterdiği anlaşılmıştır.

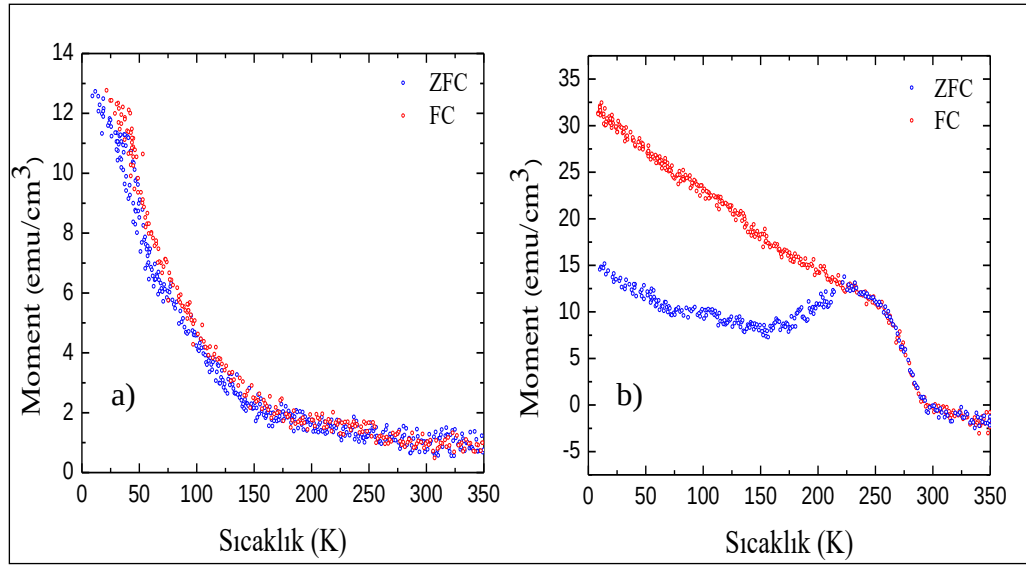


şekil 4.13: Metalik Mn, SV ve SN' ye ait Mn 2p XPS spektrumları.

4.5.4. Mn_{0.04}Ge_{0.96} Filmlerinin Manyetik Karakterizasyonu

Nitrojen etkisinin yapısal ve elektronik olarak Mn_{0.04}Ge_{0.96} içinde sebep olduğu etkiler incelendikten sonra, filmin manyetik özelliklerinde göstereceği değişimlerin analiz edilmesi için öncelikle PPMS sistemi ile örneklerin *M-T* ve *M-H* dataları, sonrasında ise filmin manyetik bileşenleri hakkında bilgi sahibi olmak için ESR spektrumları alınmıştır. Örneklerin sıcaklığa bağlı sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) dataları, şekil 4.14' de sunulmuştur. Her iki örnek içinde ZFC datası, filmlerin 1000 Oe altında 400 K' ye ısıtıldıktan sonra sıfır alanda 10K' ye soğutulması sırasında alınmıştır. FC datası ise örneklerin 400 K' den 10 K' ye 1000 Oe altında soğutulması esnasında alınmıştır. Vakum ortamında büyütölmüş örneğin ZFC – FC eğrileri, her sıcaklık değerinde üst üste binmekte ve ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı T_c , 135 °C olan, yapı karakteristiği sergilemektedir.

Bu filmin XRD ve XPS sonuçları da göz önünde bulundurulduğunda, ikincil fazların bu sistem içinde var olmadığı rahatça söylenebilir. Diğer yandan N_2 basıncı altında büyütülmüş örneğin ZFC – FC eğrileri, 230 K' e kadar beraber hareket etmelerine rağmen, sıcaklık düşüşü ile birlikte ayrılmaktadırlar. ZFC – FC eğrilerinin birbirlerinden ayrıldıkları sıcaklık $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmi içerisindeki nano parçacıkların engelleme (bloking) sıcaklığına denk gelmektedir. Bu sıcaklığın üstünde film içerisindeki ferromanyetik nano yapılar süperparamanyetik faza geçerler. Yeterince yüksek sıcaklıklarda, nano parçacıklar film içerisinde düzensiz olarak dalgalanırlar ancak düşük sıcaklık değerlerinde termal enerjinin azalması ile dalgalanma etkisi ortadan kalkarak parçacıkların manyetik momentlerinin yönelimleri bu sıcaklıktan itibaren bloke olur ve ilk durumlarında kalırlar. Sıcaklık arttıkça, yüksek anizotropiye sahip bu nano parçacıkların spinleri alan yönünde döner ve ZFC eğrisi FC eğrisi ile üst üste gelir.



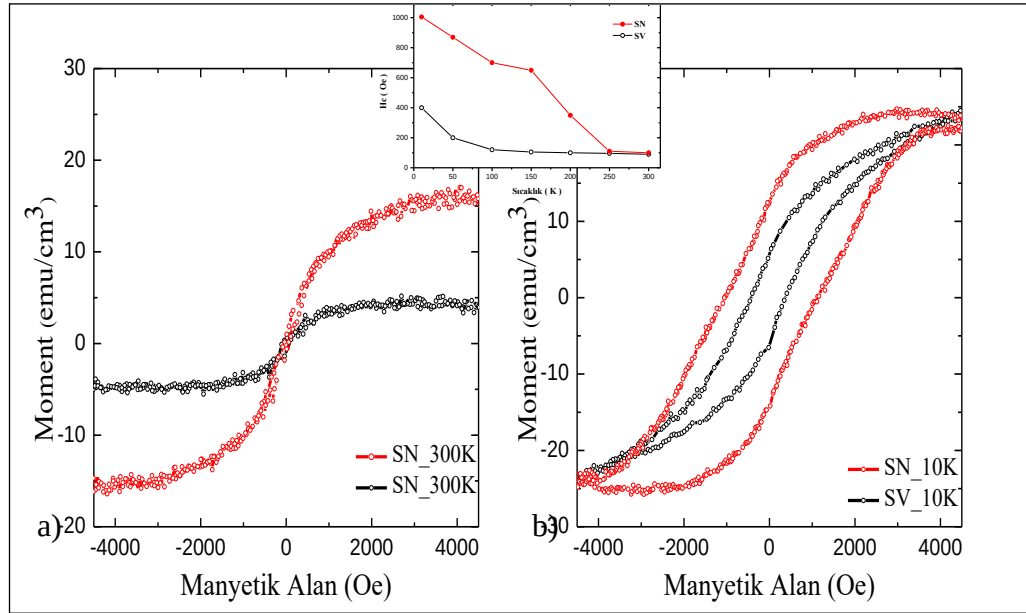
Şekil 4.14: a) SV ve b) SN' ye ait, 1000 Oe alan altında alınmış ZFC – FC eğrileri.

SN için ZFC – FC eğrileri arasındaki ayrışma 230 K' de başlamakta ve 170 K' e kadar hızlıca artmaktadır. Sonrasında ise düşen sıcaklıkla birlikte yavaşça ayrılmaya devam etmektedir. Nitrojen basıncı altında büyütülmüş örnekte gözlemlenen bu davranış, 300 K' e denk gelen geçiş sıcaklığının yanı sıra düşük sıcaklıkta da ek bir geçişin varlığını işaret etmektedir. Bu çeşit ikili geçiş sıcaklıkları, yüksek sıcaklıkta büyütülen Mn katkılanmış Ge örneklerinin ZFC – FC eğrilerine oldukça

benzemektedir. Bu yüksek ve düşük geçiş sıcaklıkları sırası ile sistemin içerisindeki Mn_5Ge_3 nano parçacıklarının varlığından ve Mn bakımında yoğun bölgelerdeki Mn^{+2} iyonlarından kaynaklanmaktadır. Bilindiğı üzere bölümün başından beri büyütülen örnekler, film içerisindeki Mn çözünürlüğünü arttırmak adına GeMn/Ge şeklinde ardışık katmanlardan oluşmaktadır. Bu teknik sayesinde Mn atomları kendi aralarında keltirler oluşturmak yerine, öncelikle GeMn katmanı içerisindeki Ge atomları ile yer değıştirir sonrasında ise büyütme sıcaklığına bağlı olarak bir st Ge katmanı içerisine difüz ederler. Ancak görünen o ki büyütme sırasında var olan moleküler nitrojen, Mn atomlarının difüzyonunu etkilemiş ve $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ içerisinde rastgele oluşumlar meydana gelmiştir. $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmde gözlemlenen, bu yapısal, elektronik ve manyetik farklılıkların sebebinin yüksek basınç mı, yoksa basıncı elde etmek için kullanılan kaynağın (N_2) türü m olduğunu ayırt etmek için, aynı büyütme parametreleri kullanılarak Ar_2 basıncı altında da numune büyütülmüştür. Ancak Ar_2 kısmi basıncı altında büyütülen numunenin yapısal ve manyetik özelliklerinde dikkate değer bir değişime rastlanmadığı için, Mn atomlarının film içerisindeki difüzyonunu etkileyen bu mekanizmanın kaynağının, $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmi içerisine dahil olmuş nitrojen atomları olduğu net olarak söylenebilir. Ayrıca bu mekanizmaya ek olarak, Ge içerisine *n*-tipi katkı olarak girmiş olan nitrojen, komşu Mn atomları arasındaki Coulomb etkileşimini etkilemiş ve Mn – Mn çiftleri arasındaki iletişimi de arttırmış olabilir.

Bu çalışmanın sonuçlarına benzer bir etki Yu ve arkadaşları tarafından, As katkılanmış Mn:Ge içerisinde de gözlenmiştir. As atomları Mn:Ge içerisinde *n*-tipi katkı olarak yer almış ve Mn atomlarının yk durumlarının değişmesine etki ederek, film içerisinde istemeden oluşmuş ve düzensiz şekilde dağılım gösteren Mn keltirlerinin ve Mn_5Ge_3 kümelerinin oluşmasına sebep olmuştur. Fakat teorik araştırmalar, Mn atomlarının yakın komşuluklarında *n*-tipi katkı olduğunda, film içerisinde Ge atomları ile çok daha kolay yer değıştirip znebileceklerini göstermiş olmasına rağmen, nitrojenin sistem içerisine dâhil olması ile birlikte, ya Mn atomlarının difüzyon oranındaki ya da Mn atomları arasındaki etkileşimde meydana gelen değişim, Mn yoğunluğunun fazla olduğu keltirlerin oluşmasına sebep olmuştur. Sonuç olarak Mn atomlarının Ge içerisindeki çözünürlüğünün % 0,8' den düşük olduğu düşünüldüğünde, nitrojenin varlığı ile Mn' lerin difüzyonunun artarak,

film içerisindeki fazlalık Mn atomlarının Mn_5Ge_3 ikincil fazına dönüşme ihtimali olası gözükmemektedir.



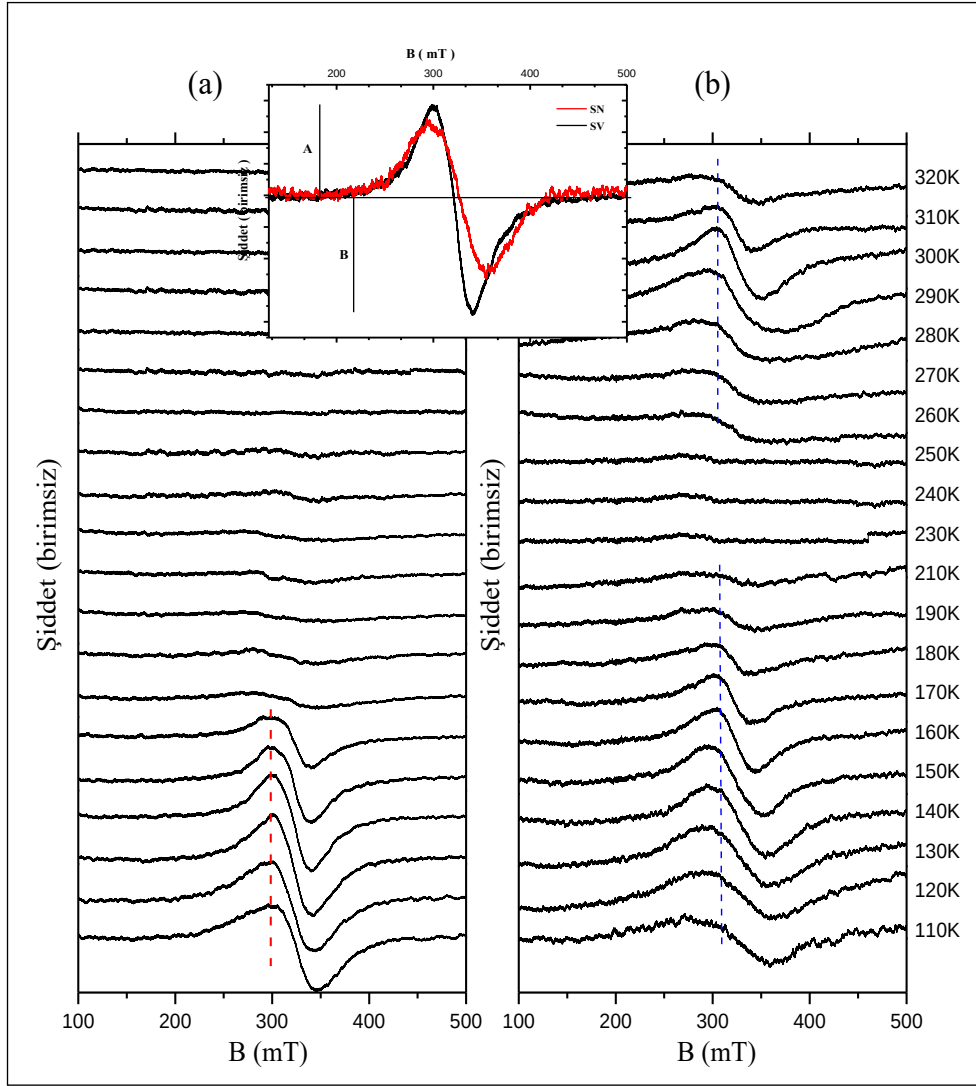
Şekil 4.15: SV ve SN' nin a) 300 K ve b) 10 K' de alınmış histeresis eğrilerinin karşılaştırılması. Üst orta ek: Örneklerin koersif alanlarının sıcaklığa bağlı değişimi.

Örneklerin düşük sıcaklıktaki mıknatıslanmaları ve koersif alanları hakkında detaylı bilgi edinmek için, her iki örneğin 50 K aralıklarla, 300 K – 10 K arasında $M-H$ eğrileri alınmıştır. Örnekler PPMS sistemine, uygulanan manyetik alan örneklerin yüzeyine paralel yönde olacak şekilde, yerleştirilmiştir. Elde edilen histeresis eğrilerinden, diyamanyetik ve paramanyetik katkılar çıkartılmıştır. Şekil 4.15.a) ve b)' de SV ve SN' nin sırasıyla 300 K ve 10 K' de alınmış mıknatıslanma eğrileri karşılaştırılmıştır. Örneklerin koersif alanlarının sıcaklığa bağlı değişimi ise şekil 4.15' in üst tarafına eklenmiştir. Fark edildiği üzere SV' nin koersif alanı yaklaşık olarak 150 K' nin altında artmaya başlamakta ve 10 K' de 400 Oe' ye ulaşmaktadır. Koersif alandaki bu artış, $M-T$ grafiklerinde de açıklandığı üzere Ge içerisindeki Mn^{+2} iyonlarının ferromanyetik etkileşiminin neticesinde oluşmaktadır. SN' nin ise oda sıcaklığından itibaren koersif alanı artış göstermekte ancak 150 K' ye gelindiğinde bu artışın eğimi birden düşmektedir. Bu durum $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ içerisindeki manyetik etkileşimlerde meydana gelen değişimi işaret etmektedir. ZFC-FC eğrilerinde 230 K' de gözlemlenen ayrışmanın yanı sıra, koersif alandaki değişim de, N_2 basıncı altında büyütülen örneğin içinde iki farklı ferromanyetik fazın varlığını ortaya koymaktadır.

