T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANGAN KATKILI ÇİNKO OKSİT İNCE FİLMLERİN MANYETİK, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

HASAN TÜRKAN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANGAN KATKILI ÇİNKO OKSİT İNCE FİLMLERİN MANYETİK, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

HASAN TÜRKAN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE

GEBZE
2021

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MAGNETIC, OPTIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF MANGANESE DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS

HASAN TÜRKAN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. FAİK MİKAİLZADE

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/01/2021 tarih ve 2021/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/01/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hasan TÜRKAN'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

ÜYE : Prof. Dr. Savaş BERBER

ÜYE : Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

ÜYE : Prof. Dr. Mir Hasan SEYİTSOY

ÜYE : Prof. Dr. Koray KÖKSAL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
…..…/…..…/..…… tarih ve ……/…….. sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında Mangan (Mn) katkılı Çinko Oksit ($Zn_{1-x}Mn_xO$, x=0,01 ile x=0,1 arasında değişen oranlarda) ince filmler farklı kristalit yapılarda (nano küre, nano rod) ve farklı alttaşlar (cam ve silikon alttaş) üzerinde büyütülerek malzemelerin yapısal, manyetik, optik ve elektriksel özellikleri ve kendi sınıfında Mn katkılamanın etkileri incelenmiştir. Yapısal incelemeler X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDS) kullanılarak, mıknatıslanma ve manyetik rezonans ölçümleri sırasıyla Titreşimli Örnek Spektroskopisi (VSM) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Optik soğurma ölçümleri monokramatör kullanılarak elde edilmiştir.

Yapısal incelemeler sonucunda Mn katkılamanın oranlarına göre yapısal değişimler gözlenmiştir. Mn katkılama ile kristalit boyutlarının değişimleri ile birlikte bazı katkılama oranlarında kristalit oluşumunun bastırılması gibi olaylar ortaya çıkmıştır. Mıknatıslanma ölçümlerinde, cam üzerine büyütülen malzemelerde Mn katkısının mıknatıslanmaya manyetik faz bakımından etki etmediği sadece mıknatıslanmanın genliğini değiştirdiği görülmüştür. Cam üzerine büyütülen numuneler paramanyetik durumda bulunmaktadır. Silikon alttaş üzerine büyütülen numunelerde Mn katkılama ile ferromanyetik durum ortaya çıktığı ve katkılama miktarının %10 yani maksimum olduğu durumda üretilen manyetik enerjinin (histerezis bölgesi) maksimuma ulaştığı görülmüştür. Bu numunelerin Ferromanyetik-Paramanyetik faz geçiş sıcaklıkları 50-100 K arasındadır ve oda sıcaklığında paramanyetik düzen sergilemektedirler. Optik soğurma-geçiş incelemeleri cam üstüne büyütülen numuneler için yapılmış ve yarıiletken olan bu malzemelerin band enerji aralıklarının katkılama ile düştüğünü ortaya çıkmıştır. Yine cam numuneler için EPR rezonans çizgilerinin açıya bağlılığı düzlem dışı geometride incelenmiştir. Bütün numuneler toz numune gibi davrandığı ve elde edilen pikleri izotropik Mn pikleri olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler, Sol-Jel, Manyetizma, Manyetik Rezonans, Optik Absorbsiyon.

SUMMARY

In the thesis study, Manganese (Mn) doped Zinc Oxide ($Zn_{1-x}Mn_xO$, x=0,01 to x=0,1) thin films deposited using different crystallite structures (nanorod, nanosphere) and different substrates (glass and silicon wafer), and investigated structural, magnetic, optical and electrical properties and effects of doping in its class. Structural analyses made using X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), magnetization and magnetic resonance analyses made using Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR). Optical absorption measurements obtained using monochromator.

Structural investigations showed structural changes according to the rates of Mn doping. With Mn-doping, a phenomena such as variations in crystallite sizes and suppression of formation at some doping rates have been observed. In the magnetization measurements, it was observed that the Mn contribution did not affect the magnetization in terms of the magnetic state in materials deposited on glass, but only changed the amplitude of the magnetization. Samples grown on glass are in a paramagnetic state. It has been observed that in the samples grown on silicon substrate, a ferromagnetic state appears with Mn doping and the magnetic energy (hysteresis region) produced reaches its maximum value when the doping amount is 10 %, i.e. maximum. The Ferromagnetic-Paramagnetic phase change temperatures of these samples are between 50-100 K and exhibit a paramagnetic pattern at room temperature. Optical absorption-transition studies were carried out for glass materials and it was revealed that the band energy ranges of these semiconductor materials decreased with doping. Once again for glass samples, the angle dependence of the EPR resonance lines was investigated in out-of-plane geometry. All samples were found to behave like powder samples and the peaks obtained were isotropic Mn peaks.

Key Words: Diluted Magnetic Semiconductors, Sol-Gel, Magnetism, Magnetic Resonance, Optical Absorption.

TEŞEKKÜR

Başta, doktora eğitimim boyunca desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve tecrübesi ile her daim çalışmalarıma ışık tutan, her türlü çalışma olanağını sağlayan, her daim güler yüzlü ve pozitif yaklaşımlar sergilemesi ile motivasyonumu yüksek tutan değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Faik Mikailzade'ye en içten duygularımla teşekkür ederim.

Bütün çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, laboratuvar ortamında deneysel desteğini sunan değerli arkadaşım Dr. Fatih Önal'a teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmamda incelenen örneklerin sentezlenmesindeki yardımları için değerli hocam Prof. Dr. Muharram Zarbali'a teşekkür ederim.

Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümündeki Prof. Dr. Savaş Berber'e ve tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Son olarak, tüm hayatım boyunca desteklerini ve inançlarını her daim hissettiren, eğitimim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan değerli eşim Elif Türkan'a ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Mıknatıslanma ve Manyetik Moment	4
2.2. Diyamanyetizma ve Paramanyetizma	6
2.3. Ferromanyetizma	11
2.4. Süperparamanyetizma ve “Spin-Glass” Düzenleri	17
2.5. Manyetik Yarıiletkenler	18
2.5.1. Yarıiletkenlerde Band Aralığı ve Optik Soğurma	19
2.6. ZnO Kristal Yapısı	20
2.7. ZnO’nun Manyetik Özellikleri	22
2.7.1. Direkt ve Süper Değiş-Tokuş Etkileşimleri	23
2.7.2. Yük Taşıyıcı Aracılığı ile Değiş-Tokuş	25
2.7.3. Bağlı Manyetik Polaronlar	27
2.8. ZnO’nun Elektronik ve Optik Özellikleri	28
3. DENEYSEL TEKNİKLER	30
3.1. Malzeme Üretim Teknikleri	30
3.1.1. Cam Alttaş Üzerine Numunelerin Büyütülmesi	30
3.1.2. Si Alttaş Üzerine Numunelerin Büyütülmesi	31
3.2. X-Işını Kırınımı Spektroskopisi	31
3.3. Yüzey Görüntüleme Teknikleri	34
3.4. Mıknatıslanma Ölçüm Teknikleri	39
3.4.1. Elektron Paramanyetik Rezonans	39

3.4.2. Statik Mıknatıslanma Ölçüm Teknikleri 42
3.5. Optik Soğurma Ölçüm Teknikleri 44
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 48
4.1. Cam Alttaş Üzerine Büyütülen $Zn_{1-x}Mn_xO_3$ İnce Filmlerin Yapısal, Optik, Elektriksel ve Manyetik Özellikleri 48
4.1.1. Yapısal Özellikler 48
4.1.2. Optik Özellikler 52
4.1.3. Elektriksel Özellikler 53
4.1.4. Manyetik Özellikler 54
4.2. Si Alttaş Üzerine Büyütülen $Zn_{1-x}Mn_xO$ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Manyetik Özellikleri 58
4.2.1. Yapısal Özellikler 58
4.2.2. Elektriksel İncelemeler 66
4.2.3. Mıknatıslanma İncelemeleri 66
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 73

KAYNAKLAR 75
ÖZGEÇMİŞ 82
EKLER 83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
Oe	:	Oersted
K	:	Kelvin
T_{irr}	:	Tersinmezlik Sıcaklığı
T_{max}	:	Lokal Maksimum Sıcaklık
$\vec{M}$	:	Hacim başına manyetik moment
$d\vec{m}$	:	Temel manyetik moment
dV	:	Hacim elementi
μ	:	Manyetik moment
i	:	Halka akımı
A	:	Yüzey alanı
d	:	Mesafe
Z	:	Elektron sayısı
m	:	Kütle
B	:	Manyetik akı yoğunluğu
χ	:	Manyetik duygunluk
E_f	:	Fermi enerjisi
N	:	Birim hacim başına düşen atom sayısı
H	:	Manyetik alan
B_j	:	Brillouin fonksiyonu
J	:	Toplam manyetik moment
C	:	Curie sabiti
J_{ex}	:	Değiş-tokuş integrali
S_i	:	Elektron spin açısal momentumları
Ms	:	Doyum mıknatıslanması
T	:	Sıcaklık
U_H	:	Hubbard enerjisi
J_H	:	Hund etkileşim enerjisi
J_R	:	Elektron yoğunluğu

$\hbar$	:	İndirgenmiş Plank sabiti
m^*	:	Etkin kütle
k_f	:	Fermi dalga vektörü
λ	:	Dalga boyu
E_{zeeman}	:	Zeeman Enerjisi
m_s	:	Spin kuantum sayısı
μ_B	:	Borh Mayneton
g_e	:	Elektronun g-faktörü
h	:	Plank sabiti
ν	:	Dalga frekansı
T	:	Tesla
ε	:	Elektromotor kuvveti
N_s	:	Sarım sayısı
ϕ	:	Manyetik akı
μ_0	:	Vakumun manyetik geçirgenliği
M	:	Mıknatıslanma
A	:	Angström
D	:	Ortalama kristalit büyüklüğü
c	:	Örgü sabiti
δ	:	Dislokasyon yoğunluğu
ε	:	Mikro gerilme
α	:	Optik soğurma katsayısı
E_g	:	Band enerji aralığı
BMP	:	Bağlı Manyetik Polaron
DMS	:	Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletken
EDS	:	Enerji dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
EDXA	:	Enerji dağıtıcı X Işını Analizi
EDXMA	:	Enerji dağıtıcı X Işını Mikro Analizi
EPR	:	Elektron Paramanyetik Rezonans
ESR	:	Elektron Spin Rezonans
FC	:	Alanlı Soğutma
FWHM	:	Maksimum Yarı Tam Genişlik
NIR	:	İnfrared Spektroskopisi

NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
PPMS	:	Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi
RKKY	:	Rudermann–Kittel–Kasuya–Yosida
RMS	:	Karekök Yüzey Pürüzlülüğü
SDD	:	Silikon sapma detektörleri
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SSD	:	Silikon Sapma Detektörü
STEM	:	Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV	:	Ultraviyole
VSM	:	Titreşimli Örnek Manyetometresi
ZFC	:	Sıfır Alanlı Soputma
ZnMnO	:	Mangan Katkılı Çinko Oksit
ZnO	:	Çinko Oksit
X-RAY	:	X Işını
XRD	:	X Işını Spektroskopisi
XRF	:	X Işını Floresan Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Manyetizmanın hiyerarşik yapısı.	5
2.2:	Akım halkasının manyetik momentinin şematik gösterimi.	5
2.3:	Paramanyetik malzemeler için a) M-H, b) Duygunluk-Sıcaklık grafikleri.	10
2.4:	Langevin (serbest spin), Van Vleck ve pauli paramanyetizmaları ile diyamanyetizmanın sıcaklık-manyetik duygunluk eğrileri.	11
2.5:	Ferromanyetik Histerezis Eğrisi.	14
2.6	Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanma ve duygunluk eğrileri.	15
2.7.:	Manyetik domenlerin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.	16
2.8:	Fotonların malzemelerle olası etkileşimleri.	19
2.9:	Yarıiletken band yapısı.	20
2.10:	Çinko blend (a) ve vürtzit kristal (b) yapıları.	20
2.11:	ZnO vürtzit yapısı.	21
2.12	ZnO'ya Mn katkılandıktan sonra oluşan MnO6 (a), MnO4 (b) yapıları.	21
2.13:	Goodenough-Kanamori-Anderson kurallarının şematik gösterimi.	24
2.14:	RKKY etkileşim enerjisinin salınımlı kısmı	26
2.15:	Çift değiş-tokuş etkileşiminin şematik gösterimi	27
2.16:	Manyetik safsızlıkla katkılanmış, oksijen eksikliği olan bir yarı iletkenin şematik faz diyagramı.	28
3.1:	Bragg kırınımın şematik gösterimi.	32
3.2:	Tipik bir X-Işını spektrometresinin şematik görünümü.	32
3.3:	XRD sistemi.	33
3.4:	İkincil elektronlar (PE), geri saçılan elektronlar (BSE) ve karakteristik X-ışınlarının yayılma prensipleri.	35
3.5:	SEM cihazının şematik gösterimi.	36
3.6:	EDS çalışma prensibi.	38
3.7:	SEM sistemi.	38
3.8:	Zeeman yarılması.	40
3.9:	Örnek EPR spektrumu.	41
3.10:	EPR Sistemi.	41

3.11:	VSM sistemi.	43
3.12:	VSM şematik gösterimi.	44
3.13:	Optik özellikler ölçüm sistemi.	47
4.1:	Cam üstüne büyütülen Mn katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları. a) nanorod, b) nanoküre.	48
4.2:	$Zn_{1-x}Mn_xO$ nanorod ince filmlerin yüzey SEM görüntüleri. a) %0 Mn, b) %1 Mn, c) %2 Mn, d) %5 Mn, e) %10 Mn.	51
4.3:	Cam üstüne büyütülen Mn katkılı ZnO ince filmlerin SEM yüzey görüntüleri: a) %5 Mn, b) %10 Mn.	52
4.4:	Gelen fotonun enerjisine karşı $[(\alpha h\nu)]^2$ bağlılığını ifade eden Tauc eğrileri.	52
4.5:	Cam üstüne büyütülen nano-rod yapıdaki ince filmlerin sıcaklığa bağlı yüzey iletkenlikleri: (a) %5 Mn, (b) %10 Mn.	54
4.6:	10 K sıcaklıkta elde edilmiş $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanorod ince filmlerin MH karakteristikleri.	54
4.7:	Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş %5 Mn katkılı ZnMnO nanorod ince filmlerin MH karakteristikleri	55
4.8:	$Zn_{1-x}Mn_xO$ nanorod ince filmlerin, (a) FC ve (b) ZFC sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri.	56
4.9:	Zn_{1-x}MnxO nanorod ince filmlerin oda sıcaklığında EPR spektrumları.	57
4.10:	Mn katkılı ZnO granüler ince filmlerin XRD spektrumları (a), 1% (b), 2% (c), 3% (d), 5% (e), 10% (f).	58
4.11:	Mn katkılı ZnO granüler ince filmlerin SEM görüntüleri; (a), 1% (b), 2% (c), 3% (d), 5% (e), 10% (f).	59
4.12:	Katkısız ZnO EDS spektrumu.	60
4.13:	%1 Mn katkılı ZnO ince filmlerin EDS spektrumu.	61
4.14:	%2 Mn katkılı ZnO ince filmlerin EDS spektrumu	62
4.15:	%3 Mn katkılı ZnO ince filmlerin EDS spektrumu	63
4.16:	%5 Mn katkılı ZnO'nun EDS spektrumu.	64
4.17:	%10 Mn katkılı ZnO'nun EDS spektrumu.	65
4.18:	Si alttaş üstüne büyütülen granüler yapıdaki ince filmlerin sıcaklığa bağlı yüzey iletkenlikleri: (a) %5 Mn, (b) %10 Mn.	66

4.19: $Zn_{1-x}Mn_xO$ granüler ince filmlerin harici manyetik alana karşı manyetik moment eğrileri. a) x=0.01, b) x=0.02, c) x=0.05, d) x=0.1. 67

4.20: $Zn_{1-x}Mn_xO$ granüler ince filmlerin harici manyetik alana karşı manyetik moment eğrileri, a) x=0.05, b) x=0.1. 68

4.21: Tavlanan %5 ve %10 Mn katkılı ZnMnO numunelerinin histerezis eğrilerinin karşılaştırılması. 69

4.22: Tavlanan %5 ve %10 Mn katkılı ZnMnO numunelerinin ZFC ve FC eğrileri. (sol %5, sağ %10). 70

4.23: Mıknatıslanma eğrilerinin Langevin düzeltmeleri: (a) %5 Mn, (b) %10 Mn. 72

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
4.1:	Mn katkılı ZnO nano-rod filmlerin XRD datasından elde edilen yapısal parametreler.	49
4.2:	Mn katkılı ZnO nano-küre filmlerin XRD datasından elde edilen yapısal parametreler.	50
4.3:	Katkısız ZnO örneğinin yapısal değerleri.	60
4.4:	%1 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.	61
4.5:	%2 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.	62
4.6:	%3 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.	63
4.7:	%5 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.	64
4.8:	%10 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.	65

1. GİRİŞ

"Spintronik" olarak bilinen ve yeni ortaya çıkan araştırma alanı, elektron yüklerine ek olarak, spinini kullanarak günümüz elektronik cihazların özelliklerini ve uygulamalarını genişletmeyi amaçlamaktadır [1], [3]. Özellikle, elektronların spin hareketinin, yük akışı gibi, bilgiyi iletmek için kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu tür spin-polarize elektronik cihazlar çok daha küçük üretilebilir, daha az enerji tüketebilir ve yalnızca elektron yüküne dayanan günümüzün sistemlerinden, karmaşık hesaplamalar ve bilgi işleme hızı açısından, daha etkili olabilir [1]. Potansiyel faydasına ek olarak, spin aracılığı ile bilgi tanışmasına yönelik çalışmalar yeni ve etkileyici bir fizik alanı ortaya çıkarmaktadır [1]. Dev manyeto direnç etkisinden yararlanan manyetik veri depolama teknolojisi için okuma kafaları gibi mevcut manyetik cihazlar, büyük ölçüde ferromanyetik metaller ile üretilmektedir. Sinyal yükseltilmesine izin verecek ve standart yarı iletken büyütme teknikleriyle uyumlu olacak manyetik yarı iletkenlerin geliştirilmesi yeni olasılıklar açacaktır. Aslında manyetizma ve yarı iletken özelliklerin, Europiyum kalkojenitler [4], ve ferrimanyetik veya ferromanyetik yarıiletken spineller [5], [6] gibi bazı malzemelerde bir arada bulundu bilinmektedir. Genellikle bu tür manyetik yarı iletkenlerin büyütülmesi zordur, Si veya GaAs gibi yaygın yarı iletken malzemelerle uyumsuzdur ve düşük Curie değerine sahiptir (genellikle 100K'den düşük). Alternatif olarak, manyetik olmayan yarı iletkenlerin (III-V grubu (GaAs ve InAs) [7]-[10], II-VI (CdTe) [11], grup IV (Ge ve Si) [12]) geçiş metal elementleri ile (Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu) katkılanmasıyla elde edilen seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler (DMS) umut vadetmektedir. Ancak DMS'lerin düşük Curie sıcaklıkları teknolojik uygulamalar açısından bu malzemeleri sınırlandırmaktadır [13], [14]. Bunların arasında, CdTe veya ZnSe gibi II–VI yarı iletkenlerine dayalı DMS, büyük miktarlarda manyetik katkı maddelerini barındırabilir. Ancak, II–VI grubu yarı iletkenlerinde Mn spinleri arasındaki antiferromanyetik değiş-tokuş etkileşimi baskın gelmekte [15], ferromanyetik etkileşimlerde bulunan p veya n tip taşıyıcıların sistemde olmasını zorlaşmaktadır [16], [17]. Ayrıca bu malzemelerin Curie sıcaklıkları 4 K ve daha düşük değerlerde olduğundan teknolojik uygulamalar için kullanılmaları mümkün değildir.

Son yıllarda birkaç oksit bazlı DMS'nin oda sıcaklığında ferromanyetik olduğu bildirilmiştir. Özellikle Matsumoto ve arkadaşları tarafından ilk kez ferromanyetik olduğu bildirilen Co katkılı TiO_2 yapısı çok ilgi görmüştür [18]. Sonraki deneysel çalışmalarda, 650 K'ye kadar Curie sıcaklık değerlerine rastlansa da, bu malzemelerde hazırlık koşullarına ve Co'nun dağılımına ve konsantrasyonuna bağlı olarak çok çeşitli Curie sıcaklığı ve mıknatıslanma durumları literatürde görülmektedir. Bu yapılarda ferromanyetik düzenin kökeni konusunda henüz bir fikir birliğine varılamamıştır ve bazı durumlarda muhtemelen Co kümelerinin varlığından kaynaklanır ($T_C \approx 1180$ K) [19]. ZnO bazlı sistemler üzerindeki çalışmalar, p-tipi Mn katkılı ZnO'da oda sıcaklığı ferromanyetik düzenin ortaya çıkabildiği tahmini üzerine canlanmıştır [20]. Bu tahminin ardından, birçok araştırmacı ZnO'nun üç boyutlu geçiş metal iyonlarının tamamı ile katkılanması ile; bazılarının yüksek (oda sıcaklığında) ferromanyetik olduğu bildirirken [21]-[23], bazı çalışmalarda paramanyetik ve "spin-glass" durumları gözlemiştir [24].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Tez çalışmasında Mn katkılı ZnO ($Zn_{1-x}MnO_3$ veya ZnMnO) yapıların seçilmesinin en önemli nedeni Mn katkılama oranının yanı sıra farklı nano-yapıların (nano-küre, nano-çubuk) ve buna ek olarak kullanılan alttaş malzemenin de ZnMnO'nun yapısal, manyetik, optik ve elektriksel özelliklerine etkilerini incelemektir. Literatürde Mn katkılı ZnO'nun birçok farklı konfigrasyonunda manyetik etkiler rapor edilse de çalışmalarının birbiri ile tutarlılığı sorgulanmaktadır. Bu bakımdan Mn katkılı ZnO'nun hem yapısal hem de manyetik özellikleri bunlara ek olarak optik ve elektriksel özelliklerinin de incelenmesi şarttır. Ancak bu durumda bu yarıiletkenlerin davranışlarının nedenleri kesin olarak anlaşılabilir.

Malzeme üretimleri iki farklı mikro yapıda elde edilmiştir. Bunlar granül yapılı ince filmler ve nano-rod yapılı ince filmlerdir. Ayrıca yine malzemeler iki farklı alttaş (cam ve p-tip Si) üzerinde seriler şeklinde üretilmiş ve her seri için Mn'nin yukarıda belirtilen özellikler üzerinde etkisi ve ayrıca alttaşın etkisi de incelenmiştir. Bunların dışından malzeme sentezi için kullanılan Sol-Jel yöntemi de hem ucuzluğu hem de kimyasal olarak esnekliği nedeni ile çok önemli bir yöntemdir. Böylece düşük maliyetli yarıiletken manyetik malzemelerin üretilebilmesi önemlidir. Toparlanacak

olursa, hem malzeme üretimi hem de karşılaşmalı çalışmalar açısından literatüre göre orijinal çalışmalar yapılmış sonuçlar elde edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Mıknatıslanma ve Manyetik Moment

Mıknatıslanma genel olarak malzemelerin manyetik momentlerin birim hacim, kütle veya mol başına sayılarını ifade eden vektörel bir niceliktir. Hacim başına manyetik momenti ifade eden mıknatıslanma aşağıdaki ifadede verilmiştir [25].