Sisteme nitrojenin dahil edilmesi ile oluşan Mn_5Ge_3 kümeleri ve Mn^{+2} iyonları ile seyreltilmiş filmde gelen sinyaller, SN' nin beklenilenden daha karmaşık bir manyetik davranış sergilemesine ve iki farklı geçiş sıcaklığı göstermesine neden olmaktadır. Örneklerin 10 K' de alınmış histeresis eğrilerinin mıknatıslanma değerleri karşılaştırıldığında, her iki filmde de mıknatıslanmaya katılan Mn iyonu sayısının eşit olduğu düşünüldüğünde, SV ve SN' nin doyum mıknatıslanmaları sırası ile 0.94 μ_B/Mn ve 1.41 μ_B/Mn olarak hesaplanmaktadır. Deneysel olarak elde edilen, Mn başına düşen bu manyetik moment değeri, teorik hesaplamalarda elde edilen 3 μ_B/Mn değerinden çok düşüktür. Bu düşük değer, SV' nin içerisindeki Mn atomlarının üçte ikisinin örgü içerisinde kusur olarak ara bölgelere yerleştiği ya da birleşerek manyetik olmayan atomik çökeltiler oluşturduğu anlamına gelir. Ancak nitrojen ortamında büyütülen örnek için elde edilen bu düşük manyetik moment hakkında sergilediği karmaşık manyetik davranışlardan dolayı net bir yorum yapılamamaktadır. Bu sebeplerden dolayı PPMS tekniğinin yetersiz kaldığı noktada, ferromanyetizmanın gerçek kaynağını ve Mn atomu başına düşen düşük manyetik moment değerinin sebebinin araştırılması için her iki örneğinde ESR ölçümleri yapılmıştır.

SV ve SN' nin 110 K ile 320 K arasında alınan, sıcaklığa bağlı ESR spektrumları Şekil 4.16' da gösterilmiştir. Vakum ortamında büyütülmüş $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filminin ESR spektrumunda sadece 160 K ve 110 K arasındaki düşük sıcaklık değerinde net olarak dedekte edilebilen bir sinyale rastlanmıştır. Bu rezonans sinyalinin 2.02 olan g faktör değeri de sinyalin boşluk taşıyıcıların vasıtası ile Mn^{+2} iyonları arasındaki ferromanyetik etkileşimden kaynaklandığını bir kez daha ortaya koymaktadır.

ESR sinyalinin şekli incelendiğinde ise, pikin sol tarafındaki yükselen kısmın genliğinin, sağ tarafındaki alçak kısımdan daha küçük olduğu fark edilmektedir. Bu ise SV' nin ESR sinyalinin asimetrik ters Dysonian şekli sergilediği anlamına gelmektedir. ESR sinyallerinde karşılaşılan bu asimetrik davranış ($A/B = 0.74$) sistem içerisindeki küçük anizotropik parçacıkların varlığını ifade etmektedir. Bu ise $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmi içerisinde Mn bakımından yoğun bölgelerin varlığını işaret eden bir etkidir. Bu özelliklerin haricinde SV' ye ait ESR sinyalinin pozisyonunda herhangi bir değişim gözlemlenmezken pikin genişliği 135 K' nin altındaki sıcaklıklarda artmaya başlamıştır. Bu genişlemenin sebebi ise film içerisinde rastgele dağılmış Mn iyonlarından kaynaklanan spin düzensizliklerine dayandırılabilir.



Şekil 4.16: a) SV ve b) SN' ye ait ESR sinyallerinin sıcaklığa bağlılığı. Üst ek: Örneklerin 130 K' de alınmış ESR sinyallerinin şekillerinin karşılaştırılması

N_2 ortamında büyütülmüş $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filminin 320 K ile 110 K sıcaklık aralığında alınan ESR spektrumunda ise yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklıklarda beliren iki farklı sinyal dedekte edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta görünür olan zayıf sinyal, sıcaklıktaki düşme ile düşük manyetik alan değerine doğru kaymaktadır. SN' nin ESR sinyalinin üzerine çizilen mavi hatla daha görünür hale getirilen bu kayma, sistem içerisindeki zayıf mıknatıslanmadan kaynaklanmaktadır. Bu ise Curie sıcaklığı 296 K' e karşılık gelen Mn_5Ge_3 kümeciklerinin film içerisindeki varlığını ve T_c ' nin altındaki sıcaklıklara doğru inildikçe aralarındaki etkileşimin azaldığını göstermektedir. Literatürde yapılan çalışmalardan bilindiği üzere Mn_5Ge_3 ince filmleri 'c' eksenleri boyunca güçlü manyetik anizotropi göstermelerine karşın, SN' in rezonans alanı dış manyetik alan yönüne çok az bağımlılık göstermiştir. Bunun sebebi ise filmin

içerisinde bulunan Mn_5Ge_3 yapılarının nanometre boyutunda olması ve mıknatıslanmanın yönünü şekil anizotropisinin belirlemesidir.

SN' in ESR ölçümlerinde, 190 K' nin altındaki sıcaklıklarda Lorentzian rezonansına rastlanmıştır. SV ve SN' nin ESR spektrumunda düşük sıcaklıkta dedekte edilen bu sinyaller şiddet ve genişlik olarak birbirlerine oldukça benzer davranışlar sergilemelerine rağmen, nitrojen basıncında büyütülen örneğe ait sinyalde maksimum şiddetin gözlemlendiği sıcaklık, haliyle Curie sıcaklığı SV' ye kıyasla az bir farkla daha yüksektir.

Şekil 4.16' nın üst kısmına eklenen örneklerin 130 K' de alınan ESR spektrumları karşılaştırıldığında, SN' nin rezonans sinyali saf Lorentzian şekline sahipken, vakum ortamında büyütülen örneğe ait rezonans sinyalinin ters Dysonian şekline sahip olduğu net olarak görülmektedir. Nitrojenin $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmi içerisine dâhil olması ile birlikte Dysonian' dan Lorentzian çizgi şekline geçişin sebebi ise *n*-tipi katkı ile filmin iletkenliğinde meydana gelen değişimden ileri gelmektedir. Görüldüğü üzere $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmlerinin Curie sıcaklığı ve rezonans çizgilerinin şekli büyütme ortamına göre değişiklik göstermektedir. Örneklerin manyetik özelliklerinin, büyütüldükleri ortamlara gösterdiği bu bağımlılık ise, N_2 ' nin etkisi ile film içerisindeki spin dinamikleri ve Mn iyon dağılımlarında meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır. N_2 basıncı altında büyütülen örnekte, *n*-tipi katkının etkisi ile Ge atomları ile yer değiştiren Mn atomu sayısı artmakta bu da $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ film içerisindeki ferromanyetik etkileşim ile birlikte Curie sıcaklığını arttırmaktadır. Ancak $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ içerisine N_2 ' nin dahil olması ile birlikte, düşük sıcaklık rezonans sinyalinin şiddetinin azalması ve yüksek manyetik alan değerlerine doğru kayması, boşluklar vasıtası ile etkileşen aktif Mn iyonlarının sayısının azaldığını ve fazlalık Mn iyonlarının ikincil fazlar oluşturduğunu işaret etmektedir. Ayrıca üzerinde durulması gereken noktalardan biri de, filme N_2 ' nin dahil olması ile maksimum integral şiddetinin elde edildiği sinyalin sıcaklık değerinin (T_c) açıkça daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymasıdır. Nitrojenli örneğin ESR ölçüm sonuçlarında Curie sıcaklığının artışı ve düşük sıcaklık rezonans sinyalinin şeklinin Lorentzian çizgi şekline dönüşmesi, nitrojen atomlarının, $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ içerisine dahil olarak Mn çözünürlüğünü etkilediğinin en net göstergesidir.

4.5.5. Sonuçlar

Tezin bu bölümünde nitrojenin, $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmi içerisindeki Mn dağılımına ve dolayısı ile ferrromanyetizmaya etkisi araştırılmıştır. Büyütme basıncı hariç tamamen aynı adımlar ile temizlenip büyütülen örneklerin analiz sonuçlarındaki farklılıklar ilk adımda göze çarpmıştır. 5×10^{-5} Torr N_2 kısmi basıncı altında Si(001) zerine, GeMn/Ge şeklinde yapılan ardışık büyütme tekniği ile hazırlanan film vakum altında büyütülen örneğe göre daha yüksek kristal kalite ve manyetik özellik sergilemiştir. Nitrojen atomlarının $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmi içerisine dâhil olarak yapıda gerçekleştirdiği etki, yapısal, elektronik ve manyetik analiz teknikleri ile ayrı ayrı incelenmiştir.

Bilindiği gibi Si(001) zerine büyütülen $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filmleri arasında örgü parametrelerindeki farktan dolayı % 4,2' lik uyumsuzluk vardır. Bu uyumsuzluk ise genel olarak, filmlerin büyütülmeleri sırasında oluşan kusurlar ile giderilmektedir. Ancak nitrojen basıncı altında büyütülen örnekte bu mekanizma daha farklı işlemiştir. Nitrojenin etkisi ile filmin örgü parametresinde meydana gelen daralma sonucu, alttaş ve film birbirlerine daha uyumlu hale gelmiş ve büyütme esnasında oluşan kusurların kısmen önüne geçilmiştir. Örgüde meydana gelen bu daralma ise, atomik yarıçapı 125 pm olan Ge atomlarının ile yarıçapı 56 pm olan nitrojen atomlarının yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmiştir. Böylece XRD lmleri sonucunda, N_2 basıncı altında büyütülen filmin kristal kalitesinde net artış dedekte edilmiştir. Ayrıca teorik çalışmalar sonucunda sisteme *n*-tipi katlı olarak dahil olup film içerisinde Ge' nin yerine geçen atomların, örgüde ara bölgelere oturmuş Mn atomları ile yer değiştirmesi sonucu, film içerisinde znmş Mn miktarında gözlemlenmesi beklenen artış da hem PPMS hem de ESR lmleri sonucunda doğrulanmıştır. Sıcaklığa bağlı alınan manyetik ölçümlerin sonucunda, filmin Curie sıcaklığının vakum ortamında bytlmş örneğe göre 30 C arttığı kanıtlanmıştır. Diğer yandan N_2 ortamında bytlmş rneğin XPS analizinde gözlemlenen metalik faz ve manyetik ölçümler sonucu yüksek sıcaklıklarda dedekte edilen Mn_5Ge_3 ikincil fazının varlığını işaret eden Curie sıcaklığı, nitrojenin film içerisinde znmş Mn miktarının yanı sıra, Mn difüzyonunu da arttırarak, metalik keltirler ve ikincil fazların oluşumuna olanak verdiğini işaret etmiştir.

4.6. Mn₅Ge₃ Yapısında Ge Ara Katman Kalınlığının Etkisi

4.6.1. Literatür Özeti

90' lı yıllarda Mn içeren bileşikler, sahip oldukları ayarlanabilir manyetik ve manyeto optik özelliklerinden dolayı dikkat çekmeye başlamışlardır. Bunların içerisinde Mn₅Ge₃ yapısı sahip olduğu yüksek Curie sıcaklığı ile bir adım öne geçerek çalışmaların odak noktası haline gelmiştir. 1996' da K. Morrii ve arkadaşları ilk defa iyon demeti saçılma tekniğini kullanarak cam üzerine depoladıkları Mn/Ge katmanlarının sıcaklığa ve büyütme hızına bağlı olarak Mn₅Ge₃ fazına dönüşümünü incelemiştir [102]. Devam eden yıllarda yaptıkları bir diğer çalışmalarında grup, Mn₅Ge₃ ' ün altıgen D8 kristal yapısında olduğunu ve elementlerin oranlarından bağımsız olarak yapının (001) c eksenine yönünde büyümeye eğimli olduğunu ispatlamıştır. Ayrıca çalışma dâhilinde aldıkları iletkenlik ölçümlerinde, Mn konsantrasyonundaki artışla birlikte sistemin içinde metalik fazlar oluştuğundan da bahsederek Mn atomların Ge içerisindeki çözünürlüğünün düşük ve çeşitli parametrelere bağlı olduğunu göstermişlerdir [103].

2000 yılında ise Sürger ve arkadaşları Mn₅Ge₃ yapısının ferromanyetik fazda kaldığı maksimum sıcaklığını arttırmak için safir (Al₂O₃) alttaş üzerine farklı sıcaklıklarda ve karbon miktarlarında örnekler büyütülmüştür [104]. Curie sıcaklığının T_c , 680 K alttaş üzerine büyütülmüş ve $x = 0.75$ olan Mn₅Ge₃C_x üçlü bileşiğinde 445 K'e kadar yükseltilebileceğini gözlemlemişlerdir. Grubun filmlerin yapısal analizleri için hızlandırıcıda aldıkları kırınım dataları (XRD), filmin içinde oluşturulmak istenen fazın haricinde, ferromanyetik olmayan, Mn₅Si₃ yapısının da oluştuğunu göstermiştir. Bu süre zarfında yapılan deneyler daha çok Mn₅Ge₃ yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmeye yönelik olmuştur [105], [106]. Ancak Sürger ve arkadaşları Mn₅Ge₃ sisteminde miktatsızlanmanın sebebi ve nasıl geliştirilebileceğinin üzerinde durarak, çalışmaları ile literatüre yön vermişlerdir. Yaklaşık 15 yıl öncesinin deneysel şartları, kirlilik ve büyütme parametrelerindeki bilinmeyenlerden dolayı henüz manyetik olmayan metalik ikincil fazlardan arındırılmış, sadece tek kristal Mn₅Ge₃ ince filmi oluşturulamamış olmasına rağmen, ileride yapılacak araştırmalar için cam ve Al₂O₃ üzerine yapılan bu çalışmalar önemli bir altyapı niteliği taşımıştır.

Aradan geçen seneler içerisinde özellikle DMS yapılarında karşılaşılan ve aşılamayan sorunlar, bilim adamlarının spintronik uygulamalar için farklı malzeme arayışına geçmesine sebep olmuştur. Bu beklenti neticesinde Mn_5Ge_3 sahip olduğu elektronik, manyetik, ve özellikle Si teknolojisi ile uyumlu yapısal özellikleri ile spintronik uygulamalarda kullanılabilme potansiyeli olan en güçlü aday haline getirmiştir.

2003 yılında Zeng ve arkadaşları ilk defa spintronik yeni nesil cihazlarda spin enjektasyonu için Mn_5Ge_3 yapılarının kullanılabileceğini düşünmüşlerdir. Bu ferromanyetik yapıyı Ge(111) üzerine büyüterek yarıiletken Si teknolojisine rahatlıkla adapte edilebilecek metal/yarıiletken ara yüzeyler oluşturmayı hedeflemişlerdir. Neticede Mn_5Ge_3 'ün katı faz epitaksi yöntemi ile Ge(111) yüzeyi üzerine epitaksiyal olarak büyüdüğünü göstermişlerdir [107]. Ancak grubun elde ettiği sonuçların öneminin anlaşılması o yıllarda istenilen ölçüde olmamıştır.