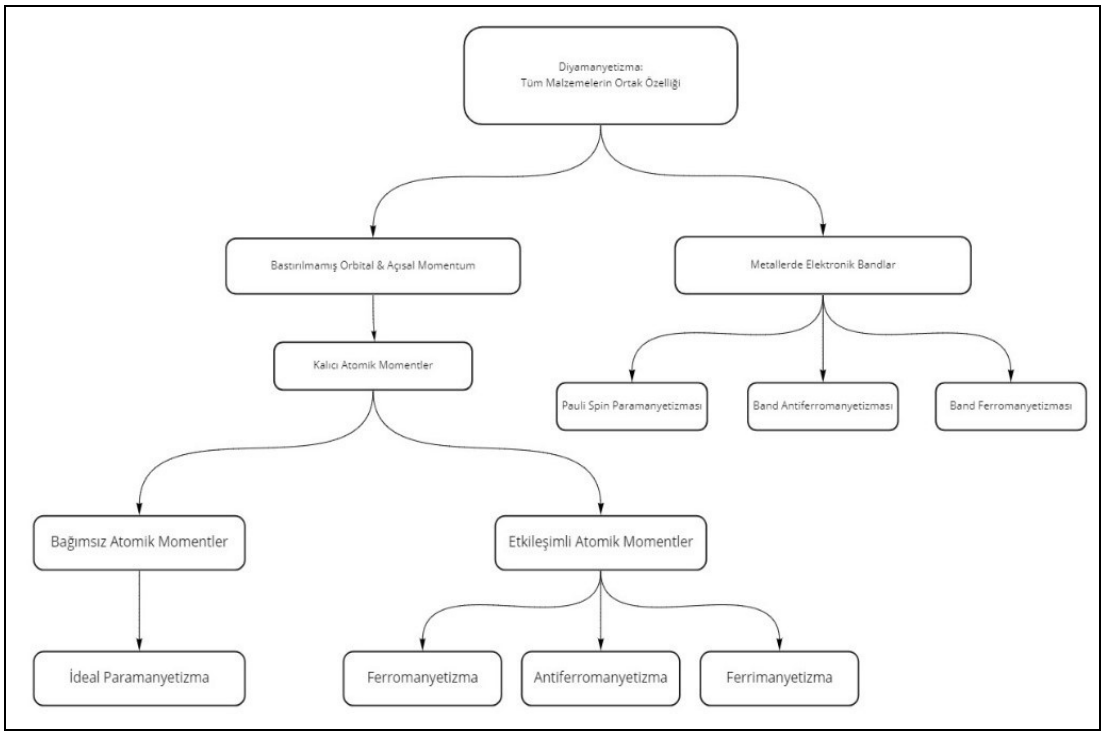
$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} \tag{2.1}$$

Burada, $d\vec{m}$ temel manyetik momenti, dV hacim elementini ifade eder.

Mıknatıslanmanın kaynağı makro boyutta elektrik akım şiddetti, mikro boyutlarda elektronun ve çekirdeğin spini (çekirdek içi parçacıklar için de geçerlidir) olabilir. Burada inceleyeceğimiz olgu elektron spinin manyetik özellikleridir.

Net mıknatıslanma bir malzemenin uygulanan harici manyetik alana tepkisi olarak ortaya çıkan, manyetostatik enerji üretilmesine neden olan bir fenomendir. Malzemeler, harici manyetik alana gösterdikleri tepkilere göre sınıflandırılabilirler. Bunlar genel olarak diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerdir. Mıknatıslanma çeşitleri hiyerarşik yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir [26]. Literatürde bu yapı dışında başka manyetik durumlar da söz konusudur (örneğin spin-glass ve süperparamanyetik). Tüm bu manyetik durumlar hakkında bilgi ilgili bölümlerde verilmiştir.

Diyamanyetik malzemeler temelde manyetik alana ters yönde mıknatıslanma gösterir ve bu etki son derece azdır. Paramanyetik ve ferromanyetik malzemelerde ise momentler manyetik alan doğrultusunda yönelim eğilimine girerler ve alan yönünde net bir mıknatıslanma ortaya çıkar. Paramanyetik malzemelerde bu etki çok yüksek olmamakla birlikte manyetik alan kaldırıldığında manyetik momentler termal enerjiden dolayı yönelimlerini koruyamayarak manyetik olmayan faza geçerler. Ferromanyetik malzemeler ise kompleks kristal, örgü ve yörünge etkileşimlerinden dolayı manyetik alan olmadığı durumda dahi mıknatıslık özellikleri gösterir (Faz geçiş sıcaklığı altında). Bu kavramların anlaşılabilmesi için ilk önce bahsedilen manyetik moment kavramının açıklanması gerekmektedir.

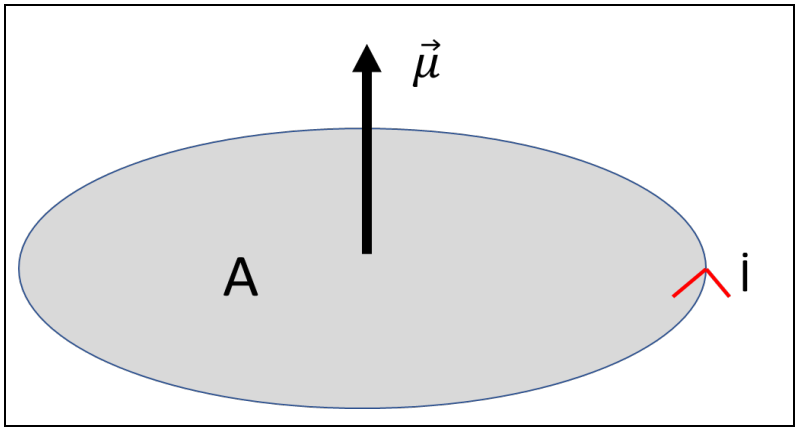


Şekil 2.1: Manyetizmanın hiyerarşik yapısı.

Manyetik moment, sağ el kuralı yönündeki akım halkasına dik yönde olan bir vektörel büyüklük olarak düşünülebilir. Ampere halka modeline göre manyetik moment [25]:

$$\mu = i.A \tag{2.2}$$

şeklinde ifade edilir. Burada μ manyetik moment, i halka akımı ve A halkanın yüzey alanıdır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Akım halkasının manyetik momentinin şematik gösterimi.

Malzemelerdeki manyetik moment kaynakları, elektrostatiğe benzer şekilde kutuplarla temsil edilebilir. Bu, Gilbert modeli olarak bilinir [27]. Bu modelde, küçük bir mıknatıs, eşit büyüklükte ancak zıt kutuplara sahip bir çift manyetik kutup tarafından modellenmiştir. Her bir kutup, mesafe ile zayıflayan manyetik kuvvetin kaynağıdır. Manyetik kutuplar her zaman çiftler halinde olduklarından, kuvvetleri kısmen birbirini götürür çünkü bir kutup çekerken diğeri iter. Bu durum kutuplar birbirine yakın olduğunda, yani çubuk mıknatıs kısa olduğunda en büyüktür. Bu nedenle, bir çubuk mıknatıs tarafından uzayda belirli bir noktada üretilen manyetik kuvvet iki faktöre bağlıdır: Kutupların gücü p, ve aralarındaki mesafe d. Bu durumda manyetik moment [28]:

$$\mu = p.d \tag{2.3}$$

ifadesi ile verilir.

Mikroskobik düzeyde malzemelerin veya moleküllerin manyetik momentlerini hesaplarken, bir parçacığın açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki doğrusal ilişkiden yararlanan manyetik moment için üçüncü bir model kullanmak genellikle uygundur. Bu ilişki, Ampere halka modelini kullanarak makroskopik akımlar için geliştirilmek üzere açık olsa da ne manyetik kutup modeli ne de Amper halka modeli atomik ve moleküler seviyelerde meydana gelenler etkileşimleri açıklayabilir. Bu seviyede kuantum mekaniği kullanılmalıdır. Neyse ki, bir parçacığın manyetik dipol momenti ile onun açısal momentumu arasındaki doğrusal ilişki mikroskobik düzeyde de geçerlidir (her parçacık için farklı olmasına rağmen). Ayrıca, parçacığın içsel açısal momentumu (veya spini) ile parçacığın yörüngesel açısal momentumu arasında ayrım yapmak için özen gösterilmelidir.

2.2. Diyamanyetizma ve Paramanyetizma

İki elektron bir orbitali doldurduğunda bu elektronların spin kuantum sayıları (m_s) birbirinden farklı olur. Bir başka ifade ile, birisi yukarı yönlü spin (spin-up) öteki aşağı yönlü spin (spin-down) şeklide olur. Böylece, bahsi geçen orbitalde toplam spin manyetik moment şiddeti de sıfır olur. Bu tamamen dolu orbital elektronlarına diyamanyetik elektron adı verilir. Bir numune, dış manyetik alan ile uyarıldığında kendi içinde oluşan alana ters yönde alandan dolayı manyetik alan tarafında

uzaklaştırılır. Paramanyetik ve ferromanyetik malzemelerde bu durumun tersi söz konusudur. Doğadaki bütün yapılarda diyamanyetizma vardır ancak paramanyetik ve ferromanyetik malzemelerdeki güçlü manyetik etkileşimlerden dolayı diyamanyetik etki çoğu durumda, özellikle düşük sıcaklıklarda önemsiz olur. Diyamanyetik malzemelerin bağıl manyetik geçirgenlikleri 1 veya daha düşük, manyetik duygunları ise 0 veya daha düşüktür. Paul Langevin diyamanyetizmayı 1905 yılında klasik fizik yaklaşımı ile açıklamıştır.

Paul Langevin'in diyamanyetizma teorisi (1905) [29], kapalı kabuklu atomlar içeren malzemeler için geçerlidir. e yükü ve m kütlesi olan bir elektrona uygulanan B yoğunluğuna sahip bir alan, ω=eB/2m frekansında Larmor presesyonununa yol açar. Birim zamandaki tur sayısı ω/2π'dir, bu nedenle Z elektronlu bir atom için akım (SI biriminde [25]:

$$I = -\frac{Ze^2B}{4\pi m} \tag{2.4}$$

Bir akım döngüsünün manyetik momenti, o anki döngünün alanı ile çarpımına eşittir. Alan *z* yönünde kabul edilirse ortalama akım halkasının alanı $\pi < \rho^2 >$ olur. Burada $< \rho^2 >$ elektronların z eksenine dik olan ortalama karekök uzaklığıdır. Bu durumda manyetik moment [25]:

$$\mu = \frac{Ze^2B}{4\pi m} < \rho^2 > \tag{2.5}$$

Yük dağılımı küresel simetrik ise, x, y, z koordinatlarının dağılımının bağımsız ve eşit dağıldığını varsayabiliriz. Bu durumda $< x^2 >, < y^2 >, < z^2 >= \frac{1}{3} < r^2 >$ olur. Burada $< r^2 >$ elektronların çekirdekten ortalama karekök uzaklığıdır. Böylece, $< \rho^2 >= < x^2 > + < y^2 > + \frac{2}{3} < r^2 >$ olur. Eğer n birim hacim başına atom sayısı ise, standart birimlerde diyamanyetik duygunluk aşağıdaki gibi olur [25].

$$\chi = \frac{\mu_0 n\mu}{B} = -\frac{\mu_0 e^2 ZN}{6m} < r^2 > \tag{2.6}$$

Burada χ manyetik duygunluk, B manyetik alan genliği, μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği, e ve m elektronun yükü ve kütlesi, Z elektron sayısı, N birim hacim başına düşen atom sayısıdır.