2004 yılında deneysel verilerin doğrulanması ve yapı hakkında daha detaylı bilgi edinmek için teorik araştırmalar yapılmaya başlanmıştır [108]. Freeman ve arkadaşları Mn_5Ge_3 yapısı için yaptığı FLAPW hesaplamalarında, sistemin içerisinde örgüde farklı konumlara yerleşen ve farklı manyetik momentlerde iki Mn türü olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca Mn_5Ge_3 yapısını oluşturan Mn_1 ve Mn_2 atomlarının toplam manyetik momentinin birim hücre başına $2.6 \mu_B$ olduğu ve özellikle Fermi seviyesindeki Mn – Mn etkileşimlerinden dolayı yapının metalik karakter gösterdiği hesaplamalar sonucunda ortaya konulmuştur [109]. Bu teorik hesaplamalarda ileride yapılacak çalışmalara ışık tutacak en önemli bilgi ise, sistemden elde edilen en yüksek spin polarizasyonunun altıgen 'c' eksenı boyunca olduğu ve bu yüzden bu düzlemin spin enjeksiyonu için en uygun durum olduğudur.

2004 yılının başlarında MBE sistemi ile büyütülen Mn_5Ge_3 yapısının Ge(111) düzlemi ile uyumu anlaşıldıktan sonra yapılan çalışmalar artmaya başlamış ve gruplar bu ferromanyetik fazı, spintronik cihazlarda kullanılabilecek ve Si ile uyum sağlayabilecek güçlü bir aday olarak görmeye başlamışlardır. Bu yıllarda teorik ve deneysel çalışmalarda yoğun olarak yapısal özellikler üzerinde durulmuş olmasına rağmen, elektronik yapı deneylerinde Mn_5Ge_3 'ün 3d elektronik durumu XAS ve XMCD teknikleri ile incelenmiş, Mn_5Ge_3 yapısında bulunan Mn atomlarının sahip oldukları konfigürasyonlar ve manyetik momentler araştırılmıştır [110], [111].

Bu aşamadan sonra çalışmalar yarıiletken teknolojisine adapte edilebilecek sistemlere doğru kaymıştır. Özellikle spintronik uygulamalar için gelecek vadeden Ge-bazlı seyreltilmiş manyetik yarıiletken oluşturma sürecinde kusur olarak görülen ikincil fazlar birden dikkat çekmeye başlamıştır. O güne kadar yapılan DMS çalışmaları neticesinde, yüksek büyütme sıcaklığı ve Mn konsantrasyonunun $Mn_xGe_{1-x}/Ge(001)$ filmlerinde Mn_5Ge_3 gibi metalik fazların oluşmasına sebep olduğunun biliniyor olması, sürecin hızla ilerlemesini sağlamıştır. Ancak bilim adamları birkaç sene boyunca çalışmalarına Ge(100) alttaş üzerine büyütülen Mn_xGe_{1-x} seyreltilmiş filmlerinin içerisinde oluşan Mn_5Ge_3 yapıların manyetik ve yapısal özelliklerini inceleyerek devam etmişlerdir. İlk yapılan çalışmaların bu alanda olmasının sebebi Ge(100) üzerine yapılacak büyütmede bilim adamlarına referans niteliğinde birçok makale olması ve büyütme koşullarının kolaylığıdır. Bunun yanı sıra yaptıkları deneylerde DMS yapısının içinde kontrollü şekilde oluşturdukları Mn_5Ge_3 fazının filmlere sağlayacağı avantajları da görmek istemeleri, bu geçiş sürecindeki çalışmaların keskin çizgiler ile DMS ve Mn_5Ge_3 araştırmaları olarak ayrılamayışına en büyük etkendir.

2006' ılı yıllara denk gelen ve bir anlamda Mn_xGe_{1-x} ve Mn_5Ge_3 yapılarının bir araya getirilmesinin amaçlandığı bu yıllarda ilk çalışmalar Berbezier ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [112]. Gerçekleştirilen bu çalışmada, Ge kristali içine gömülmüş mikro boyuttaki Mn_5Ge_3 kümelerinin yapıları ve oluşum koşulları incelenmiştir. Bulgulara göre Mn_xGe_{1-x}/Ge filmlerinde büyütme sıcaklığı $85^{\circ}C$ ' nin üzerinde olduğunda ve $x = 0.01$ değerini aştığında Mn_5Ge_3 nano yapılarının oluşmaya başladığı anlaşılmıştır. Ayrıca Mn atomları, büyütme sırasında filmin yüzeyine doğru ayrışma eğilimi gösterdiği için, oluşan Mn_5Ge_3 kümelerinin çoğunlukla yüzeye yakın bölgelerde oluştuğunu TEM analizleri ile doğrulamışlardır. Seyreltilmiş tek kristal Ge matrisi içerisinde uyumlu şekilde büyüyen Mn_5Ge_3 kümelerinin boyut değişimlerini, manyetik özelliklerini, kristal yönelimlerini anlayabilmek için buna benzer birçok deneysel çalışma birkaç sene boyunca farklı gruplar tarafından gerçekleştirilmiştir.

İlerleyen yıllarda ise Mn_5Ge_3 yapılarının DMS içerisindeki etkisini manyetik ve yapısal olarak incelemekten uzaklaşmaya başlanmıştır. Gruplar çalışmalarında bu sürece kadar p -tipi Ge(001) alttaş kullanarak seyreltilmiş GeMn matrisinin içerisinde gözlemledikleri Mn_5Ge_3 yapısının oluşumunu, eksensel yönelimlerini, kristal yapılarını, film içerisindeki dağılımlarını incelemişlerdir. Bu şekilde yapılan

çalışmalarda amaç daha öncede belirtildiği gibi, Curie sıcaklığı yaklaşık 116 K olan Mn ile seyreltilmiş olan GeMn filmlerinin, aynı matris içerisine büyütülen Mn_5Ge_3 kmelleri ile etkileşimini bağlı olarak Curie sıcaklığını arttırmaya çalışmaktı. Fakat elde edilen veriler, bu filmlerin ferromanyetik metal/yarıiletken arasındaki spin enjeksiyonunu yüksek verimlilikle ve istenilen sıcaklıklarda gerçekleştirmek için yetersiz olduğunu net şekilde ortaya koymuştur. Bunun zerine gruplar çalışmalarında spin polarize akımı doğrudan, Mn_5Ge_3 ferromanyetik bileşiği ile yarıiletken içerisine aktarmayı düşünmüşlerdir. Bu yüzden de Mn_5Ge_3 yapısının oluşturulduğu filmler özellikle 2010 yılından itibaren DMS başlığının altından ayrılmıştır. Bunun neticesinde de filmler Ge(001) matrisi yerine, Ge(111) alttaş üzerine büyütülmeye başlanmıştır. Geçmişte yapılan çalışmalardan epitaksiyal yönelimlerinin Mn_5Ge_3 (001)//Ge (111) şeklinde olduğunu bilinen filmler, yüksek kalitede art arda büyütülerek, Ge yarıiletkeninin içerisine doğrudan polarize spinlerin aktarılması amaçlanmıştır. Film ile alttaş arasındaki ara yüzeyde oluşan kusurlardan sistemi arındırmaya ve Mn segregasyon mekanizmasını önlemeye yönelik birçok çalışma yapılmıştır. 2008 yılında Thanh ve arkadaşları Ge(111) yüzeyi üzerine katı faz epitaksi yöntemi ile UHV koşullarında 10 nm Mn_5Ge_3 filmi büyütmüşlerdir. Bu filmin oluşum süreci birçok deneysel teknik birlikte kullanılarak ayrıntılı şekilde incelenmiştir [113]. Sonuç olarak Mn_5Ge_3 birim hücresinin, Ge(111) birim hücresinin 30° dönmüş hali olan $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ yapılanma gösterdiği TEM ve kırınım analizlerinden ispatlanmıştır. Örgü parametreleri arasında bulunan $\% 3,7$ lik farka rağmen, yapıların birim hücrelerinin gösterdiği bu uyumun Mn_5Ge_3 'n Ge(111) zerinde büyüyen, baskın tek kristal faz olmasına imkan sağladığı anlaşılmıştır. Bu çalışmalarında daha çok büyütme esnasındaki yapısal değişimleri inceleyen grup sonrasında büyütme yöntemlerini değiştirerek, Mn ve Ge atomlarının alttaş üzerine birlikte gönderilmesi ile farklı kalınlıklarda Mn_5Ge_3 filmleri hazırlamıştır. 5 – 180 nm arasında değişen Mn_5Ge_3 filmlerin kalınlıkla beraber doyum mıknatıslanması ve koersif alanındaki değişimleri incelemiş ve yapının kalınlığının arttırılıp yığına dönüştüğünde Curie sıcaklığının 340 K' e kadar arttırılabileceğini göstermişlerdir. Ardından Padova ve arkadaşları o güne kadar yapılan deneyler sonucu elde edilen bilgilerin ince filmler içinde geçerli olup olmayacağını görebilmek adına katı faz epitaksi yöntemi ile üzerine 14 nm Ge katman koyduğu, 3,3 nm' lik Mn_5Ge_3 filmler bytmştr. alışmasında birak düzlem üzerinden Mn_5Ge_3 ve Ge atomlarının ara yüzeyde gösterdikleri

uyumdan ve özellikle $Mn_5Ge_3(030)$ ve $Ge(220)$ düzlemlerinin mükemmel şekilde örtüştüğünden ancak ' c ' düzleminde örgü parametrelerindeki uyumsuzluktan dolayı sıkıştırıcı bir gerginlik olduğundan bahsetmiştir [114]. Bu kadar ince manyetik bir katmanın Curie sıcaklıkliğini daha önce yapılan çalışmalara yakın bir değer olan 325 K olarak ölçmüşlerdir. Mn_5Ge_3 birim hücresi başına düşen manyetik moment değerini oda sıcaklığında $2.7 \mu_B$, 13 K' de ise yaklaşık olarak $7 \mu_B$ olarak bulmuşlardır. Teorik hesaplamalardan ve bulk yapılar üzerine yapılan deneysel çalışmalar neticesinde yaklaşık $27 \mu_B$ olması beklenen değer $7 \mu_B$ ' a düşmesinin sebebini, ara yüzeyde oluşan düzensizlikler şeklinde yorumlamıştır. Anlaşıldığı gibi bazı gruplar hala yapının farklı şartlarda göstereceği manyetik ve yapısal özelliklerini incelerken, bu çalışmaların öncülerinden olan Than ve arkadaşları Mn_5Ge_3 yapısının günümüz teknolojisine adapte edilmesi için geliştirilmesi gereken özelliklerine çözüm yolları aramaya başlamıştır. Aynı sene içinde yaptıkları başarılı ve farklı makaleler ile yine çalışmaların Mn_5Ge_3 üzerinde yoğunlaşmasını sağlamışlardır.

Mn_5Ge_3 'ün CMOS teknolojisi içine dâhil edilebilmesi için sahip olduğu özellikleri yaklaşık $700^\circ C$ ' ye kadar koruması gerekmektedir. Ancak Thanh yaptığı çalışmada Mn_5Ge_3 yapısının $650^\circ C$ ' lik ısıtılma maruz kaldığında doyum ve kalıcı mıknatıslanmasında sert bir düşüş olduğunu ve Mn atomları Mn_5Ge_3 yapısının içinden segregasyon olarak, $Mn_{11}Ge_8$ antiferromanyetik yapısını oluşturduğunu göstermiştir [115]. İlk yapılan deneylerden de bilindiği üzere $Mn_{11}Ge_8$, Mn – Ge bileşikleri arasında oluşma olasılığı en yüksek olan ve en sabit fazdır. O yüzden, filmin büyütme işleminden sonra yüksek sıcaklıkta ısıtılması, sistemin kendini denge durumuna getirmesine yani Mn_5Ge_3 kristal yapısının $Mn_{11}Ge_8$ ' e dönüşmesine sebep olmaktadır. Mn_5Ge_3 yapısını yüksek sıcaklıklarda dahi sabit bir faz haline getirmek ve Mn atomlarının film yüzeyine doğru segregasyonunun önüne geçmek için Tahlan ve arkadaşları, film yüzeyine 4 ML karbon kaplamayı önermişlerdir. Sonuçta ise karbon atomlarının Mn_5Ge_3 yapısında ara bölgelere yerleştiği ve Curie sıcaklığı $430^\circ C$ ' lere yükselmiş, $Mn_5Ge_3C_x$ yapısını elde etmişlerdir. Oluşan bu yapı ise Mn_5Ge_3 ' den farklı olarak $850^\circ C$ ' de tavlandığında bile manyetik özellikler göstermeye devam etmiştir. Ayrıca enteresan şekilde büyütme sonrası tavlama sıcaklığına bağlı olarak geri döndürülebilir manyetizma sergilemiş yani, $850^\circ C$ ' de ısıtılan örnekteki karbon atomları filmin içinden neredeyse tamamen çıkıp sistemin manyetik özellikleri Mn_5Ge_3 yapısına geri dönmüştür. Bu mekanizmanın ise, boron, nitrojen, karbon gibi

düşük atomik yarıçaplı safsızlıkların örgü içerisine, atomlar ile yer değiştirerek değil de ara bölgelere yerleşerek dâhil olması durumunda film içinde uzun aralıklı difüzyonun engellenmesi ile açıklanmıştır. Böylece, oluşan sabit domain yapılarının, Mn_5Ge_3 fazının da daha kararlı olmasını sağladığı kanısına varılmıştır. Ayrıca beklenildiği gibi, karbon katmanı tavlama sırasında difüzyon bariyeri görevini üstlenmiş ve Mn atomlarının segregasyonu sonucu yüzeyde ya da Ge matrisi içinde meydana gelen çökelti oluşumunu engellemiştir.

Son 10 yılda elde edilen bilgiler neticesinde, yeni nesil elektronik cihazlara spin enjekte edebilmek için Mn_5Ge_3 yapısının uygun bir manyetik malzeme olduğu kanıtlanmıştır. Artık istenilen kalınlıkta, kusurlardan arındırılmış Ge üzerine epitaksiyel olarak tek kristal kalitesinde büyütülebilen ve karbon katkılayarak da Curie sıcaklığı yüksek değerlere çıkartılabilen yapılar oluşturulabilmektedir.

Yukarıda ayrıntılı biçimde bahsedildiği gibi çalışmalar geçen süre içerisinde Mn_5Ge_3 yapısının genel anlamda gerçek potansiyelini ortaya koymuş ve bilim insanlarının özel amaçlar için yapacakları çalışmalara kapıların açılmasını sağlamıştır. Gelecek nesil bilgi depolama teknolojisinin altyapısını oluşturacak tek eksenli dik manyetizmaya sahip malzeme arayışında CoPt gibi Co-tabanlı bileşiklerin yarıiletken teknolojisine adapte edilememesi gibi problemler, keşfedilen özellikleri ile Mn_5Ge_3 'ün bu tip cihaz uygulamaları için görünür en iyi aday olmasını sağlamıştır. Bu yüzden son yıllarda yürütülen çalışmalar daha çok, Mn_5Ge_3 'ün manyetik özelliklerini inceleme ve bilgi-depolama uygulamalarına elverişli hale getirme üzerine yapılmaya başlanmıştır.

Spiesser ve arkadaşları Mn_5Ge_3 yapısının manyetik özellikleri üzerinde yaptıkları ilk çalışmada 10 nm civarında kritik bir kalınlık olduğunu ve sistemin kolay ekseninde değişmelere sebep olduğundan bahsetmişlerdir [116]. Bu değişimi daha iyi analiz etmek üzere, büyüttükleri Mn_5Ge_3 filmlerinin kalınlıklarını 4 – 200 nm arasında geniş bir aralıkta tutmuşlardır. Böylece filmlerin anizotropilerini, kolay eksenlerinin yön değiştirme kalınlıklarını ve domain şekillerini detaylı inceleme imkanı bulmuşlardır. Araştırmalar neticesinde 10 nm' nin altında büyütülen örneklerde, magnetostatik enerjinin mıknatıslanmayı tek domain yapısı sayesinde örnek düzleminde durmaya zorladığını, bu kalınlığın üzerinde ise magnetokristal enerjinin artmaya başlayıp sistemin çoklu domain yapısı ile dik mıknatıslanmaya doğru yöneldiğini gözlemlemişlerdir. Grubun teorik ve deneysel olarak yaptıkları

alışmalar neredeyse birbiriyle tamamen uyumlu sonuçlar vermiştir. Bunun neticesinde de paralel mıknatıslanmadan dik mıknatıslanmaya geçişin 10-25 nm aralığında gerçekleştiği ispatlanmıştır. Mn_5Ge_3 yapısının dik mıknatıslanmaya geçiş kalınlığının, en yakın rakibi Co' ın dörtte biri olması ve domain boyutlarının çok daha küçük olması, bu yapının Si-Ge tabanlı elektronikte ve bilgi-depolama cihazlarında, uygulama potansiyelinin ne kadar yüksek olduğunun bir kez daha altını çizmiştir.

Wang ve arkadaşları yeni nesil spintronik cihazların temel gerekliliğinin, FM/SC yüzeyleri arasındaki spin enjeksiyonunun en verimli şekilde yapılması olduğu üzerinde durmuşlardır. alışmalarında tek kristal Mn_5Ge_3 yapısını, source-drain olarak kullanıp, yüksek oranda In katkılanmış Ge nanotel içerisine spin enjeksiyonunu göstermişlerdir. Elde ettikleri spin difüzyon uzunluğu ve spin ömürleri sonuçları ise $Mn_5Ge_3/Ge/Mn_5Ge_3$ yapısı ile oluşan Ge nanowire spintronik cihazların kolaylıkla günümüzün standart CMOS teknolojisine adapte edilebileceğini net şekilde ortaya koymuştur.

4.6.2. Motivasyon ve örneklerin Hazırlanması

Spin polarize elektronların yarı iletkenlerin içine implante edilmesi daha önce de bahsedildiği gibi spintronik tabanlı cihaz teknolojisinin gelişmesi için hayati önem taşımaktadır. Bu amaç doğrultusunda üretilen malzemeler arasında en dikkat çekici sonuçlar GeMn tabanlı seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlerde gözlemlenmiştir. Bilim insanları spintronik uygulamalarda kullanılmak üzere etkin spin enjeksiyonu sağlamak için öncelikle filmlerin homojen yapısının başka fazlar ve metalik kümelerle bozulmasını engellenmeye ve Curie sıcaklığını arttırmaya çalışmışlardır.

Bu amaç doğrultusunda tezin ilk kısmında GeMn seyreltilmiş manyetik yarı iletken yapılar üzerinde durulmuş ve homojenite, Curie sıcaklığı gibi kullanılabilir cihazların üretimi için engel oluşturan durumların iyileştirilmesi adına, büyütme tekniği, sıcaklığı ve ortam basıncında gerçekleştirilen değişimler ile araştırmalara destek verilmiştir. Deneysel sonuçlar bölümünde üç alt başlık halinde sunulan sonuçlarla, her bir basamakta istenilen özelliklere bir adım daha yaklaşılarak filmlerin hem manyetik hem de yapısal özellikleri geliştirilmiştir. Ancak tez süresince yapılan çalışmalar ile elde edilen deneyimler ve literatürdeki teorik ve deneysel sonuçlar göz

önünde bulundurulduğunda, Mn' in Ge içerisindeki düşük çözünme oranından dolayı bu yapılardaki ferromanyetik davranışın 170 K' e kadar varlığını koruyabildiği ve manyetik katkı miktarındaki artışı ile birlikte, yapının içinde farklı fazların oluşmaya başlayarak hızlı bir şekilde homojenitesinin bozulduğu anlaşılmıştır.

Bu zamana kadar, GeMn DMS sistemlerinde sıklıkla karşılaşılan ve yapının homojenitesini bozduğu için sistem içerisinde kusur olarak görülen Mn_5Ge_3 yapısı, oda sıcaklığındaki Curie sıcaklığı ve yarı metal yapısı ile birden dikkat çekmiştir. Önceden de bahsedildiği, gibi bir süre GeMn DMS matrisi içerisindeki Mn_5Ge_3 yapılarının oluşum mekanizması incelenerek, DMS sistemlerinde miktatsızlanmaya ve T_c ' ye sağlayabileceği katkılar araştırılmıştır. Sonrasında ise teorik hesaplamalar ile ispatlanan, c eksen yönünde yüksek spin enjeksiyon verimliliği ve % 42 oranında spin polarizasyon değeri, dikkatlerin bu bileşik üzerine toplanmasına sebep olmuştur. Ayrıca Mn_5Ge_3 ' ün c düzleminin, Ge(111) düzlemi ile uyumunun anlaşılması ile bileşiğinin tek başına, Schottky bariyer yolu ile Si – Ge gibi grup IV yarı iletkenleri içine spin enjekte edilmesi için ne kadar güçlü bir aday olduğu fark edilmiştir. Gruplar bu sonuçlar ışığında çalışmalarına, Mn_5Ge_3 'ün ile aralarında sadece % 3 örgü uyumsuzluğu bulunan Ge(111) alttaşı kullanarak devam etmiş, sistemin oluşum mekanizmasını ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir. Ancak tezin başından beri özellikle üzerinde durulduğu gibi, üretilen malzemelerin şuan ki elektronik teknolojisine çok daha kolay adaptasyonunun sağlanabilmesi için Si alttaşı üzerinde çalışılmış olma gerekliliği bulunmaktadır. Ne yazık ki aralarındaki % 8' lik örgü uyumsuzluğu, Mn_5Ge_3 'ün Si alttaşı üzerine kusursuz epitaksiyel şekilde büyütülmesinin ve çalışmaların bu yönde ilerlemesinin önünde büyük bir engel olmuştur.

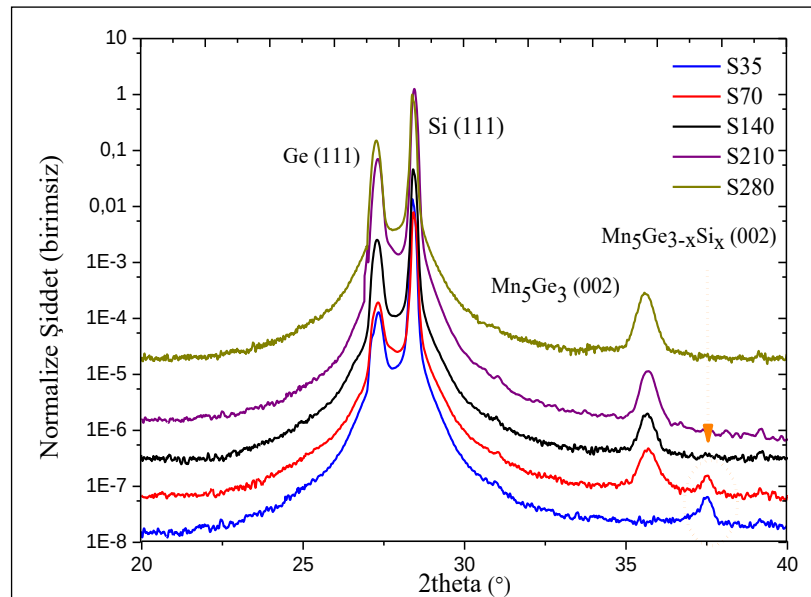
Tezin bu kısmında epitaksiyel Mn_5Ge_3 filmlerin, Si teknolojisine uyumlu hale getirilmesi için gerekli altyapıyı oluşturmak adına, Mn_5Ge_3 filmler, farklı kalınlıklarda Ge katmanları büyütülmüş Si(111) alttaşı üzerine hazırlanmıştır. Ge kalınlığına bağlı olarak Mn_5Ge_3 yapısının oluşum mekanizması, filmin yüzey morfolojisi ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmamızda kullanılan Si(111) alttaşlar bölümün başında bahsedilen temizlik aşamalarından geçirilmiş ve yüzeylerindeki oksijen, karbon ve organik kirliliklerden arındırılmış oldukları LEED, XPS ve AES teknikleri ile kontrol edildikten sonra büyütme işlemine geçilmiştir. MBE yöntemi ile Si(111) üzerine ile sırası ile 35, 70, 140, 210, 280 nm kalınlıklarında Ge katmanları büyütülmüş beş adet

örnek hazırlanmıştır. Ge katmanlarının kalınlıkları, efüzyon hücresinin büyütme oranı sabit tutulup, sadece büyütme sürelerinin artırılması ile ayarlanmıştır. Mn_5Ge_3 filmlerin büyütülmesinde, filmlerde gerinim ve deformasyon oluşumunu engellediği için çoğunlukla tercih edilen katı faz epitaksi yöntemi kullanılmıştır. Bu işlem kısaca farklı kalınlıklarda hazırlanmış tek kristal Ge katmanları üzerine oda sıcaklığında 3 nm Mn depolanması ve hemen ardından 400 °C' de 20 dakikalık tavlama işlemi ile sistemin tekrar kristalize hale getirilmesi şeklinde özetlenebilir. Büyütme tekniği ile ilgili detaylı bilgiler, tezin deneysel teknikler bölümünde bulunmaktadır.

4.6.3. Mn_5Ge_3 Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu

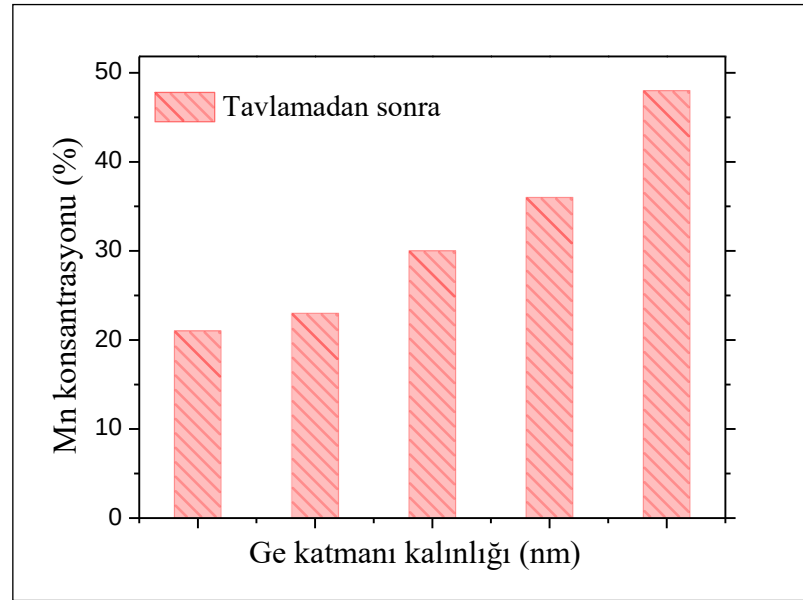
Şuan kullanılan klasik Si-tabanlı elektronik cihazlara doğrudan adapte edilebilecek malzemeler üreterek, spintronik teknolojisinin hayatımıza daha hızlı ve kolay girişi sağlanılabilir. Bu amaç doğrultusunda, tezin bu kısmında yüksek manyetik özellikleri ile dikkat çeken Mn_5Ge_3 yapısı, bugüne kadar yapılan çalışmalardan farklı olarak Si alttaş üzerine büyütülmüştür. Mn ve Si örgü parametreleri arasındaki uyumsuzluktan dolayı Mn_5Ge_3 filmler, Si alttaş üzeri yerine farklı kalınlıklarda depolanmış Ge katmanları üzerine gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.17: Farklı kalınlıklarda Ge ara katman üzerine büyütülmüş örneklerin XRD spektrumları.

Mn_5Ge_3 ün, Ge ara katmanının kalınlığına bağılı olarak oluşum mekanizması, yapısı, mıknatıslanması ve manyetik anizotropisindeki değişim gözlemlenmiş olacaktır. Deney kapsamında 35 nm, 70 nm ve 140 nm Ge ara katmanı üzerine büyütülen örnekler kısaca sırası ile S35, S70 ve S140 olarak adlandırılmıştır.

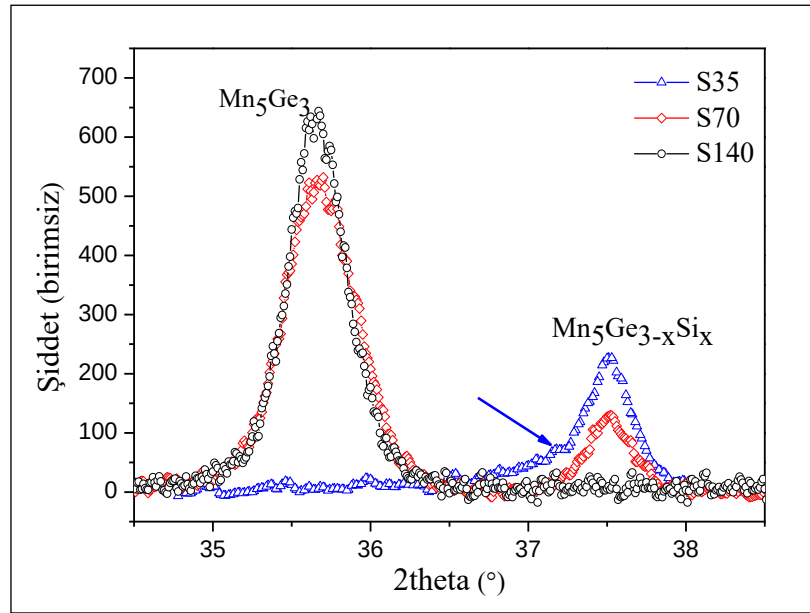
Beş farklı kalınlıkta hazırlanan Ge ara katmanların üzerine büyütülen örneklerin öncelikle düzlem dışı XRD ölçümleri alınmıştır. Sonuçlar incelendiğinde 35nm'den ikiye katlanarak 280 nm' ye kadar büyütülen Ge ara katmanlarının her birinde 27.28° ye denk gelen Ge(111) piki dedekte edilmiştir. Si(111) alttaş üzerine büyütülen Ge(111)' in tek kristal düzen göstermesi, Mn_5Ge_3 fazının oluşumu ve filmde kusurların önüne geçilerek sistemin daha iyi anlaşılması için oldukça önemli ve gerekli bir parametredir.



Şekil 4.18: Farklı kalınlıklarda Ge ara katmanları üzerine depolanan Mn' nin, tavlama işleminden sonra yapı içerisinde bulunma yüzdesi.

Film içerisinde, tek kristal Si alttaş ve Ge ara katmandan dolayı gözlemlenen ana kırınım piklerinin haricinde başka kırınım piklerine de rastlanmıştır. Ge ara katman kalınlığındaki değişimin, özellikle ilk üç kalınlık değerinde, XRD kırınım desenine etkisi dikkat çekmiştir. XRD spektrumlarında dedekte edilen kırınım pikleri sırası ile incelendiğinde, özellikle en ince Ge ara katmanının (35 nm) üzerine büyütülen numunede, Mn_5Ge_3 fazına ait sinyale rastlanmayışı oldukça enteresan bir sonuçtur. Bu filmde, Ge ve Mn atomlarının Mn_5Ge_3 yapısını oluşturacak konsantrasyonu ve enerjiyi film içerisinde sağlayamayışı şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte S35' in

spektrumunda 37.66° ye denk gelen pikin varlığı ile film içerisinde başka kristal bir fazın oluşumu net olarak anlaşılmıştır. Sonrasında Ge ara katmanın kalınlığı iki katına (70nm) çıkartıldığında, varlığını korumaya devam eden 37.66° deki pikin şiddetinin azalmaya ve Mn_5Ge_3 fazına ait (002) pikinin de $35,6^\circ$ de kendini göstermeye başladığı, Şekil 4.17’ de net olarak görülmektedir. Üçüncü basamak olarak 140 nm Ge ara katman üzerine büyütülen filmin kırınım deseninde ise, artık tek faz olarak Mn_5Ge_3 tek kristal yapısının oluştuğu, $37,6^\circ$ ye denk gelen yapının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.17’ de görüldüğü gibi, bu değerden itibaren daha kalın (210, 280 nm) Ge ara katman üzerine büyütülen örneklerin spektrumlarında başka bir faza ait pike ya da Mn_5Ge_3 fazına ait pikte bir değişime, rastlanmamıştır. Bu sonuçlardan, ilk üç Ge ara katman kalınlığının sistemin içerisindeki fazların oluşum dinamiği üzerinde ne kadar etkili olduğu anlaşılmıştır.