Metallerde Langevin teorisi tüm fotoğrafı açıklamaya yetmez çünkü metellarde serbest elektronlar vardır. Metallerdeki etkileri anlayabilmek için serbest elektron gazın diyamanyetizması yani Landau teorisi daha iyi bir yaklaşımdır [30]. Yaklaşıma göre elektronların yörüngeleri Lorentz kuvveti nedeniyle saptığında oluşan zayıf karşı etki alanı dikkate alınır. Bununla birlikte, Landau diyamanyetizması, delokalize olan elektronların spin polarizasyonu ile ilişkili bir etki olan Pauli paramanyetizması ile karşılaştırılmalıdır [31], [32]. Külçe yani üç boyutlu düzenlerde ve düşük manyetik alanlarda hacimsel diyamanyetik duygunluğu Landau kuantizayonu ile hesaplanabilir. Standart birimlerde aşağıda bu ifade verilmiştir.

$$\chi = -\frac{\mu_0(e^2)}{12\pi^2 m\hbar}\left(2\pi E_f\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.7}$$

Burada, E_f Fermi enerjisidir. Bu duygunluk $-\mu_0{\mu_B}^2 g\left(E_f\right)/3$ ifadesine eşittir ve tam olarak Pauli paramanyetik duygunluğunun -1/3 katıdır. Burada μ_B Bohr Manyeton, $g(E)$ durumlar yoğunluğudur. Bu denklem bizi yük taşıyıcıların spin dejenerasyonuna götürür. Katkılı yarı iletkenlerde, Landau ve Pauli duyarlılıkları arasındaki oran, vakumdaki elektron kütlesinden farklı olan yük taşıyıcılarının etkin kütlesine bağlı olarak değişebilir ve diyamanyetik katkıyı artırabilir. Burada sunulan formül yalnızca külçe için geçerlidir; kuantum dotlar gibi sınırlı sistemlerde, kuantum sınırlaması nedeniyle ifadeler değiştirmelidir [33], [34]. Ek olarak, güçlü manyetik alanlar için, delokalize elektronların duygunluğu, ilk kez teorik olarak Landau tarafından tanımlanan de Haas-van Alphen etkisi olarak bilinen bir fenomen olan alan kuvvetinin bir fonksiyonu olarak salınım yapar.

Paramanyetizma atomik kabuklarda çiftleşmemiş elektronlar ve dolayısıyla manyetik momentleri mevcutsa ortaya çıkan bir fenomendir. Harici manyetik alan, manyetik momentlere tork uygulayarak momentleri alan doğrultusunda döndürmeye zorlar. Söz edilen manyetik momentler aralarında etkileşimlere girseler de bu etkileşimler nispeten zayıftır. Bu tür malzemelerde mıknatıslanmanın harici manyetik alana lineer bağlılığı olsa da belli bir manyetik alan şiddetinden yüksek değerlerde (Curie limitinin üstü) mıknatıslanma manyetik alana bağlılığını ortadan kalkar ve

doyuma gitme gözlenir. Kuantum mekaniği paramanyetik malzemelerin mıknatıslanmasını aşağıdaki ifade ile açıklamaktadır [25].

$$M = Ng\mu_B J B_J(x), x = \frac{g\mu_B JH}{k_B T} \tag{2.8}$$

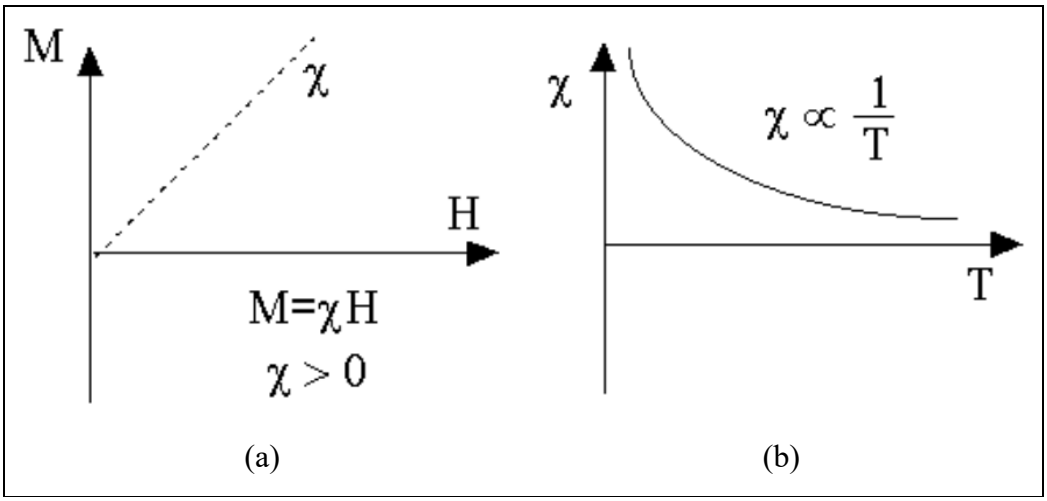
Burada N birim hacim başına düşen atom sayısı, g g-factörü, J toplam manyetik moment, $B_J(x)$ Brillouin fonksiyonu, H manyetik alan, k_B Boltzman sabiti ve T Kelvin birimlerinde sıcaklıktır. Brillouin fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır [25].

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \tag{2.9}$$

Bu tür yapılarda, yüksek sıcaklık, düşük manyetik alan için ($\frac{\mu_B}{k_B T} \ll 1$) Denklem 2.8 ünlü Curie yasasına dönüşür [25].

$$M = \chi H, \chi = \frac{C}{T} \tag{2.10}$$

Burada χ manyetik duygunluk, C malzemeye özel Curie sabitidir. Düşük sıcaklık ve yüksek manyetik alanlarda Curie yasası geçerliliğini kaybeder çünkü tüm manyetik momentlerin harici alan yönüne yönelmesinden dolayı mıknatıslanma doyuma gider. Mıknatıslanma doyuma ulaştığı için manyetik alan daha fazla arttırılması mıknatıslanma değerini değiştirmez, sonuçta mıknatıslanmanın manyetik alan ile olan lineer ilişkisi yok olur. Şekil 2.2'de Curie Paramanyetizması'nın harici manyetik alanla mıknatıslanma eğrileri ve manyetik duygunluk ve tersi eğrileri şematik olarak gösterilmiştir [25].

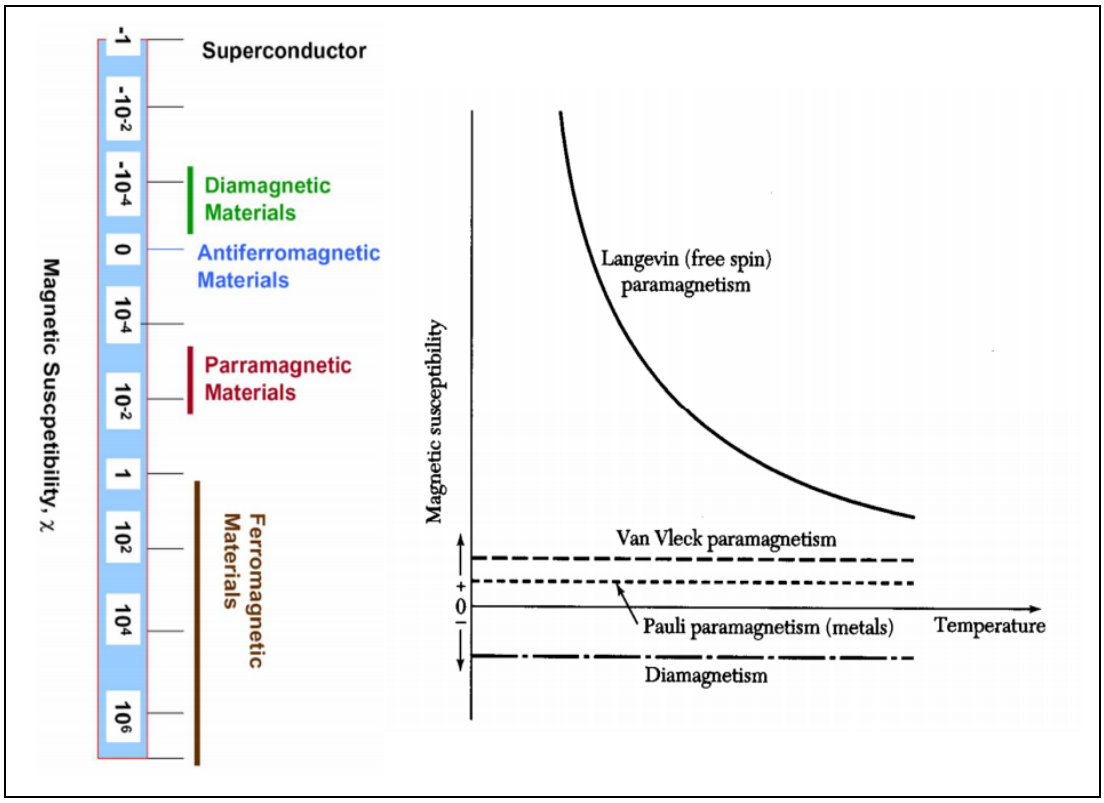


Şekil 2.3: Paramanyetik malzemeler için (a) M-H, (b) Duygunluk-Sıcaklık grafikleri.

Şekil 2.3.'te görüldüğü gibi paramanyetik malzemelerin manyetik duygunlukları sıfırdan büyüktür. Ferromıknatıslardan farklı olarak, paramıknatıslar harici bir manyetik alanın olmadığı durumda mıknatıslamayı koruyamazlar çünkü termal enerji rastgele spin yönelimlerine yol açar. (Bazı paramanyetik malzemeler, mutlak sıfırda yani ısıl enerji yokluğunda dahi spin rastgeleliğini korurlar, yani taban durumunda paramanyetiktirler.). Bu nedenle, uygulanan alan kaldırıldığında toplam mıknatıslanma sıfıra düşer. Alan uygulandığında bile, sadece küçük bir uyarılmış mıknatıslanma söz konusudur, çünkü spinlerin sadece küçük bir kısmı alan tarafından yönlendirilir.

Paramanyetizma bahis ise üstünde durulması gereken başka bir tür yaklaşım ise Van Vleck veya polarizasyon paramanyetizmasıdır. Van Vleck veya polarizasyon paramıknatısları, uzun süredir üzerinde çalışılan oldukça geniş bir katı hal mıknatısları sınıfını temsil eder [35]. Van Vleck paramanyetizması, diamanyetizma kadar katıların evrensel bir manyetik özelliğidir. Bir atomun veya iyonun elektron kabuğunun harici bir manyetik alan tarafından elastik deformasyonundan kaynaklanır ve indüklenmiş bir manyetik momente neden olur. Bu nedenle, atomların veya iyonların halihazırda oluşturulmuş manyetik momentlerinin bir manyetik alanda hizzalandığı yönelimsel paramanyetizmanın aksine, Van Vleck paramanyetizması kutupsal bir yapıya sahiptir. Bu mıknatısların statik manyetik duyarlılığı, yüksek sıcaklıklarda Curie yasasına uyar, düşük sıcaklıklarda sabit hale gelir. Van Vleck tarafından geliştirilen kuantum mekaniği teorisi, manyetik duyarlılığın bu davranışını iyonun temel durumunda manyetik bir momentin bulunmaması (elektronik temel durum ya bir tekli ya da

manyetik olmayan bir çiftli) ve iyonun taban ve uyarılmış durumları arasındaki dış manyetik alanla Zeeman etkileşiminin neden olduğu sanal geçişlerden kaynaklanan duyarlılık. Van Vleck paramanyetizması en sık Kramers olmayan nadir toprak iyonlarını içeren kristallerde görülmektedir [35]. Şekil 2.4'te Langevin (serbest spin), Van Vleck ve pauli paramanyetizmaları ile diyamanyetizmanın sıcaklığa karşı manyetik duygunluk karakteristikleri verilmiştir [36]. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı duygunluk beklenildiği gibi sadece Langevin paramanyetizmasında mevcuttur. Aynı zamanda malzemelerin duygunluklar soldaki spektrumda verilmiştir.