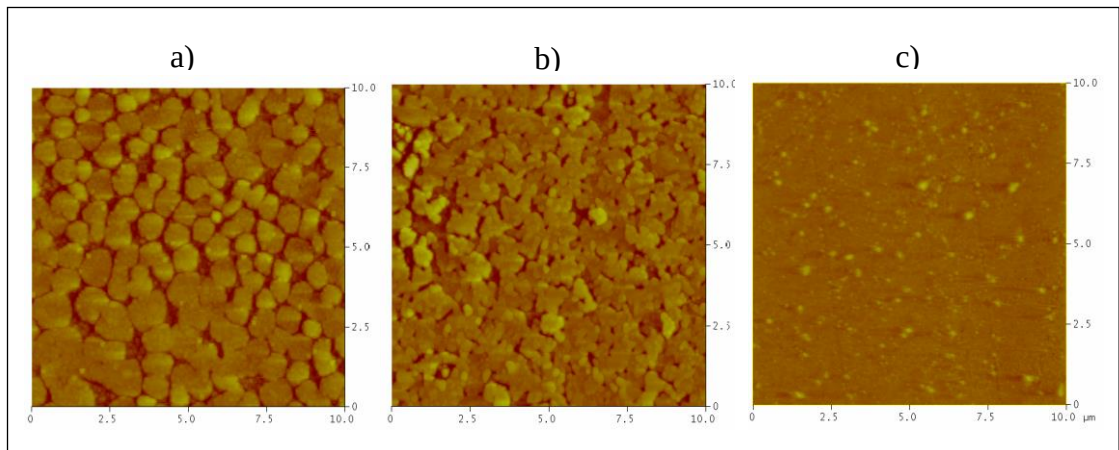


Şekil 4.19: 35 nm, 70 nm ve 140 nm Ge katmanı üzerine büyütülmüş örneklerde oluşan fazlara ait detaylı XRD spektrumu.

Daha net şekilde ifade edildiğinde, her bir örneğin üzerine 2,6 nm Mn konulmuş olmasına rağmen, ara katman kalınlığına bağlı olarak filmde oluşan fazlar farklılık göstermiştir. Sistem içerisinde eşit miktarda Mn atomu olmasına karşın analizlerde gözlemlenen bu farklılığı daha iyi incelemek için alınan XPS ölçümlerinde yapılan nicel analizler Şekil 4.18’de bulunmaktadır. Mn oranının Ge’ ye göre değişimi, beklenilenin aksine sürekli artış göstermektedir. Tavlama işleminden önce alınan

verilerde yaklaşık olarak aynı Mn oranını gösteren filmler, tavlama işleminden sonra hızla Mn_5Ge_3 fazını oluşturmak için gerekli olan % 62' lik değere doğru yükselmiştir. Bu ise Mn_5Ge_3 yapısının film yüzeyinin tamamını kaplamasında Ge ara katman kalınlığının etkisini net şekilde ortaya koymaktadır. Mn miktarından bağımsız olarak, Mn_5Ge_3 fazının yüzey pürüzlülüğünün ve Ge miktarının etkisi ile öncelikle yüzeyde tek kristal nano yapılar şeklinde oluşumlar sergilediği sonrasında ise bu yapıların film yüzeyinin daha büyük bir kısmını kaplayarak, XPS sonuçlarında Mn oranının artışı şeklinde kendini gösterdiği söylenilebilir.

XRD sonuçları sırası ile, 35 nm' lik Ge katman üzerinde sadece $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ üçlü bileşiğine ait olduğu düşünülen yapının, 70 nm üzerinde hem $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ hem de Mn_5Ge_3 fazının, 140 nm üzerinde ise sadece Mn_5Ge_3 fazının oluşum sürecini net şekilde ortaya koymaktadır. Bu sebepten dolayı ilk bakışta 140 nm' lik Ge ara katmanın, Mn_5Ge_3 yapısının Si alttaş üzerine tek faz halinde büyümesi için kritik kalınlık olduğu kanısına varılmaktadır. Bu değerde sonra ise yapının oluşum mekanizmasına Ge ara katman kalınlığının etkisinin olmadığı ispatlanmıştır. Beş örneğin XRD analizlerinden elde edilen bilgiler ışığında, tezin bu bölümünde ara katman kalınlığının Mn_5Ge_3 sisteminin oluşum mekanizması, elektronik, manyetik özellikleri üzerine etkisi incelenirken ilk üç kalınlık üzerinde durulması uygun görülmüştür.

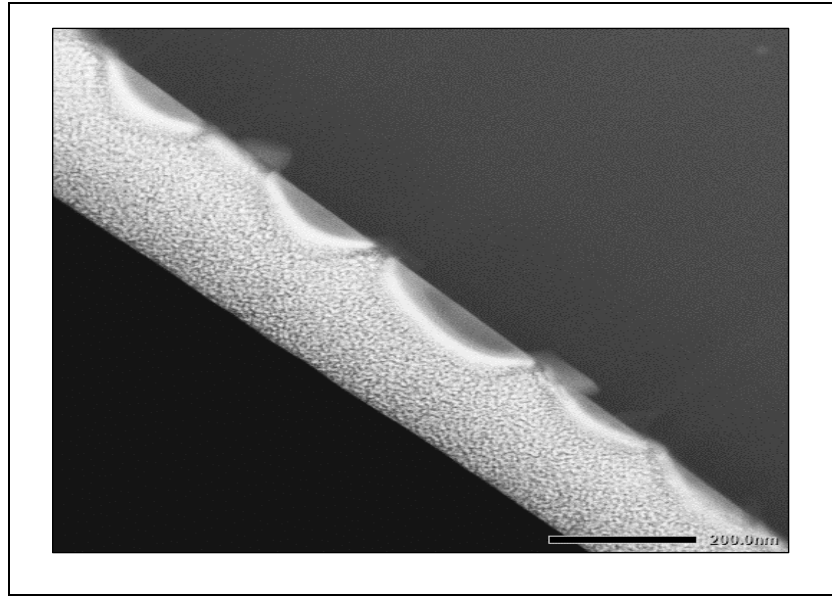


Şekil 4.20: a) 35 nm, b) 70 nm ve c) 140 nm Ge katmanı üzerine büyütülmüş örneklere ait AFM görüntüleri.

Şekil 4.19' da 35 nm, 70 nm ve 140 nm Ge katmanı üzerine eşit kalınlıkta depolanan Mn elementinin katı faz epitaksi yöntemi sonucu sistem içerisindeki diğer

elementler ile oluşturduğu fazların daha ayrıntılı şekilde alınmış XRD spektrumu bulunmaktadır. Bu analiz sonucunda öncelikle net şekilde S35' in içerisinde hiçbir şekilde Mn_5Ge_3 fazına ait bir oluşumun var olmadığını söyleyebiliriz. $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ fazına ait olan pikin yüksek açılarda belirgin ve mavi ok işareti ile belirtilen omuz da, yapının içerisinde farklı x değerlerine sahip üçlü oluşumların mevcudiyetini belirtmektedir. Mn_5Ge_3 fazına ait pik ise beklenildiği üzere S70' den tek faz olarak bulunduğu ve S140' a geçerken FWHM' sinin daraldığı, kristal kalitesinin arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.20' de sırası ile S35, S70 ve S140' in yüzey oluşumları ve boyutları hakkında bilgi alabileceğimiz AFM görüntüleri bulunmaktadır. Genel olarak yüzeyler incelendiğinde en pürüzsüz yüzey görüntüsüne S140' da rastlanmasının beraberinde, S35' in yüzeyindeki nano nokta tarzı oluşumların gösterdiği periyodik düzen de dikkat çekmektedir. Bu periyodiklik, yüzey yükseltilerinin alındığı 3 μm metrelik tarama sonucunda da açıkça fark edilmektedir.



Şekil 4.21: S35' e ait TEM görüntüsü.

S35 ve S140' ın AFM görüntülerinde sırası ile karşılaşılan periyodik düzen ve pürüzsüz yüzeye S70' de rastlanmamıştır. Bunun sebebi, bu kalınlıkta Ge ara katmanı üzerine depolanan Mn'nin tek fazlı yapı yerine, $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ ve Mn_5Ge_3 fazlarının her ikisinin de var olduğu kristal fazlar oluşturmaktan kaynaklanmaktadır. S70' de iki fazında baskın olmadığı yani Mn_5Ge_3 ' ün oluşumu için gerekli kritik kalınlık

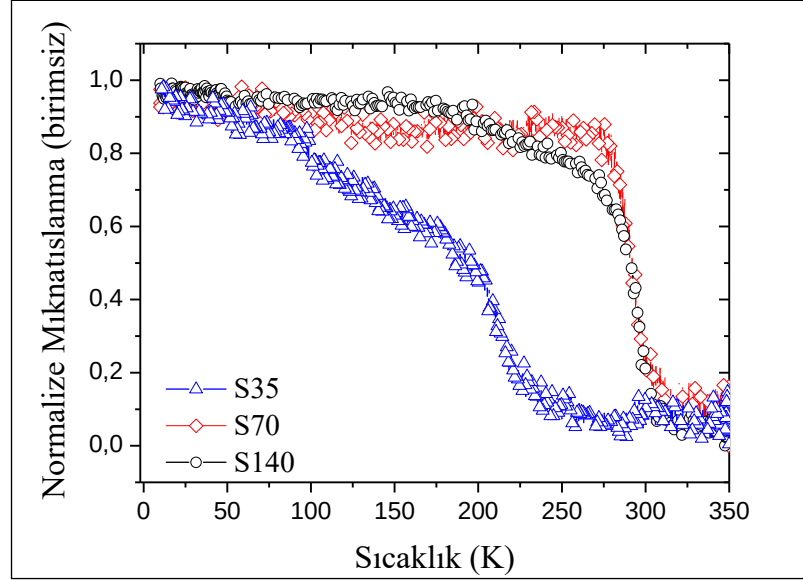
değerinin aşılamadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca örneklerin AFM görüntülerinden analiz edilen yüzey pürüzlülükleri sırası ile 7.65 nm, 4.22 nm ve 1.77 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar XRD analizleri ile birlikte yorumlandığında ilk olarak oluşan $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ fazının oluşum mekanizması netlik kazanmaktadır. 35nm Ge tabakasının, Si yüzeyinde üç boyutlu nano yapılar oluşturarak büyüdüğü, altta yüzeyinin tamamını kaplamak yerine adacıklar şeklinde girinti çıkıntısı bol bir yüzey oluşturduğu anlaşılmaktadır. Bu yapının üzerine gönderilen Mn atomlarını ise adaların arasında kalan boşluklardan içeri sızarak Si altta ulaşığı ve burada $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ üçlü fazını oluşturduğu TEM görüntüsü ile de Şekil 4.21’de doğrulanmıştır. Aksi halde tamamı Ge kaplanmış yüzeye gönderilen Mn atomlarının, Si ile etkileşime geçmesi olası değildir. Kalınlık 70 nm’ ye çıkartıldığında ise yüzeyde oluşan yapılar belirginliğini kaybetmekte ve Ge atomları nano yapıların arasını doldurarak iki boyutlu ince film moduna geçiş yapmaktadır. O yüzden ki bu, Ge’ nin Si yüzeyindeki büyüme modundan dolayı kritik ve tüm fazların bir arada bulunduğu kalınlık değeridir. S140’ da büyütülen Ge, kalınlığın etkisi ile yüzeyde iki boyutlu kusurlardan arındırılmış bir film oluşumuna sebep olmuştur.

4.6.4. Mn_5Ge_3 Filmlerinin Manyetik Karakterizasyonu

Farklı Ge ara katmanlar üzerine büyütülmüş örneklerin 1000 Oe alan altında 10 K ile 350 K arasında alınmış ve normalize edilmiş FC dataları Şekil 4.22’ de bulunmaktadır. Örneklerin FC sonuçları karşılaştırıldığında S70 ve S140’ da beklenildiği üzere Mn_5Ge_3 fazının varlığından dolayı sistemin paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş sıcaklığı ~ 300 K civarına denk gelmektedir. Bu örneklerin XRD datalarında karşılaşılan Mn_5Ge_3 fazına ait pikin varlığından dolayı bu Curie sıcaklığı beklenen bir değerdir. S35’ in Curie sıcaklığı ise ~ 243 K civarına denk gelmektedir.

Daha önce yapılmış olan çalışmalarda $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ yapısında $x = 0-1.5$ arasında bulunduğunda Curie sıcaklığının da 298 – 252 K arasında değişeceği ispatlanmıştır [117], [118]. Elde edilen bu sonuçlar ve literatürde bulunan örnekler ışığında S35’ in FC datasından görülen geçiş sıcaklığının, yapının içerisine Si’ nin dahil olması ile ulaşılabilir makul bir değer olduğu ortaya çıkmaktadır. Ancak geçiş sıcaklığının yukarıda belirtilen sınırlar içerisinde bulunmaması, Curie sıcaklığının daha düşük

dedekte edilmesi $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x$ bileşiğinde x değerinin 1.5' dan büyük olduğu yani sistem içerisinde Si yoğunluğunun Ge' ye göre daha fazla olduğunu ortaya koymaktadır.

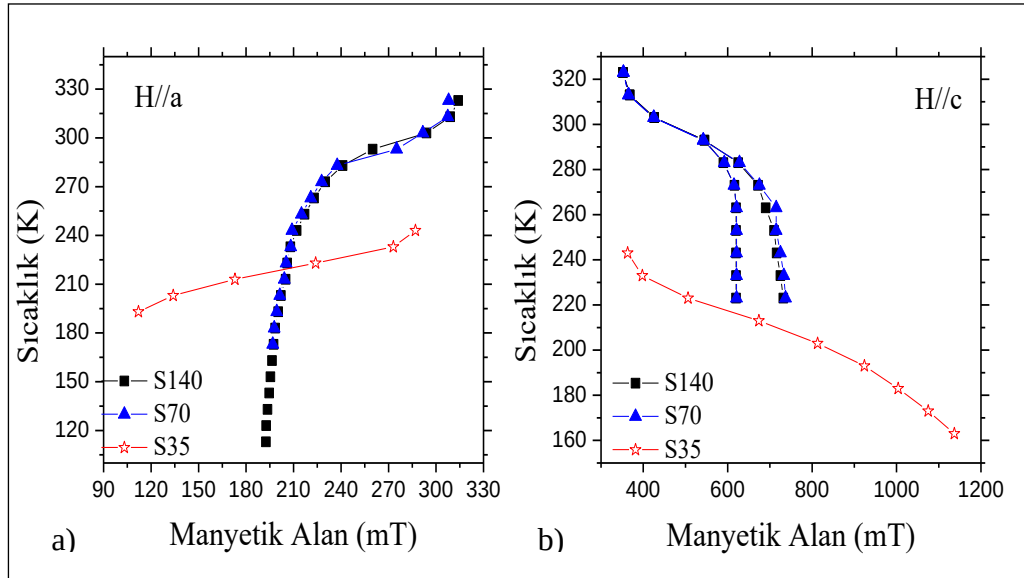


Şekil 4.22: S35, S70 ve S140' a ait alan altında alınmış FC sonuçları.