Şekil 2.4: Langevin (serbest spin), Van Vleck ve pauli paramanyetizmaları ile diyamanyetizmanın sıcaklık-manyetik duygunluk eğrileri.

2.3. Ferromanyetizma

Ferromanyetizma hem bilimsel hem de teknoloji açısından merkezde duran bir olgudur. Ferromanyetik malzemeler (ferromıknatıslar) çok güçlü mıknatıslardır ve teknolojide, endüstride ve günlük yaşantımızda kullandığımız mıknatısların büyük çoğunluğu bu tür manyetik malzemelerdir. Bu malzemeler belirli koşullar sağlandığında kendiliğinden yönelmiş manyetik momentlere sahiptirler. Evrende

elementsel yapıdaki ferromanyetik malzemeler çok azdır. Yapısında ferromanyetik element içeren bileşiklerin birçoğu ferromanyetik karakter sergilemektedir. Buna ek olarak, kalıcı mıknatıs özelliği sergileyen nadir toprak mıknatısları da son yıllarda popüler araştırma konusu olmuştur. Lantanit türevleri olan bu bileşikler kuvvetli ferromanyetik özellik gösterirler [37]. Ferromanyetik malzemeler teknoloji ve sanayi uygulamaları için son önemlidir ve elektromıknatıslar, motorlar ve jeneratörler, transformatörler, hafıza birimleri ve yeni nesil tıbbi cihazlar ve daha birçok teknolojik uygulama için şarttır. Ayrıca gelecek teknoloji uygulamaları için de olmazsa olmaz bir özelliktir (nükleer enerji sistemleri ve ulaşım sistemleri gibi).

Ferromanyetizma yalnız elektronik yapı ile değil, kristal örgüsü ve mikro yapı ile de ilgili bir olaydır. Bu tezi savunmak için bir örnek verilecek olursa, Heusler alaşımları ferromanyetik iken bu alaşımları oluşturan bileşikler manyetik değildir [38]. Bu durumun tam tersi de mevcuttur:

Ferromanyetizmanın atomik/elektronik kaynağı paramanyetik malzemeler ile aynıdır yani kabuklardaki eşleşmemiş manyetik dipol momentlerdir. Fakat, ferromanyetik malzemelerde dış manyetik alan uygulanmadığında dahi manyetik momentler yönelim sergilerler (manyetik domen mekanizmaları nedeni ile) ve net bir spontane mıknatıslanma meydana gelir. Bu yönelimler sadece yarı dolu atomik kabuklar ile açıklanamaz. Ferromanyetizmayı tüm yönleri ile açıklayabilmek için kuantum mekaniksel bir etkileşim olan değiş-tokuş etkileşiminin ve manyetik malzemelerin mıknatıslanmasını önemli ölçüde etkileyen manyetik anizotropi kavramlarının da açıklanması gerekmektedir. Bunlarında dışından kristal kusurları, dislokasyon gibi yapılar da ferromanyetizma üzerinde etkilidir.

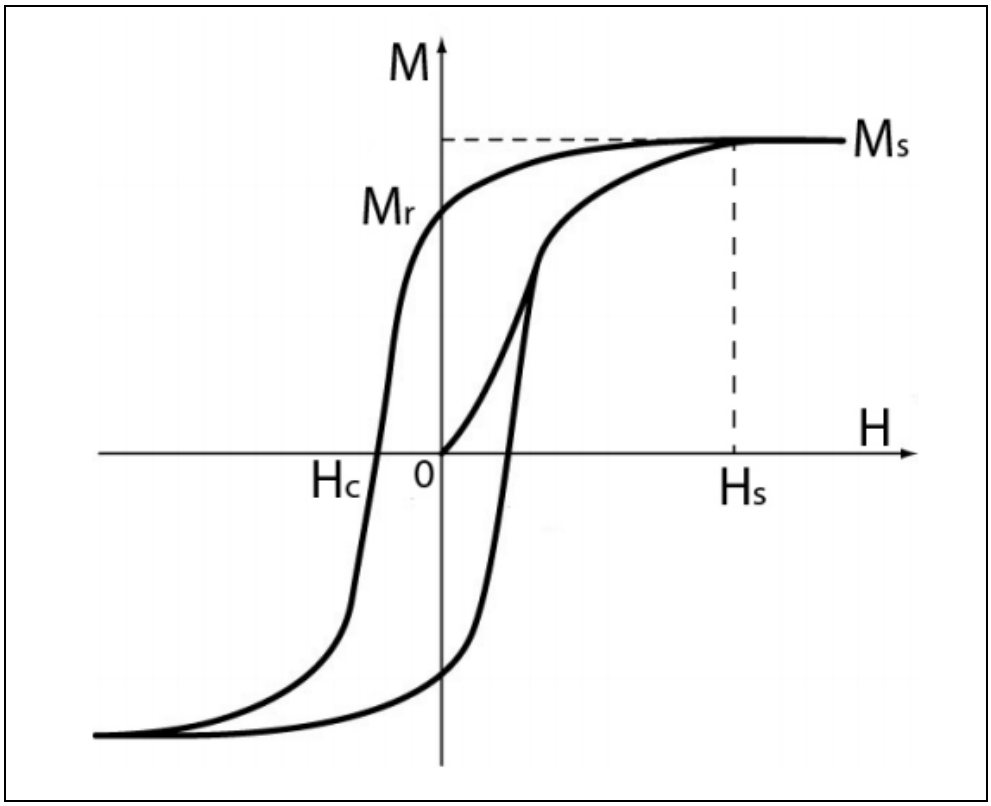
Paramanyetik malzemelerin aksine ferromanyetik malzemelerde atomik manyetik momentler çok güçlü şekilde etkileşimdedir. Bu güçlü etkileşimler elektronik değiş-tokuş etkileşim kuvvetlerinden kaynaklanır ve momentlerin paralel veya antiparalel yönelmelerini sağlar. Bu kuvvetler 1000 Tesla gibi güçlü değere sahiptir ve dünyanın manyetik alanından yaklaşık 100 milyon kat daha güçlüdür. Bu direkt değiş-tokuş kuvveti kuantum mekaniksel bir kavramdır elektronun iki spin durumu ile ilişkilidir. Aşağıdaki ifadede bu enerji tanımlanmıştır [25].

$$H_{exc} = -2J_{ex}\vec{S}_i\vec{S}_j = -2J_{ex}S_iS_j cos\theta \tag{2.11}$$

Burada E_{ex} değiş-tokuş enerjisi, J_{ex} değiş-tokuş integrali, S_i ve S_j elektron spin açısal momentumları ve θ spinler arasındaki açıdır. J_{ex} sıfırdan büyük ise enerjinin en az olması için spinlerin paralel olması, sıfırdan küçük ise antiparalel olması lazımdır. Bu enerjisi sadece ferromanyetizma değil ayrıca antiferromanyetik ve ferrimanyetik düzenlerinin oluşumunda da etkilidir Ferromanyetik düzende değiş-tokuş integrali sıfırdan büyük, antiferromanyetik ve ferrimanyetik düzenlerde sıfırdan küçüktür.

Değiş-tokuş enerjisi malzeme boyunca tüm spinleri belli bir yöne yöneltemez. Bunu sağlayan etki ise manyetik anizotropi denen enerjidir. Manyetik anizotropi manyetik özelliklerin yöne bağlılığı ile ortaya çıkan bir enerji türüdür. Manyetik alan uygulandığında momentler belirli kristal yönlerinde kolay şekilde yönelirken bazı yönlerde yönelim göstermek istemezler. Ayrıca manyetik anizotropi olmadan histerezis gözlenemez ve malzeme süperparamanyetik durumda olur [39]. Manyetik anizotropi dört farklı nedenden ortaya çıkabilir. [40].

Ferromanyetik malzemeler dış alan olmadığında dahi yüksek derecede net mıknatıslanmaya neden olan paralel manyetik moment yönelimlere sahiptir. Bu kendiliğinden yönelime sahip olmasının nedeni malzemelerin içinde meydana gelen manyetik domen yapılarıdır. Bu manyetik domenlerde bulunan spinlerin hepsi aynı yöne yönelirler. Dış manyetik alan uygulandığında alan yönünde spinlere sahip domenler büyüyerek tüm malzeme boyunca tek domen olacak şekilde domen duvarları ilerler ve diğer tüm domenler yok olur. Alan kaldırıldığında ise kristal kusurlarına tutunan yapı tekrar eski konumuna dönemez. Bundan dolayı alan yönünde net mıknatıslanma kalıcı hale gelir. Malzeme bir kez bu şekilde mıknatıslanır ise tekrar taban durumuna gelmek bir işlem dışında mümkün değildir. Bu işlem malzemenin sıcaklığını arttırarak faz geçişi sağlamak ve tekrar soğutmaktır. Bütün bu davranış incelendiğinde karşımıza histerezis yapısı çıkar [41] (Şekil 2.5).



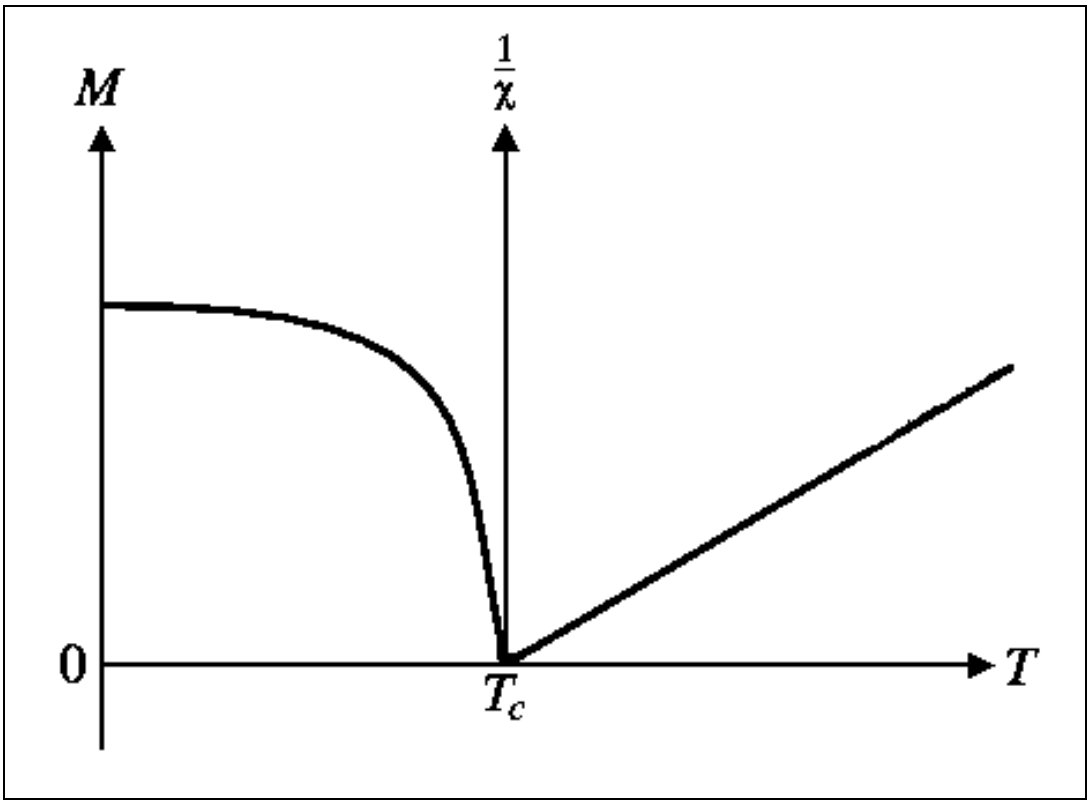
Şekil 2.5: Ferromanyetik Histerezis Eğrisi.

Şekildeki H_c zorlayıcı alanı, H_s doyum alanını, M_r kalıcı mıknatıslanmayı ve M_s'de doyum mıknatıslanmasını ifade eder.

Ferromanyetik malzemeler kalıcı mıknatıslık özelliklerini Curie sıcaklığı denilen kritik sıcaklıktan düşük değerlerde koruyabilir. Bu sıcaklığın üstünde malzemeler paramanyetik fazda olurlar. Yani domen yapıları termal enerjiden dolayı bozulur. Curie sıcaklığında ise teorik olarak tekil bir durum gözlenir. Curie-Weiss yasası şu ifade ile verilir [25].

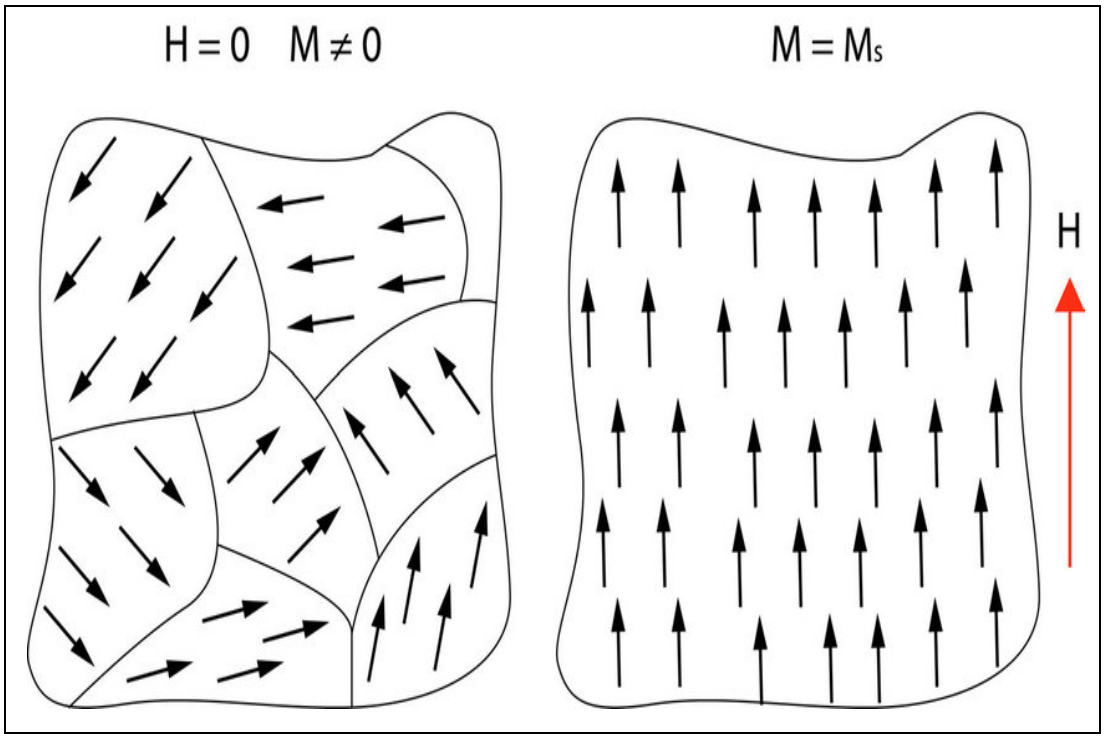
$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \tag{2.12}$$

Burada χ manyetik duygunluk, C Curie Sabiti, T mutlak sıcaklık ve T_c Curie sıcaklığıdır. Şekil 2.6'da T_c'nin altında mıknatıslanma ve üstünde duygunluğun tersinin eğrisi görülmektedir.



Şekil 2.6: Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanma ve duygunluk eğrileri.

Ferromanyetik malzemelerde kendiliğinden makroskopik olarak yüksek mıknatıslanmanın ortaya çıkması beklenebilir. Ancak, doğadaki ferromanyetik malzemeler genelde manyetik durumda bulunmazlar. Bunun nedeni külçe yapıdaki ferromıknatıslarda meydana gelen manyetik domen veya Weiss domen yapılarıdır. [42]. Domenler içindeki spinlerin hepsi aynı yöne yönelim gösterirler. Domenler birbirinden domen duvarı denen bölgeler ile ayrılırlar. Domenlerin duvarları içinde spinler yönelimini değiştirir ve böylece komşu iki domen arasında farklı yönelimler ortaya çıkar. Neticede, tüm malzeme boyunca spin yönelimleri ve dolayısı ile mıknatıslanma yok olur. Malzeme içinde tüm spinlerin aynı doğrultuya yöneldiği durumda yüksek değerde manyetik alan üretilir ve manyetostatik enerji en büyük değeri alır. Manyetik domenlerin oluşmasının nedeni değiş-tokuş enerjisin kısa mesafeli olması ve spinlerin manyetostatik enerjiyi minimum yapacak şekilde doğrultularını değiştirmesidir. Şekil 2.7'de manyetik domenlerin yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Burada alan uygulanmadığı ve harici alan altında domain yapıları görülmektedir.



Şekil 2.7: Manyetik domenlerin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

Malzemeye harici bir manyetik alan uygulanırsa domen duvarları hareket etmeye başlar ve alan yönünde spin yönelimine sahip olan domenler büyür, zıt yöndekiler küçülerek yok olur. Böylece, alan yönünde makroskopik bir mıknatıslanma meydana gelir. Dış manyetik alan kaldırıldığı zaman domen duvarlarının kristal örgü kusurlarına tutunmasından dolayı domenler başlangıç poziyonlarına dönemezler ve kalıcı bir mıknatıslanma dediğimiz karakter ortaya çıkar. Ferromanyetik malzemelerdeki bu durum Şekil 2.5'te gösterildiği gibi manyetik histerezis davranışı ile açıklanır. Yeteri kadar büyük bir dış manyetik alan uygulanırsa tüm domenler kaybolur, sadece alan yönünde spin yönelimlerine sahip tek bir domen hayatta kalabilir. Sonuç olarak malzeme doyum mıknatıslanmasına (M_S) ulaşır.

Ferromanyetizma elementler bazında domensel yapılardan kaynaklansa da kompozit/bileşik malzemelerde birçok farklı etkileşimlerden kaynaklanabilir ve farklı derecelerde mıknatıslanmaya sahip olabilirler. Hem ferromanyetik hem de elektriksel, optik, mekanik vb gibi çoklu özelliklere sahip malzemeler geliştirmek bilim dünyasının üstünde durduğu bir durumdur. Çünkü elementsel ferromanyetiklerin günümüz teknolojierinde kullanımı sınırlı ve dezavantajları da çoktur. Bu yüzden ZnO bazlı bileşiklerin ferromanyetik durumları ile yarıiletkenlikleri harmanlandığında bilim açısından önemli sonuçlar elde edilebilir.

2.4. Süperparamanyetizma ve "Spin-Glass" Düzenleri

Ferromanyetik malzeme külçe yapıda değil nano kristalit gibi küçük parçacıklı bir yapıya sahip ise termal enerji manyetik enerjiyi baskılayabilir. Bu kristalitler yeteri kadar küçük ise sıcaklık, manyetik momentleri rasgele dönüşlere zorlar (flip). Dönüş için geçen süre Neel durulma süresi olarak adlandırılır [43]. Buna ek olarak, nano-parçacıkların boyutları süperparamanyetik/ferromanyetik faz geçiş sıcaklığını etkiler. Boyutlara bağlı olarak anizotropi enerjisi ve buna bağlı olarak Neel engelleme sıcaklığı denilen kritik değer değişir [41]. Dış manyetik alanın yokluğunda, tek-domen yapılı nano-parçacıkların mıknatıslanma ölçüm süresinin Neel durulma süresinden çok fazla olduğu düşünülürse, nano-parçacık mıknatıslanması tüm ölçüm boyunca birçok kez döner. Böylece, elde edilen mıknatıslanma şiddeti sıfır olur. Eğer ölçüm süresi durulma süresinden kısa ise, nano-parçacıktaki spin dönüşleri bu sürede gerçekleşemez, böylece ani bir mıknatıslanma değeri elde edilir. İlk durumda malzeme süperparamanyetik durumda iken ikinci durumda engelleme durumundadır. Durulma süresi ile ölçüm süresi eşit olduğunda malzeme süperparamanyetik durumdan engelleme durumuna geçer. Bu geçişin meydana geldiği sıcaklığa ise engelleme sıcaklığı denir ve aşağıdaki ifade ile verilir [44].

$$T_B = K_n v_n k_B \tau_M \tau_0 \tag{2.13}$$

Burada T_B engelleme sıcaklığı, K_n nanoparçacıkların manyetik anizotropi yoğunluğu, v_n nano-parçaçık hacmi, k_B boltzman sabiti, τ_M ölçüm süresi ve τ_0 teşebbüs süresi (attempt time) denilen malzemeye özgü bir süredir.

Süperparamanyetik nano-parçacıkların, harici bir manyetik alan uygulandığı durumda, manyetik momentleri paramanyetik malzemelerde olduğu gibi yönelir ve net bir mıknatıslanma ortaya çıkar. Mıknatıslanma, Süperparamanyetik fazda mıknatıslanmanın manyetik alana bağlılığı iyi bilinen Langevin fonksiyonu ile verilir [25].

$$M = M_s\left[coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H}\right], \qquad \mu = \frac{M_b \pi d^3}{6} \tag{2.14}$$

Burada M_s doyum mıknatıslanması, μ nano-parçacıkların manyetik momenti, H manyetik alan, T mutlak sıcaklık, d ortalama nano-parçacık yarıçapı ve M_b külçe yapıdaki malzemelerin doyum mıknatıslanmasıdır.

Spin-cam (spin-glass) manyetik durumunda, manyetik momentlerin bir kısmı komşu manyetik moment ile ferromanyetik etkileşim yaparken bir kısmı antiferromanyetik etkileşim yapar. Bu rastgelelik ve karma etkileşimler geometrik bozulumlara (frustration) ve birden fazla kararlı geometrik yapıların meydana gelmesine sebep olur. Spin-cam yapıları genellikle yarı kararlı yapılardır, çünkü yapılar, en düşük enerji durumunda (ferromanyetik veya antiferromanyetik) değil karma bir yapıda sıkışırlar [41].

Bu tür manyetik yapıya sahip malzemelerde kalıcı mıknatıslanma ferromanyetik malzemelerdeki gibi uzun süreli kararlılığa sahip değildir. Mıknatıslanma zamanlar kendiliğinden sıfıra düşer. Bu düşüş herhangi bir zamana bağlı basit fonksiyona bağlılık göstermeyebilir. Günlerce süren deneysel çalışmalar esnasında bu düşüş hızı sürekli farklılık göstermektedir [41].