VSM ölçümleri ile elde edilen sonuçlar bu üç örneğin manyetik yapısı ve film içerisinde bulunan fazlar hakkında net bir açıklama yapılmasına olanak sağlamadığından dolayı, filmlerin detaylı manyetik analizlerinin yapılabilmesi adına, örneklerin ESR ölçümleri alınmıştır. Numunelerin manyetik durumlarını derinlemesine incelemek için hem 300 K – 143 K arasında düşük sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilmiş hem de her bir örneğin 210 K' de açığa bağlı davranışı incelenmiştir. ESR ölçümleri numunenin, uygulanan dış manyetik alan filmin ab-düzlemine paralel olacak şekilde yerleştirilmesi ile alınmıştır. Örneklerin sıcaklığa bağlı davranışlarını Şekil 4.23' de, açığa bağlı davranışlarını ise Şekil 4.24' de bulabilirsiniz.

300 K ile 143 K sıcaklık aralığında manyetik alanın filmin 'a' düzlemine paralel ve 'c' düzlemine paralel uygulanması ölçülen, üç örneğe ait ESR rezonans alanlarının değişimi sırası ile Şekil 4.23.a) ve 4.23.b)' de bulunmaktadır. Tüm geometrilerde ESR sinyallerinin gözlemlenmeye başlandığı sıcaklıklar VSM sonuçları ile uyumlu olarak, S70 ve S140 için ~320 K, S35 için ise ~250 K olarak görülmüştür. Manyetik alanın 'a' düzlemine paralel uygulanması ile elde edilen sonuçta tüm örneklerin benzer davranışı sergileyerek sıcaklıktaki düşüşle birlikte rezonans alanlarının yüksek manyetik alandan düşük manyetik alan değerine kaydığı net olarak görülmektedir. Bu

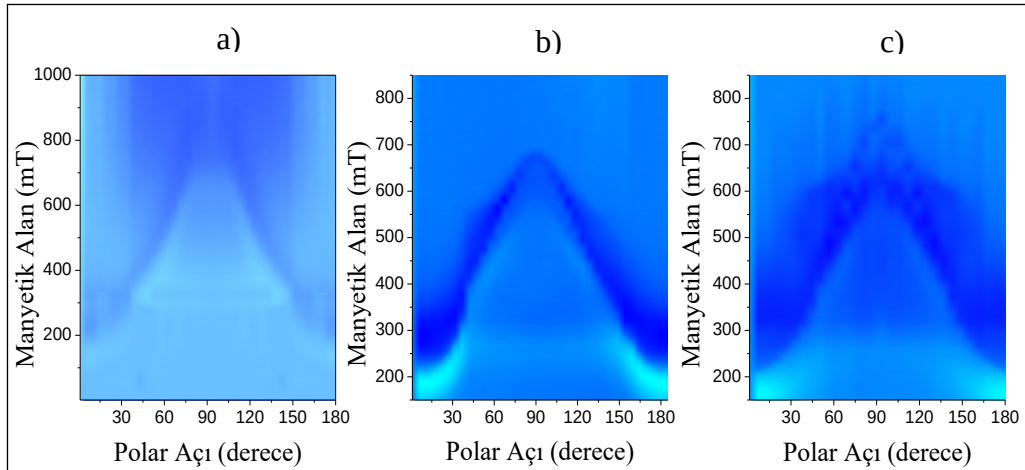
kayma S70 ve S140 için Mn_5Ge_3 fazının Curie sıcaklığı değerine kadar çok şiddetli olmasına rağmen, bu değerden sonra sıcaklıkla birlikte çok düşük adımlar ile düşük alan değerine doğru olmuştur. Ayrıca S70'in içerisinde bulunan $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ fazının varlığının, sıcaklığa bağlı davranışa bir etkisinin olmadığı, S140 ile üst üste binen grafiğinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.23: S35, S70 ve S140 örneklerinin 323 K ile 223 K arasında manyetik alanın a) 'a' düzlemine paralel ve b) 'c' düzlemine paralel uygulanması sonucu alınmış ESR spektrumları.

Manyetik alanın 'c' düzlemine paralel uygulandığı geometride sıcaklığa bağlı alınan ölçümlerde ise genel olarak tüm örneklerin benzer davranış sergilediği söylenilebilir. Şekil 4.23.b)' de görüldüğü üzere örneklerin rezonans alanı, sıcaklıktaki düşme ile birlikte yüksek manyetik alan değerlerine kaymaktadır. Örneklerin sıcaklıktan bağımsız olarak rezonansa girdikleri alan değerleri aynı olmasına karşın, kaymanın en net ve şiddetli şekilde S35'de yani $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ yapısının tek faz olduğu örnekte gözlemlenmesi dikkat çekmektedir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak tamamen aynı davranış sergileyen S70 ve S140' ın ESR spektrumunda 290 K' den itibaren ikinci bir pikin belirmesi ve bu pikin ana pik ile aynı davranışı sergilemesi de dikkate değer bir davranış olmaktadır. İkinci pikin S35' e ait ESR spektrumunda gözlemlenmemiş olması ve görünür olmaya başladığı sıcaklığın Mn_5Ge_3 yapısının Curie sıcaklığına denk gelmesi, bu sinyalin örnekte oluşan Mn_5Ge_3 varlığından kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Ayrıca sinyalin sadece 'c' düzleminde, Mn_5Ge_3

ün büyüme doğrultusu yönünde olması da bu konudaki varsayımları desteklemektedir. Bu bilgiler ışığında, gerilme etkisinden dolayı ince filmin tam olarak relakse olmadığı, bu sebepten yüzey ve ara yüzeyde oluşan ultra ince ferromanyetik nano yapıların oluştuğu söylenilebilir. Mn_5Ge_3 fazına bu nano yapılar büyüme yönünde tek eksenli anizotropi göstermektedir. Ancak yapının hem örnek yüzeyi tamamen kaplamaması hem de örneğin yığın ve ince film kısmında farklılık gösteren Mn konsantrasyonu örnek üzerinde mıknatıslanmanın da bu doğrultuda değişmesine sebep olmuştur. Böylece, Mn_5Ge_3 yapısının büyüme yönüne, manyetik alanın paralel uygulanması sonucu alınan ESR ölçümlerinde, hem yığın yapıdan hemde Mn_5Ge_3 fazından dedekte edilen sinyallerden, sistemin kalınlığa bağlı olarak homojen olmayan, değişken bir anizotropi alanı sergilediği ortaya çıkmaktadır. Bu farklılık ise kendini yüzey modu diyerek adlandırdığımız, ana moda benzer davranış sergileyen ikinci bir sinyal olarak ortaya koymaktadır.

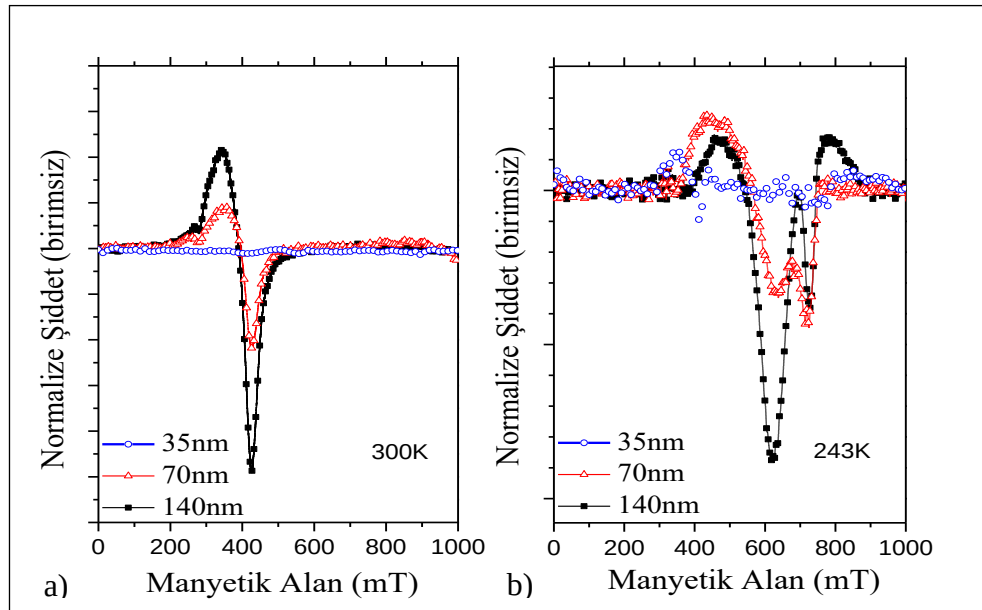


Şekil 4.24: a) S35, b) S70 ve c) S140' in 210 K' de 0-180° arasında açığa bağlı davranışları gösteren ESR spektrumları.

Örneklerde karşılaşılan bu üç sinyalin açığa bağlı davranışlarını detaylı olarak gözlemlemek amacı ile her birinin 240 K' de alınmış açığa bağlı ESR spektrumları Şekil 4.24' de çizdirilmiştir. Polar açıda 0 – 180° arasında yapılan ölçümlerde $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ ve Mn_5Ge_3 fazlarının benzer davranış sergileyerek, rezonans alanlarının 90° de maksimum olduğu ispatlanmıştır. Yani her üç örnek içinde 'c' düzleminin zor eksen olduğu anlaşılmıştır.

Şekil 4.23.b)' de 'c' düzlemine paralel ölçümlerde, sadece S70 ve S140' da dedekte edilen ikinci sinyalin ise kritik açı olarak nitelendirilebilecek 60° den sonra

belirmeye başlamıştır. Mn_5Ge_3 ince filminden kaynaklanan ana mod ve ölçüm geometrisine bağlı olarak, yığın kısmından yüzeye doğru gidildikçe homojen olmayan profil sergileyen örneklerde dedekte edilen ikincil modun, aynı açısal davranışı sergilediği de ESR ölçümleri neticesinde görülmüştür. Ayrıca spektrumlara dikkatlice bakıldığında alttaş kalınlığındaki artış ile birlikte Mn_5Ge_3 fazından kaynaklanan ana modun şiddeti artarken, ikincil modun şiddetinde herhangi bir değişim gözlenmemektedir. Bu yüzden S140 yüzey modu ve ana modun ayrı ayrı en net gözüktüğü örnektir. Ayrıca bu farkın net olarak görülmesi için oda sıcaklığı ve tüm fazların görünür olduğu 243 K’ de alınmış ESR sonuçları Şekil 4.25’ e eklenmiştir. S70 ve S140’ da bulunan yüzey moduna ait sinyallerin, şekilleri, açığa bağlı davranışları, pozisyonları ve ana moda mesafeleri aynı olmakla beraber sadece ana modun sinyal şiddeti farklılık göstermektedir.



Şekil 4.25: S35, S70 ve S140’ ın a) 300 K ve b) 243 K’ de alınmış ESR rezonans çizgieri.

4.6.5. Sonuçlar

Tez kapsamında eşit miktardaki Mn atomlarının depolandığı sistemde Mn_5Ge_3 fazının Ge ara katmanının kalınlığındaki artışa göre yapısal ve manyetik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Genel anlamı ile düşük kalınlıklarda Si üzerine VW modda büyüyen Ge neticesinde sistemde $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ üçlü fazının

oluştugu, kritik Ge kalınlığına (140 nm) ulaşıldıktan sonra ise tek faz olarak Mn_5Ge_3 fazının bulunduğu gözlemlenmiş. Bu büyüme ve yapıların oluşum mekanizmaları AFM görüntüleri ve XPS' de yapıdaki Mn konsantrasyonundaki değişimi bulmak için yapılan deneyler ile doğrulanmıştır. AFM analizleri ara katman kalınlığı ile birlikte yüzeyde büyütülen filmin pürüzlülüğünün azaldığını göstermiştir. Ayrıca AFM ve TEM analizi sonuçları bir arada değerlendirildiğinde, S35' in üzerine büyütülen ara katmanın, örgü parametreler uyumsuzluğundan dolayı gergin olduğu ve tam bir katman yerine yüzeyde nano yapılar oluşturacak şekilde büyüdüğünü net şekilde anlaşılmaktadır. Daha sonrasında ise Mn atomlarının, Ge yerine çözünme oranlarının daha yüksek olduğu Si matrisini tercih ederek orada üçlü faz oluşturduğu söylenebilir. Sistemlerin manyetik özelliklerinin ise beklenildiği üzere S35 hariç tüm örneklerde benzer olduğunu ortaya koymaktadır. S35 içerisine dahil olan Si atomlarından dolayı ~250 K civarında, düşük Curie sıcaklığı gösterirken, diğer örneklerde Mn_5Ge_3 yapısının baskın özellikleri net şekilde fark edilmektedir. Ayrıca yine S35 hariç, diğer örneklerin tümünün ESR sinyallerinde ana pik ile neredeyse aynı davranışı sergileyen ikinci bir pike rastlanmıştır. Bu pike benzer davranış sergileyen sinyallere, daha önce GaMnAs sistemlerinde ve ultra ince ferromanyetik filmlerde örneğin yüzeyi ve bulk kısmı arasında homojen anizotropi alanı sergilemeyen numunelerde karşılaşılmıştır [119], [120]. Bu sebepten dolayı ikinci sinyalin Mn_5Ge_3 yapısının büyüme doğrultusu yönünde ve tam da Curie sıcaklığından itibaren görünür olması, yüzey modu sinyali olduğunun bir diğer kanıtıdır. Ancak literatüre bakıldığında genellikle düşük sıcaklıklarda karşılaşılan bu sinyalin yüksek sıcaklıklardan itibaren var olması oldukça dikkat çekicidir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında ferromanyetik Mn_xGe_{1-x} ve Mn_5Ge_3 ince filmleri Si alttaş üzerine büyütülerek, spin elektronığının günümüz cihazlarına adapte edilebilmesi için geliştirilmeye çalışılan yapısal ve manyetik özellikleri detaylı şekilde incelenmiştir. Literatür taramasında, bilim adamlarının bu malzemeleri cihaz uygulamalarında etkin olarak kullanabilmesi için aşılması gereken engeller üzerinde durulmuştur. Sırası ile karşılaşılan problemlere çözüm önerileri sunulmuş ve bunların filmin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Öncelikli GeMn yapılarında ikincil faz oluşumunun önüne geçebilmek için numunelerin büyütme tekniğini ardışık katmanlı büyütme ile değiştirilmiştir. Örnekler 40 katmandan oluşan Mn/GeMn ince filmlerinin üst üste büyütülmesi şeklinde hazırlanmıştır. Bu sayede Mn atomları Ge katmanları arasına hapsedilerek, Ge matrisi içerisinde çözünmeye zorlanmış olmuştur. Deneysel sonuçlarda bu büyütme tekniğinin metalik Mn kümeciklerinin oluşumunu önemli ölçüde engellediğini ve filmin kristal kalitesini arttırdığını doğrulamıştır. İkinci olarak Ge katmanları arasına sıkıştırılan Mn atomlarının, difüzyon mesafesinin optimize edilmesini sağlamak amacı ile örnekler farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanmıştır. 100 °C, 130 °C’ de sistem içerisinde oluşan herhangi bir ikincil faza rastlanmamıştır. Ancak manyetik ölçümler sonucu iki geçiş sıcaklığı dedekte edilen bu örneklerde alttaş sıcaklığının 130 °C’ ye artması ile Curie sıcaklığının da 105 K’ den 135 K’ e yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu sonuç ise sıcaklığın etkisi ile Mn atomlarının birleşerek yoğun bulundukları bölgelerin boyutunda ve manyetik atom sayısında artış meydana getirdikleri anlamına gelmiştir. Ancak 130 °C’ de büyütülen numunede karşılaşılan bu olumlu değişimlerin, örnek büyütme sıcaklığı 150 °C’ ye çıkartıldığında devam etmediği ve Mn atomlarının difüzyonunun önüne geçilemeyerek Mn_5Ge_3 kristal fazının film içerisinde oluştuğu saptanmıştır. Üçüncü olarak ise filmlerin paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş sıcaklıklarının daha da arttırılabilmesi için, Mn/GeMn ardışık katmanlar halinde 130 °C’ de büyütme parametreleri optimize edilen numuneler 5×10^{-5} Torr N_2 kısmi basıncı altında Si(100) alttaş üzerine büyütülmüştür. Mn atomlarının en yakın komşularının *n*-tipi katkı olması durumunda, enerji bakımından Ge atomları ile yer değiştirme olasılığının daha yüksek olması ve Mn_{Ge} sayısı arttıkça $Mn_{0.04}Ge_{0.96}$ filminin Curie sıcaklığının da artmasının beklenmesi bu çalışmanın

gerçekleştirilmesindeki ana motivasyon kaynağı olmuştur. Çalışma sonucunda ise beklenildiği üzere nitrojenin sisteme dahil olması neticesinde filmin kristal kalitesinde ve Curie sıcaklığında artış XRD ve VSM tekniği ile net olarak gözlemlenmiştir. Nitrojen film içerisindeki aktif Mn atomu miktarını arttırarak Curie sıcaklığının 170 °C' ye yükseltmiştir. Ancak nitrojenin, aynı zamanda film içerisinde Mn difüzyonunu arttırarak metalik çökelti ve ikincil faz oluşumuna olanak sağladığı da ESR sonuçları ile anlaşılmıştır.