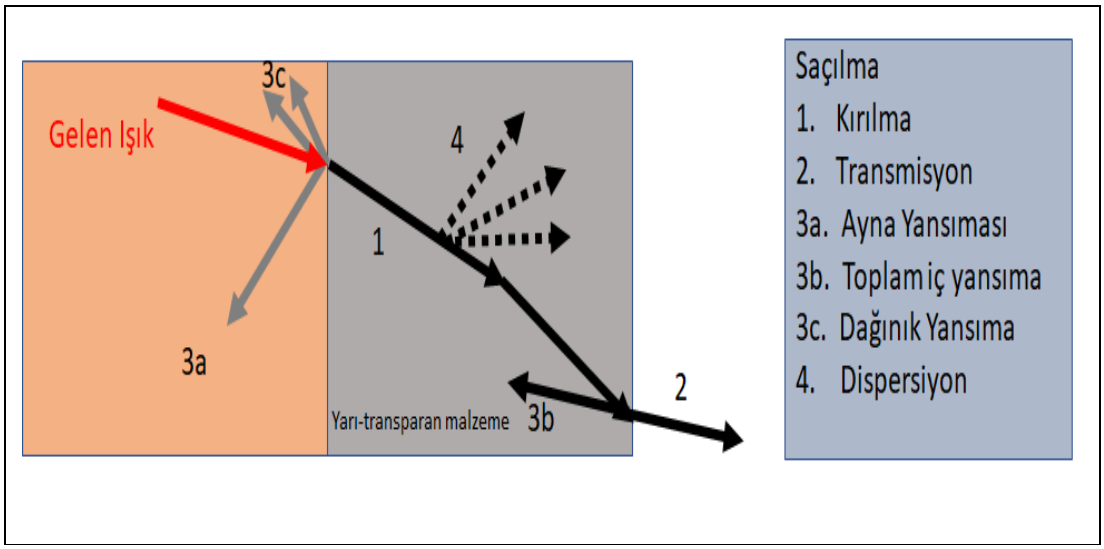
2.5. Manyetik Yarıiletkenler

Manyetik yarıiletkenleri tanımlamadan önce optik ve yarıiletkenlik kavramlarını açıklamak gerekir.

Optik denilince söz edilmesi gereken ilk kavram kuantum mekaniksel yaklaşımda foton kavramıdır. Foton elektromanyetik alanın kuantası olarak tanımlanır. Tek bir fotonun enerjisi onun dalga boyu veya frekansı ile orantılı kesikli bir değer alabilir [45].

$$E_{photon} = h\nu = hc/\lambda \tag{2.15}$$

Fotonların malzemeler ile etkileşimleri birçok farklı şekilde olabilir. Bunlar; kırınım (refraction), iletim (transmission), düzgün yansıma (specular reflection), toplam iç yansıma (total internal reflection), yayılmış yansıma (diffused reflection) ve saçılım (dispersion) olabilir (Şekil 2.8).

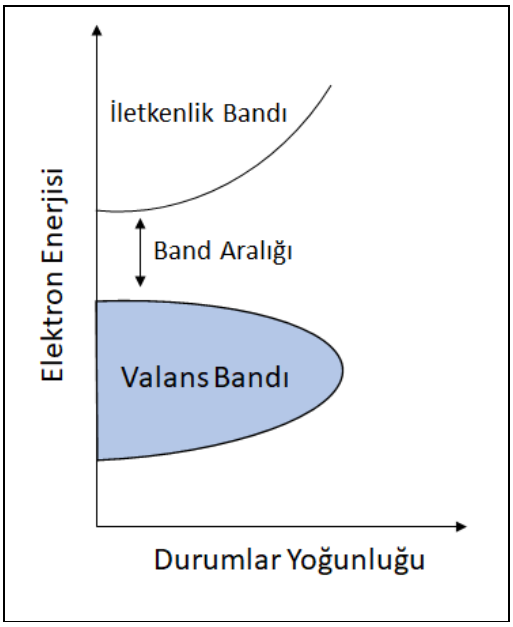


Şekil 2.8: Fotonların malzemelerle olası etkileşimleri.

Malzemelerin elektromanyetik dalgalar ile etkileşimlerinden birçok bilgi edinilebilir. Bu kapsamda, tez konusu ile ilgili olan yarıiletkenlerin elektromanyetik dalga etkileşimleri ve bu etkileşimlerden özellikle soğurmadan elde edilebilen bilgiler hakkında tartışmalar yapılmıştır.

2.5.1. Yarıiletkenlerde Band Aralığı ve Optik Soğurma

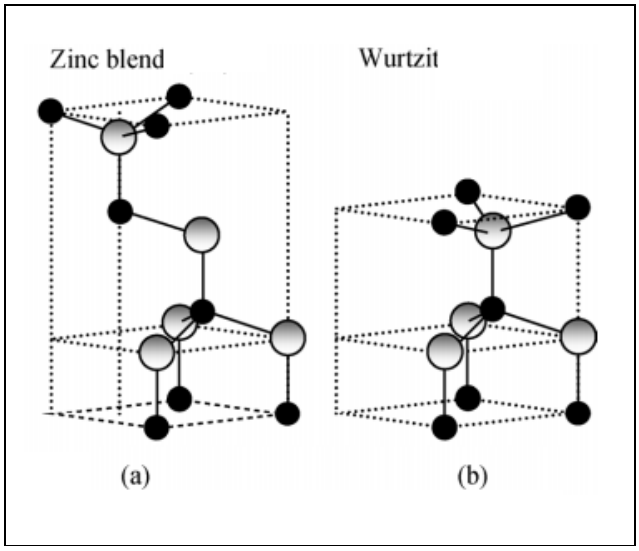
Katıhal fiziğinde band aralığı elektronik durumların bulunmadığı enerji aralığı anlamında kullanılır. Doğal olarak kuantum mekaniksel bir kavram olan bu değer aralığı yalıtkan/yarıiletken malzemelerde valans bandının en düşük seviyesi ile iletkenlik bandının en yüksek seviyesi arasındaki elektron volt (eV) birimlerinde enerji farkıdır (Şekil 2.9). Valans elektronları kristal örgüye bağlıdır. Yarı iletkenler üzerine konuşacak olursak, bu valans elektronları yeterli enerji ile uyarıldığında iletkenlik bandına uyarılıp serbest elektron gibi davranabilir. Bu uyarım tekniklerinden biri de elektromanyetik dalga ile valans elektronu uyarmaktır. Malzemeye elektromanyetik dalga gönderildiğinde malzeme belli bir enerji değerinin altında soğrulmaz ancak foton enerjisi arttıkça bir değerden sonra spektrumda soğurma gözlenir. Bu değer aracılığı ile malzemenin band aralığı hesaplanabilir.



Şekil 2.9: Yarıiletken band yapısı.

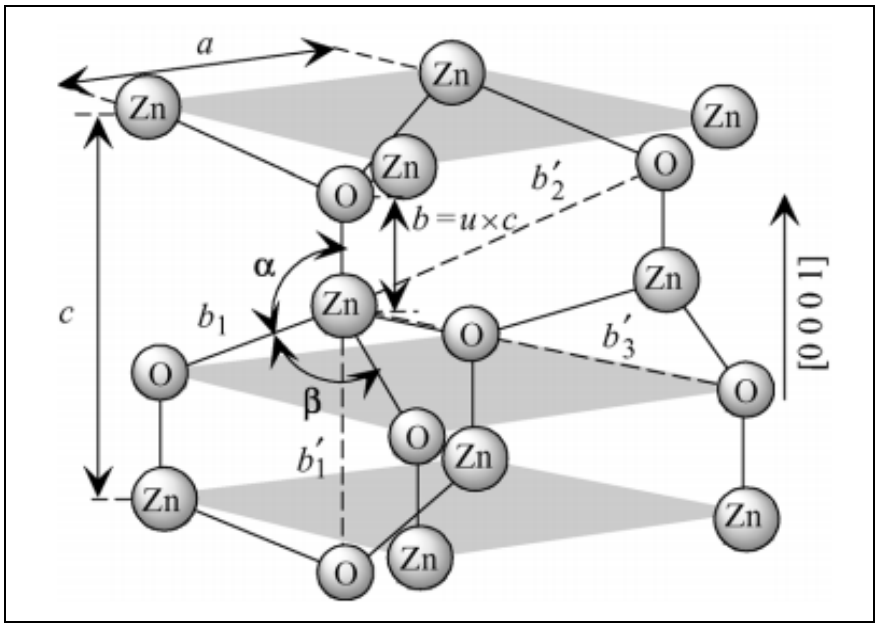
2.6. ZnO Kristal Yapısı

Birçok grup II-IV ikili bileşikli yarıiletkenler kübik çinko blend veya her bir anyonun bir dörtyüzlünün köşelerine yerleşmiş 6 katyon tarafından çevrilmesi (veya tersi) şeklinde kristallenmiştir. Bu dörtyüzlünün yerleşimi tipik sp^3 kovalent bağ doğasına göre olsa da bu malzemelerde oluşan önemli derecedeki iyonik karakter band yapılarını kovalent bağlardan beklenmeyecek kadar yüksek olmasını sağlamaktadır [46]. Şekil 2.10'da Çinko blend (a) ve vürtzit (wurtzite) yapısı gösterilmiştir.



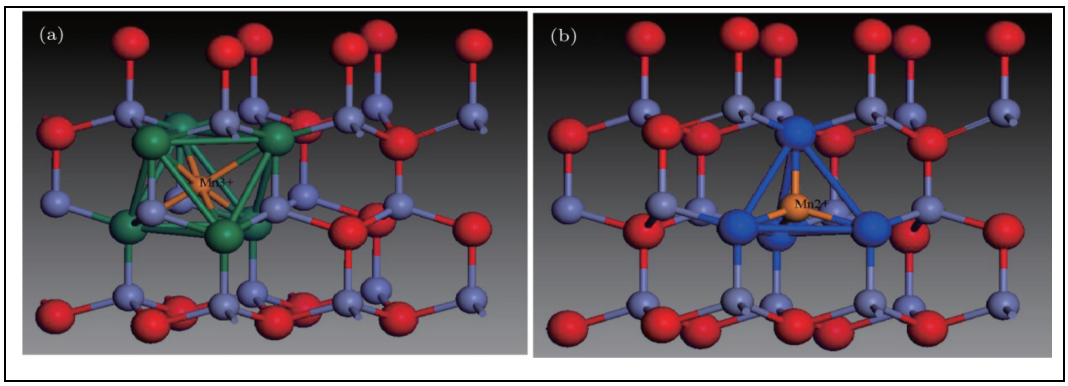
Şekil 2.10: Çinko blend (a) ve vürtzit kristal (b) yapıları.

Vürtzit yapısı iki örgü parametresine sahip (a ve b) hegzagonal yapıdadır. İdeal kübik yapıda $\frac{c}{a}$~1,663 değerine sahiptir. Şekil 2.11'de ZnO vürtzit yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.11: ZnO vürtzit yapısı.

ZnO kristaline Mn katkılandığında Mn iki ana konumda bulunduğu rapor edilmiştir. Bunlardan biri MnO_6 sekizyüzlüsü oluştururken diğeri MnO_4 dörtyüzlüsünü şekillendirmektedir (Şekil 2.12) [47].



Şekil 2.12: ZnO'ya Mn katkılandıktan sonra oluşan MnO_6 (a), MnO_4 (b) yapıları.

2.7. ZnO'nun Manyetik Özellikleri

Katkısız ZnO yapısı paramanyetik özellik sergilese de ince filmlerden nano yapılara, ayrıca tek ve çok kristal sistemler ve üretim teknikleri dahil birçok konfigürasyonda üretilen malzemelere kadar diyamanyetikten ferromanyetik durumlar arasında birçok manyetik durumda gözlemlenmiştir [48].