Yukarıda belirtildiği üzere tezin ilk kısmında GeMn seyreltilmiş manyetik yarıiletken yapılar üzerinde durulmuş ve homojonite, Curie sıcaklığı gibi kullanılabilir cihazların üretimi için engel oluşturan durumların iyileştirilmesi adına, filmin büyütme tekniği, sıcaklığı ve ortam basıncında gerçekleştirilen değişimler ile araştırmalara destek verilmiştir. Bu işlemlerin her bir basamağında istenilen özelliklere bir adım daha yaklaşılarak filmlerin hem manyetik hem de yapısal özellikleri geliştirilmiştir. Ancak çalışmalar sonucunda, % 4 Mn konsantrasyonuna sahip, Curie sıcaklığı 170 °C' ye çıkartılmış örnekler hazırlanmıştır. Bu sebepten dolayı tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların devamında, GeMn DMS sistemlerinde sıklıkla karşılaşılan, Curie sıcaklığı 300 K olan ve deneysel ve teorik çalışmalar sonucu yüksek spin enjeksiyon verimliliği ile umut vadeden Mn_5Ge_3 yapısı üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tezin başından beri özellikle üzerinde durulduğu gibi, şuan ki elektronik teknolojisine çok daha kolay adaptasyonunun sağlanabilmesi için, Mn_5Ge_3 yapısı literatürdeki çalışmaların aksine Ge/Si(111) alttaş üzerinde SPE yöntemi ile hazırlanmıştır. Böylece Ge ara katmanın kalınlığının ve yüzey morfolojisinin epitaksiyel Mn_5Ge_3 filminin oluşumuna ve manyetik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın neticesinde stresin etkisi ile nano noktalar şeklinde büyüyen düşük kalınlıktaki Ge ara katmanının, Mn atomlarının Si içerisine difüz etmesi ile, $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ üçlü fazının oluşumuna olanak sağladığı anlaşılmıştır. Ayrıca Ge katman kalınlığı ile birlikte kademeli olarak, film içerisinde öncelikle Curie sıcaklığı 250 K olan $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ fazının tek faz olarak oluştuğu, 70 nm' lik Ge kalınlığında $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ ve Mn_5Ge_3 fazının her ikisinin de yer aldığı, 140 nm'lik kalınlıkta ise Mn_5Ge_3 yapısının tek faz olarak sistem içerisinde oluştuğu gözlemlenmiştir. S70 ve S140' a ait Mn_5Ge_3 yapısının büyüme doğrultusu olan 'c' eksenine paralel alınan ESR spektrumlarında, filmlerin bulk ve ultra ince film kısmı arasında homojen dağılım göstermeyen anizotropi alanı yüzey moduna ait açısız olarak Mn_5Ge_3 ' e ait ana mod

ile aynı davranışı sergileyen ikincil bir sinyal dedekte edilmiştir. Ayrıca sonuçlar net bir biçimde, yüksek kalitede ve kusurlardan arındırılmış Mn_5Ge_3 yapısının aralarında % 8 örgü uyumsuzluğu bulunmasına rağmen Si(111) alttaş üzerine kritik Ge ara katman kalınlığından itibaren epitaksiyel olarak büyütülebileceğini göstermiştir. Ayrıca sonuçlar net bir biçimde, yüksek kalitede ve kusurlardan arındırılmış Mn_5Ge_3 yapısının aralarında % 8 örgü uyumsuzluğu bulunmasına rağmen Si(111) alttaş üzerine kritik Ge ara katman kalınlığından itibaren epitaksiyel olarak büyütülebileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak spintronik uygulamalar için Mn_5Ge_3 ' ün oldukça ümit vadeden ve gelecekte Si-tabanlı mikro elektronik teknolojisi ile birleştirilerek cihazlara kullanılabilecek manyetik ve yapısal özelliklere sahip bir faz olduğu anlaşılmıştır. Çalışmanın bundan sonraki adımında yapının Curie sıcaklığını arttırmak adına bir boyutlu (1D) ya da boyutsuz olarak nitelendirilen tek kristal Mn_5Ge_3 nano tel, nano çubuk, nano noktaların Si alttaş üzerine büyütülmesi faydalı olacaktır. Büyütülen nano yapıların elektronik ve morfolojik özellikler ile birlikte manyetik özelliklerinin de incelenmesi, bu alanda bulunan az sayıda makaleden dolayı, literatüre de oldukça etkili katkı sağlayacaktır. Ayrıca istenilen özelliklere ulaşıldığı takdirde litografi tekniği ile Si- tabanlı yeni nesil spin transistörler oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Gerstner E., (2008) "Milestones in Spin", Nature Physics, 38(857),1-16.
- [2] Friedrich B., Herschbach D., (2003) "Stern and Gerlach:how a bad cigar helped reorient atomic physics", Physics Today, 56(12), 53-59.
- [3] Moore G., (1965), "Cramming more components onto integrated circuits", Electronics, 38(8), 114-117.
- [4] Brock D., (2006), "Reflections on Moore's Law". D. Brock, Editor, "Understanding Moore's Law: Four Decades of Innovation". Snyder Creative Inc.
- [5] Web 1, (2006), <http://www.telegraph.co.uk/technology/2016/02/25/end-of-moores-law-whats-next-could-be-more-exciting/>, (Erişim Tarihi: 25/02/2016).
- [6] Zutic I., Fabian J., (1997), "Bipolar Spintronics".S. Maekawa, Editor, "Concepts in Spin Electronics", Oxford University Press.
- [7] Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A., Daughton J.M., von Molnar S., Roukes M.L., Chtchelkanova A.Y., Treger D.M., (2001), "Spintronics: A spin-based electronics vision for the future", Science, 294(5546), 1488-1495.
- [8] George J.M., Elsen M., Garcia V., Jaffres H., Mattana R., (2005), "Spintronic with semiconductors", Comptes Rendus Physique, 6(9), 966-976.
- [9] Cros V., Fert A., Seneor P., Petroff F., (2009), "The 2007 Nobel Prize in Physics: Albert Fert and Peter Grunberg.". B. Duplantier, J. Raimond, V. Rivasseau, Editors. "The Spin", Birkhauser Boston.
- [10] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Vandau F.N., Petroff F., Eitenne P., CreuzeG., Friederich A., Chazelas J., (1988), "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001) Cr Magnetic Superlattices", Physical Review Letters, 61(21), 2472-2475.
- [11] Binasch G., Grunberg P., Saurenbach F., Zinn W., (1989), "Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic-Structures With Antiferromagnetic Interlayer Exchange", Physical Review B, 39(7), 4828-4830.
- [12] Inomata K., (2001), "Present and future of magnetic RAM technology", IEICE Transactions on Electronics, E84C(6), 740-746.
- [13] Kasuya T., Yanase A., (1968), "Anomalous Transport Phenomena in Eu-Chalcogenide Alloys", Review of Modern Physics 40(4), 684-696.
- [14] Wojtowicz P., (1969), "Semiconducting ferromagnetic spinels", IEEE Transactions on Magnetics, 5(4), 840-848.

- [15] Gennadiy A.M., Ishibashi T., Nishi T., Hayata K., Hasegawa Y., Sato K., (2000), “Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ ”, Japanese Journal of Applied Physics, 39(10A), L949.
- [16] Furdyna J.K., (1988), “Diluted Magnetic Semiconductors”, Journal of Applied Physics, 64(4), R29-R64.
- [17] Dietl T., Ohno H., (2001), “Ferromagnetism in III–V and II–VI semiconductor structures”, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 9(1), 185-193.
- [18] Ferrand D., Wasiela A., Tatarenko S., Cibert J., Richter G., Grabs P., Schmidt G., Molenkamp L.W., Dietl T., (2001), “Applications of II-VI diluted magnetic semiconductors for magneto-electronics”, Solid State Communications, 119(4-5), 237-244.
- [19] Cisowski J., (1997), “Semimagnetic semiconductors based on II-V compounds” Physica Status Solidi B-Basic Research, 200(2), 311-350.
- [20] Yu R., Zhang W., Zhang H., Zhang S.-C., Dai X., Fang Z., (2010), “Quantized Anomalous Hall Effect in Magnetic Topological Insulators” Science, 329(5987), 61-64.
- [21] Tripathi G.S., (2003), “Some recent aspects of IV-VI based diluted magnetic semiconductors” Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science-Part A, 77A(2), 99-102.
- [22] Munekata H., Penney T., Chang L.L., (1992), “Diluted Magnetic III-V Semiconductors”, Surface Science 27(1-3), 342-348
- [23] Munekata H., Ohno H., Von Molnar S., Esaki L., (1989), “Diluted Magnetic III-V Semiconductors”, Physical Review Letters, 63(17), 1849-1852.
- [24] Ohno H., Munekata H., Penney T., Vonmolnar S., Chang L.L., (1992), “Magnetotransport Properties of P-Type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V Semiconductors”, Physical Review Letters, 68(17), 2664-2667.
- [25] Ohno H., Shen A., Matsukura F., Oiwa A., Endo A., Katsumoto S., Iye Y., (1996), “(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs”, Applied Physics Letters, 69(3), 363-365.
- [26] Wang K.Y., Campion R.P., Dietl T., Sawicki M., (2005), “Magnetism in (Ga,Mn)As Thin Films With T_c Up To 173K”, AIP Conference Proceedings, 772(1), 333-334.
- [27] Tanaka M., (2005), “Spintronics: recent progress and tomorrow's challenges”, Journal of Crystal Growth, 278(4), 25-37.

- [28] Munekata H., Ohno H., Ruf R.R., Gambino R.J., Chang L.L., (1991), “P-Type diluted magnetic III–V semiconductors”, *Journal of Crystal Growth*, 111(1), 1011-1015.
- [29] Yamada N., (1990), “Addendum to Atomic Magnetic Moment and Exchange Interaction between Mn Atoms in Intermetallic Compounds in Mn-Ge System” [*J. Phys. Soc. Jpn.* 59 (1990) 273] ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 59(11), 4199-4199.
- [30] Yamada N., Maeda K., Usami Y., Ohoyama T., (1986), “Magnetic Properties of Intermetallic Compound $Mn_{11}Ge_8$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 55(11), 3721-3724.
- [31] Wang K.L., Xiu F., Jacob A.P., (2011), “Spintronics of Nanostructured Manganese Germanium (MnGe) Dilute Magnetic Semiconductor”. Y. Shiraki, N. Usami, Editors, “Silicon-Germanium (SiGe) Nanostructures” Woodhead Publishing.
- [32] Li A.P., Shen J., Thompson J.R., Weitering H.H., (2005), “Ferromagnetic percolation in Mn_xGe_{1-x} dilute magnetic semiconductor”, *Applied Physics Letters*, 86(15), (152507-152510).
- [33] Li A.P., Wendelken J.F., Shen J., (2005), “Magnetism in Mn_xGe_{1-x} semiconductors mediated by impurity band carriers”, *Physical Review B*, 72(19), 195205-195213.
- [34] Datta S., Das B., (1990), “Electronic Analog of the Electrooptic Modulator”, *Applied Physics Letters*, 56(7), 665-667.
- [35] Dietl T., Haury A., Aubigne Y.M., (1997), “Free carrier-induced ferromagnetism in structures of diluted magnetic semiconductors”, *Physical Review B*, 55(6), R3347-R3350.
- [36] Haury A., Wasiela A., Arnoult A., Cibert J., Tatarenko S., Dietl T., Aubigne Y.M., (1997), “Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells”, *Physical Review Letters*, 79(3), 511-514.
- [37] Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., Ferrand D., (2000), “Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors”, *Science*, 287(5455), 1019-1022.
- [38] Ohno H., Chiba D., Matsukura F., Omiya T., Abe E., Dietl T., Ohno Y., Ohtani K., (2000), “Electric-field control of ferromagnetism”, *Nature*, 408(6815), 944-946.
- [39] Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., Ferrand D., (2000), “Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors”, *Science*, 287(5455), 1019-1022.

- [40] Park Y.D., Wilson A., Hanbicki A.T., Mattson J.E., Ambrose T., Spanos G., Jonker B.T., (2001), "Magnetoresistance of Mn:Ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix", *Applied Physics Letters*, 78(18), 2739-2741.
- [41] Park Y.D., Hanbicki A.T., Erwin S.C., Hellberg C.S., Sullivan J.M., Mattson J.E., Ambrose T.F., Wilson A., Spanos G., Jonker B.T., (2002), "A group-IV ferromagnetic semiconductor: $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ ", *Science*, 295(5555), 651-654.
- [42] Choi S., Hong S.C., Cho S., Kim Y., Ketterson J.B., Jung C.-U., Rhie K., Kim B.-J., Kim Y.C., (2003), "Ferromagnetic properties in Cr, Fe-doped Ge single crystals", *Journal of Applied Physics*, 93(10), 7670-7672
- [43] Tsui F., He L., Ma L., Tkachuk A., Chu Y., Nakajima K., Chikyow T., (2003), "Novel Germanium-Based Magnetic Semiconductors", *Physical Review Letters*, 91(17), 1772031-1772034.
- [44] Zaitsev R.O., (2003), "On the theory of ferromagnetism in transition metals with cubic symmetry", *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 96(2), 286-300.
- [45] Zhao Y.-J., Shishidou T., Freeman A., (2003), "Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-like Ferromagnetism in $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ ", *Physical Review Letters*, 90(4), 472041-472044.
- [46] Dietl T., "Spintronics and Magnetoelectronics". (2007), H. Kronmüller, S. Parkin, Editors, "Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials" John Wiley & Sons Inc.
- [47] Cullity B., Graham C., (2009), "Ferromagnetism". L. Hanzo, K. Moore, S. Welch, Editors, "Introduction to Magnetic Materials" John Wiley & Sons, Inc.
- [48] Davies P., (2009), "Transition Metal Doped ZnO". W. Chen, A. Buyanova, Editors, "Handbook of Spintronic Semiconductors", Pan Stanford Inc.
- [49] Chikazumi S., (1996), "Magnetic Behaviour and Structure of Materials". J. Birman, S. Edwards, R. Friend, Editors, "Physics of Ferromagnetism" Oxford Science Inc.
- [50] Ruderman M.A., Kittel C., (1954), "Indirect Exchange coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons", *Physical Review*, 96(1), 99-102.
- [51] Kasuya T., (1956), "A Theory of metallic ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model", *Progress of Theoretical Physics*, 16(1), 45-57.
- [52] Yosida K., (1957), "Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys", *Physical Review*, 106(5), 893-898.
- [53] Governale M., Zülicke U., (2012), "Spins Made to Order in Low Dimensions", *American Physical Society*, 5(34), 1-3.

- [54] Zener C., (1951), "Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", *Physical Review B*, 82(3), 403-405.
- [55] Anderson P.W., Hill M., (1955), "Considerations on Double Exchange", *Physical Review* 100(2), 675-682.
- [56] Sato K., Katayama H., (2000), "Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors", *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(6B), L555-L558
- [57] Blundell S., (2001), "Interactions". S. Blundell, Editor, "Magnetism in Condensed Matter. ", Oxford University Press Inc.
- [58] Kramers H.A., (1934), "Interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique", *Physica*, 1(1), 182-192.
- [59] Anderson P.W., (1950), "Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction", *Physical Review* 79(2), 350-356.
- [60] Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B., (2005), "Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides", *Natural Materials*, 4(2), 173-179.
- [61] Berciu M., Bhatt R., (2001), "Effects of Disorder on Ferromagnetism in Diluted Magnetic Semiconductors ", *Physical Review Letters*, 87(10), 1-4.
- [62] Kaminski A., Das Sarma S., (2002), "Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors", *Physical Review Letters*, 88(24), 5502-5504.
- [63] Stein D.L., Newman C.M., (2013), "Spin Glasses". J. Miller, M. Gell-Mann, Editors, "Spin Glasses and Complexity", Princeton University Press.
- [64] de Nobel J., du Chatenier F.J., (1959), "Specific heats of dilute alloys of manganese in silver and copper at low temperatures and in magnetic fields", *Physica*, 25(7), 969-979.
- [65] Zimmerman J.E., Hoare F.E., (1960), "Low-temperature specific heat of dilute Cu-Mn alloys", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 17(1), 52-56.
- [66] Canella V., Mydosh J.A., (1972), "Magnetic ORdering in Gold-Iron Alloys"", *Physical Review B*, 6(11), 4220-4237.
- [67] Dietl T., Ohno H., (2014), "Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures", *Reviews of Modern Physics*, 86(1), 187-221.
- [68] Jarger C., Bihler C., Vallaitis T., (2006), "Spin-glass-like Behavior of Ge:Mn", *Physical Review B*, 74(4), 045330-10.
- [69] Wolf S.A., (2001), "A spin-based electronics vision for future. ", *Science*, 294(5555), 651-654.

- [70] Cho S., Choi S., Hong S., Kim Y., Ketterson J., Kim B.-J., Kim Y., Jung J.-H., (2002), “Ferromagnetism in Mn-doped Ge”, *Physical Review B*, 66(3), 033303
- [71] Kang J.S., Kim G., Wi S.C., Lee S.S., Choi S., Cho S., Han S.W., Kim K.H., Song H.J., Shin H.J., (2005), “Spatial chemical inhomogeneity and local electronic structure of Mn-doped Ge ferromagnetic semiconductors”, *Physical Review Letters*, 94(14), 147202-147206.
- [72] Biegger E., Staheli L., Fonin M., Rudiger U., Dedkov Y.S., (2007), “Intrinsic ferromagnetism versus phase segregation in Mn-doped Ge”, *Journal of Applied Physics*, 101(10), 103912-103915.
- [73] A. Stroppa S.P., A. Continenza, A. J. Freeman, , (2003), “Electronic structure and ferromagnetism of Mn-doped group-IV semiconductors”, *Physical Review B*, 68(15),155203.
- [74] Silvia P., Marjana L., (2008), “Ab-initio study of exchange constants and electronic structure in diluted magnetic group-IV semiconductors”, *New Journal of Physics*, 10(5), 055017.
- [75] Yuldashev S.U., Shon Y., Kwon Y.H., Fu D.J., Kim D.Y., Kim H.J., Kang T.W., Fan X., (2001), “Enhanced positive magnetoresistance effect in GaAs with nanoscale magnetic clusters”, *Journal of Applied Physics*, 90(6), 3004-3006.
- [76] Shklovskii B.I., Efros A.L., (1984), “Percolation Theory”. M. Cardona, P. Fulde, H. Queisser, Editors, “Electronics Properties of Doped Semiconductors”, Springer-Verlag Inc.
- [77] Wang H.-Y., Qian M.C., (2006), “Electronic and magnetic properties of Mn/Ge digital ferromagnetic heterostructures: An ab initio investigation”, *Journal of Applied Physics*, 99(8), 08D705.
- [78] Poli N., Urech M., Korenivski V., Haviland D.B., (2006), “Spin-flip scattering at Al surfaces”, *Journal of Applied Physics*, 99(8), 08H701.
- [79] Lou X., Adelmann C., Crooker S.A., Garlid E.S., Zhang J., Reddy K.S.M., Flexner S.D., Palmstrom C.J., Crowell P.A., (2007), “Electrical detection of spin transport in lateral ferromagnet-semiconductor devices”, *Nature Physics*, 3(3), 197-202.
- [80] Xiu F., (2012), “Magnetic Mn-Doped Ge Nanostructures”, *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012(19), 1-25.
- [81] Sze S.M., Ng K.K., (2007), “Physics and Properties of Semiconductors”. S. M. Size, C. Y. Chang, Editors, “Physics of Semiconductor Devices”, John Wiley& Sons Inc.
- [82] Tomasz D., (2007), “Origin of ferromagnetic response in diluted magnetic semiconductors and oxides”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(16), 165204.

- [83] Zou J., Wang Y., Zhao Z.M., Han X.H., Zhou X.Y., Wang K.L., (2008), “Mn behavior in $\text{Ge}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}$ magnetic thin films grown on Si”, *Journal of Applied Physics*, 103(6), 066104.
- [84] Zeng C., Zhang Z., van Benthem K., Chisholm M., Weitering H., (2008), “Optimal Doping Control of Magnetic Semiconductors via Subsurfactant Epitaxy”, *Physical Review Letters*, 100(6), 066101.
- [85] Kazakova O., Morgunov R., Kulkarni J., Holmes J., Ottaviano L., (2008), “Effect of magnetic defects and dimensionality on the spin dynamics of GeMn systems: Electron spin resonance measurements”, *Physical Review B*, 77(23), 5317.
- [86] Margunov R., Farle M., Passacantando M., Kazakova O., Ottaviano L., (2008), “Electron Spin Resonance and Microwave Magnetoresistance in Ge:Mn Thin Film”, *Physical Review B*, 78(4), 045206.
- [87] Wang Y., Zou J., Zhao Z., Han X., Zhou X., Wang K.L., (2008), “Mn behavior in $\text{Ge}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}$ magnetic thin films grown on Si”, *Journal of Applied Physics*, 103(6), 066104
- [88] Wang Y., Xiu F., Zou J., Wang K.L., Jacob A.P., (2010), “Tadpole shaped $\text{Ge}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}$ magnetic semiconductors grown on Si”, *Applied Physics Letters*, 96(5), 051905.
- [89] Xiu F., Wang Y., Wong K., Zhou Y., Kou X., Zou J., Wang K.L., (2010), “MnGe magnetic nanocolumns and nanowells”, *Nanotechnology*, 21(25), 255602
- [90] Jain A., Jamet M., Barski A., Devillers T., Yu I.S., Porret C., Gambarelli S., Maurel V., Desfonds G., Jacquot J.F., (2011), “Magnetic anisotropy of (Ge,Mn) nanostructures”, *Journal of Physics: Conference Series*, 292(1), 012011
- [91] Wang Y., Xiu F., Wang Y., Xu H., Li D., Kou X., Wang K.L., Jacob A.P., Zou J., (2010), “Effect of Mn concentration and growth temperature on nanostructures and magnetic properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ grown on Si”, *Journal of Crystal Growth*, 312(20), 3034-3039.
- [92] Yin W.J., He L., Dolph M.C., Lu J.W., Hull R., Wolf S.A., (2010), “Modulation of the magnetism in ion implanted $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ thin films by rapid thermal anneal”, *Journal of Applied Physics*, 108(9), 093919.
- [93] Ottaviano L., Continenza A., Gunnella R., Kazakova O., (2011), “Room temperature ferromagnetism in Mn-implanted amorphous Ge”, *Physical Review B*, 83(13), 4426.
- [94] Gao W., Wang L., Hou D., Hu Y., Zhang Q., Ma L., Zhen C., (2011), “The effect of Co ion implantation on $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ films”, *Applied Surface Science*, 257(21), 8871-8875
- [95] Guchhait S., Jamil M., Ohldag H., Mehta A., Arenholz E., Lian G., LiFatou A., Ferrer D.A., Markert J.T., Colombo L., Banerjee S.K., (2011), “Ferromagnetism

in Mn-implanted epitaxially grown Ge on Si(100)", Physical Review B, 84(2), 024432.

- [96] Le T.G., Nam D.N.H., Dau M.T., Luong T.K.P., Khiem N.V., Thanh V.L., Michez L., and Derrien J., (2011), "The effects of Mn concentration on structural and magnetic properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ diluted magnetic semiconductors", Journal of Physics: Conference Series, 292(1), 012012.
- [97] Ma X., Lou C., (2012), "The ferromagnetic properties of Ge magnetic quantum dots doped with Mn", Applied Surface Science, 258(7), 2906-2909.
- [98] Kassim J., Nolph C., Jamet M., Reinke P., Floro J., (2012), "Mn solid solutions in self-assembled Ge/Si (001) quantum dot heterostructures", Applied Physics Letters, 101(24), 242407.
- [99] Özer M.M., Thompson J.R., Weiering H.H., (2012), "Growth and magnetic properties of Mn-doped germanium near the kinetic solubility limit", Physical Review B, 85(12), 12508.
- [100] Feigelson S., (2014), "Crystal Growth through the Ages". T. Nishinaga, Editor, "Handbook of Crystal Growth", Elsevier.
- [101] Mayer J., Nicolet M., (1977), "Metal-Semiconductor Ohmic Contact Forming Process", U. S. Patent 4012235.
- [102] Matsui T., Fukushima T., Shigematsu M., Mabuchi H., Morii K., (1996), "Formation of the (001) textured Mn_5Ge_3 phase by solid state reaction of thin multilayered films", Journal of Alloys and Compounds, 236(2), 111-116
- [103] Miyoshi T., Matsui T., Tsuda H., Mabuchi H., Morii K., (1999), "Magnetic and electric properties of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$ nanostructured films", Journal of Applied Physics, 85(8), 5372-5374.
- [104] Gajdzik M., Surgers C., Kelemen M.T., Von Lohneysen H., (2000), "Strongly enhanced Curie temperature in carbon-doped Mn_5Ge_3 films", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 221(3), 248-254.
- [105] Barmin S.M., Sevastyanov A.A., (1991), "Magnetostriiction of Mn_5Ge_3 ", Fizika Tverdogo Tela, 33(10), 3104-3106.
- [106] Guk V.G., Papushina T.I., (1998), " Mn_5Ge_3 -based solid solutions and growth of Mn_5Ge_3 crystals", Inorganic Materials, 34(1), 36-37.
- [107] Zeng C.G., Erwin S.C., Feldman L.C., Li A.P., Jin R., Song Y., Thompson J.R., Weiering H.H., (2003), "Epitaxial ferromagnetic Mn_5Ge_3 on Ge(111) ", Applied Physics Letters, 83(24), 5002-5004.
- [108] Siberchicot B., Henrion R., Tobola J., (1997), "Theoretical study of substitution of Si for Ge in Mn_5Ge_3 ", Acta Physica Polonica A, 91(2), 467-470.

- [109] Picozzi S., Continenza A., Freeman A.J., (2004), “First-principles characterization of ferromagnetic Mn_5Ge_3 for spintronic applications”, *Physical Review B*, 70(23), 235205.
- [110] Hirai C., Sato H., Kimura A., Yaji K., Iori K., Taniguchi M., Hiraoka K., Muro T., Tanaka A., (2004), “Mn 2p-3d soft X-ray magnetic circular dichroism study of Mn_5Ge_3 ”, *Physica B-Condensed Matter*, 351(4), 341-343.
- [111] Panguluri R.P., Zeng C.G., Weitering H.H., Sullivan J.M., Erwin S.C., Nadgorny B., (2005), “Spin polarization and electronic structure of ferromagnetic Mn_5Ge_3 epilayers”, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 242(8), R67-R69.
- [112] Morresi L., Ayoub J.P., Pinto N., Ficcadenti M., Murri R., Ronda A., Berbezier I., (2006), “Formation of Mn_5Ge_3 nanoclusters in highly diluted $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9(5), 836-840.
- [113] Chen L.J., Wang D.Y., Zhan Q.F., He W., Li Q.A., Cheng Z.H., (2008), “Growth of Mn_5Ge_3 ultrathin film on Ge(111)”, *Chinese Physics B*, 17(10), 3902-3906.
- [114] De Padova P., Mariot J.M., Favre L., Berbezier I., Olivieri B., Perfetti P., Quaresima C., Ottaviani C., Taleb-Ibrahimi A., Le Fevre P., Bertran F., Heckmann O., (2011), “ Mn_5Ge_3 films grown on Ge(111)-c(2x8)”, *Surface Science*, 605(6), 638-643.
- [115] Spiesser A., Olive-Mendez S.F., Dau M.T., Michez L.A., Watanabe A., Le Thanh V., Glachant A., Derrien J., Barski A., Jamet M., (2010), “Effect of thickness on structural and magnetic properties of Mn_5Ge_3 films grown on Ge(111) by solid phase epitaxy”, *Thin Solid Films*, 518(6), S113-S117.
- [116] Michez L.A., Spiesser A., Petit M., Bertaina S., Jacquot J.F., Dufeu D., Coudreau C., Jamet M., Le Thanh V., (2015), “Magnetic reversal in Mn_5Ge_3 thin films: an extensive study”, *Journal of Physics: Condens Matter*, 27(26), 266001.
- [117] Liu X.B., Altounian Z., (2006), “Magnetocaloric effect in $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x$ pseudobinary compounds”, *Journal of Applied Physics*, 99(8), 08Q101.
- [118] De Padova P., Olivieri B., Mariot J.M., Favre L., Berbezier I., Quaresima C., Paci B., Generosi A., Albertini V.R., Cricenti A., Ottaviani C., Luce M., Testa A.M., (2012), “Ferromagnetic Mn-doped $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ nanodots self-assembled on Si(100)”, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 24(14), 142203.
- [119] Yalcin O., Unluer S., Kazan S., Ozdemir M., Oner Y., (2015), “Temperature evolution of magnetic properties for $(\text{Cu/Co})_{(60)}/\text{Fe}$ multilayer”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 373(2015), 144-150.

- [120] Khazen K., von Bardeleben H.J., Cantin J.L., Thevenard L., Largeau L., Mauguin O., and Lemaitre A., (2007), "Dependence of magnetic anisotropies and critical temperatures on the hole concentration in ferromagnetic GaMnAs thin films", *Ieee Transactions on Magnetics*, 43(6), 3028-3030.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu TOYDEMİR 1985 yılında İstanbul'un Göztepe ilçesinde doğdu. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün son senesinde Erasmus programı kapsamında Almanya' da bulunan Duisburg-Essen Üniversitesine giderek 2010 yılında Lisans eğitimini başarı ile tamamladı. Aynı yıl içerisinde Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi (GYTE) Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2011 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı ve Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Doktora süresince 'Ge- Bazlı Seyretilik Manyetik Yarıiletkenlerin İncelenmesi' başlıklı, 7. Çerçeve Marie Curie AB Projesinde araştırmacı olarak görev aldı. Proje kapsamında yurtiçi ve yurtdışında birçok konferansa katılıp, Peter Grünberg Enstitüsü ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarında misafir araştırmacı olarak bulundu.