Gözlenen ferromanyetik durumlar da çok zayıf olmakla birlikte birçok durum da üretim aşamalarında ortaya çıkan manyetik safsızlıklardan dolayı olabilir. Aynı şekilde Mn katkılanan ZnO malzemelerde de bu durum gözlenmiştir. [49]-[55]. Bu açıdan incelendiğinde ZnMnO kristal yapısının manyetik davranışlarının henüz tutarlı olmadığı ve üstünde çalışılması gerektiği açıktır.

Daha önce ZnO tek kristal üzerine büyütülen ZnMnO filmlerin Mn-O-Mn süper-değiştokuş etkileşiminden dolayı paramanyetik karakter sergilediği rapor edilmiştir [47]. Polikristal yapıdaki ZnMnO birleşiklerinin termal işlemden geçirildikten sonra oda sıcaklığında ferromanyetik özellik sergiledikleri ve bu durumunun Mn^{+2} iyonları ile ZnO kristal örgüsündeki alıcı (acceptor) kusurlarla etkileşime dayandırıldığı rapor edilmiştir [56]. ZnMnO üzerine yapılan ilginç bir çalışmada ise Al_2O_3 (Alüminyum oksit) substrat üzerine büyütülen bu kristallin üzerinde yapılan manyetik incelemelerde ZnMnO'nun tek başına paramanyetik karakter sergilemesine rağmen Al_2O_3 substrat göreceli olarak güçlü ferromanyetik karakter sergilendiği gözlenmiş ve bu durum ZnMnO katmanları ile substrat etkileşiminden kaynaklandığı rapor edilmiştir [57]. Diğer bir çalışmada, hidrojen tavlaması tekniği ile Mn katkılı ZnO kristallerinde Mn koordinatlarının değiştirmesi yöntemi ile oktahedral koordinat sistemine sahip kristalin $Mn^{+2}O_4$ tetrahedral yapıya çevirmesi ile ilk durumda oluşan antiferromanyetik Mn-O-Mn süper-değiştokuş etkileşiminin Mn-H-Mn köprü durumu ve Mn-Mn kompleksi etkileşimlerine dönüşümünün ferromanyetik davranışa neden olduğu belirtilmiştir [58]. Bu durum, tavlamanın ZnMnO kristallerinde manyetik düzeni değiştirdiği anlaşılmaktadır. Bir başka çalışmada ZnMnO nano-rod yapısının ZnO nano-rod yapısı üzerine kazıma (sputtering) tekniği ile büyütülmesi sonucunda 300 K sıcaklığa kadar ferromanyetik düzen gözlenmiştir. Bu durumun Mn oksit safsızları yerine Mn iyonları arasındaki etkileşimden kaynaklandığı ve spintronik cihazlar için bu sistemlerin uygun olabileceği raporlanmıştır [59].

Literatürde bakıldığında aslında ZnMnO'nun manyetik özellikleri özellikle tavlama ve substrat ile değiştiği gözlenmektedir. Aslında henüz bu kristallerin manyetik durumları

tam olarak anlaşılamamış ve üzerinde yoğun çalışmalar ve tartışmalar devam etmektedir.

Geçiş metali katkılı ZnO yapılarında ferromanyetik düzenin oluşmasının nedenler aşağıda açıklanmıştır.

2.7.1. Direkt ve Süper Değiş-Tokuş Etkileşimleri

Denklem 2.15'te gösterilen direkt değiş-tokuş etkileşimi ferromanyetik düzen oluşumunun bir nedeni olabilir. Bunun yanında Süper-değiş tokuş etkileşimi ferromanyetik düzenden sorumlu olabilir. Birçok geçiş metal oksit ve ilgili malzemede manyetik geçiş metali iyonları arasındaki etkileşimlere ara anyonlar aracılık eder; bu tür manyetik etkileşim, süper değiş-tokuş olarak bilinir. Süper değiş-tokuş yine bir Heisenberg Hamiltonyen ile açıklanabilir. Burada J_{ex}'in işareti metal-oksijen-metal bağ açısı ve geçiş metali üzerindeki d elektron konfigürasyonu tarafından belirlenmektedir.

Süper değiş-tokuş etkileşimi Mn^{+3} ve O^{-2} iyonlarının orbital yapısı ve bu orbitallerin melezleşme (overlap) derecelerine göre ferromanyetik ve antiferromanyetik karakter sergileyebilir. [60]. Ayrıca bu yapı etkileşimlerin şiddetini de belirleyen unsurdur. Bu karmaşık yapılar Goodenough-Kanamori-Anderson yasaları diye bilinen modeller ile bazı basit simetrik durumlar için açıklanmıştır [61]. Şekil 2.13.a)'da gösterildiği gibi [41], z ekseni boyunca yerleşmiş komşu iki Mn^{+3} iyonunun d_{3z}^2 orbitallerine yerleşmiş birer elektron olduğunda, Mn^{+3} çekirdek spinleri (t_{2g}) antiparalel yönelmesi durumunda O-$2p_z$ elektronların sanal sıçraması toplam enerjiyi düşürür. Bu simetri için değiş-tokuş integrali aşağıdaki ifade ile verilir [61].

$$J_{ex} \approx \frac{-2t_{p\,d}^2}{U_H} < 0 \qquad (2.16)$$

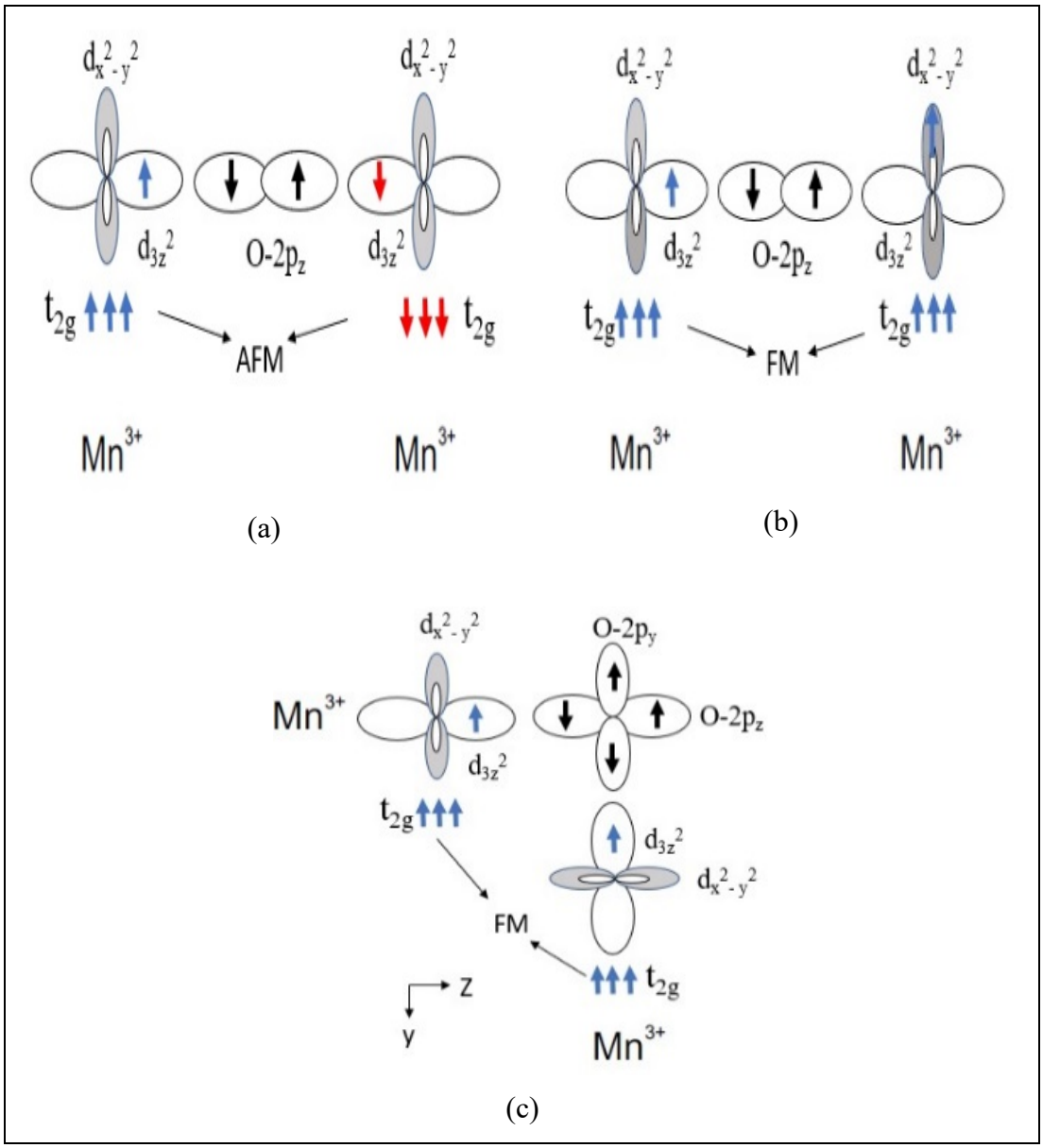
Burada t_{pd} p ve d orbitalleri arasında sıçrama enerjisi, U_H p ve d orbitalleri arasında Hubbard enerjisidir. Bu 180°'lik değiş-tokuş etkileşimi güçlü antiferromanyetiktir [62].

Şekil 2.13.b)'de gösterildiği gibi z doğrultusu boyunca yerleşmiş komşu iki Mn+3 iyonlarından birinin d3z2 orbitallerinin birinde elektron var diğerininkinde yoksa Mn+3 çekirdek spinleri paralel yöneldiği durumda O-2pz elektronların sanal

sıçraması toplam enerjiyi düşürür. Bu simetri için değiş-tokuş integrali aşağıdaki ifade ile verilir [61].

$$J_{ex} \approx \frac{2t_{pd}^2}{{U_H}^2} J_H > 0 \tag{2.17}$$

Burada J_H atom-içi Hund etkileşim enerjisidir. Bu 180°'lik değiş-tokuş etkileşimi zayıf ferromanyetiktir [62].



Şekil 2.13. Goodenough-Kanamori-Anderson kurallarının şematik gösterimi.

Şekil 2.13.c)'de gösterildiği gibi, eğer Mn^{+3} iyonlarından biri *z*, diğeri *x* ekseni boyunca uzanmış ve her iki iyonun d_{3z^2} orbitallerinde birer elektron var ise Mn^{+3} iyonlarının çekirdek spinleri paralel olduğu durumda toplam enerjiyi en aza indirmek için bir O-$2p_z$ ve bir O-$2p_y$ elektronu Mn-d_{3z^2} orbitallerine sanal sıçrama yapar. Bu 90°'lik değiş-tokuş zayıf ve ferromanyetiktir.

2.7.2. Yük Taşıyıcı Aracılığı ile Değiş-Tokuş

"Taşıyıcı aracılı değiş-tokuş" terimi, sistemdeki serbest taşıyıcıların aracılık ettiği lokalize manyetik momentler arasındaki etkileşimleri ifade eder. Aşağıda üç sınırlayıcı durum açıklanmıştır: Rudermann–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) etkileşimi, Zener taşıyıcı aracılı değiş-tokuş ve Zener çift değiş-tokuş. Çoğu pratik sistem, modellerin ikisinin veya tamamının özelliklerini sergiler.

RKKY etkileşimi, tek bir lokalize manyetik moment ile bir serbest elektron gazı arasındaki manyetik değişimi resmen tanımlar [63]. Bu sistem kuantum mekaniksel bir etkileşim olarak düşünülebilir ve değiş-tokuş etkileşiminin işareti olan $J_{(R)}$, lokalize momente olan uzaklık olan R ile ve serbest elektron gazındaki elektronların yoğunluğu ile salınım yapar [63].

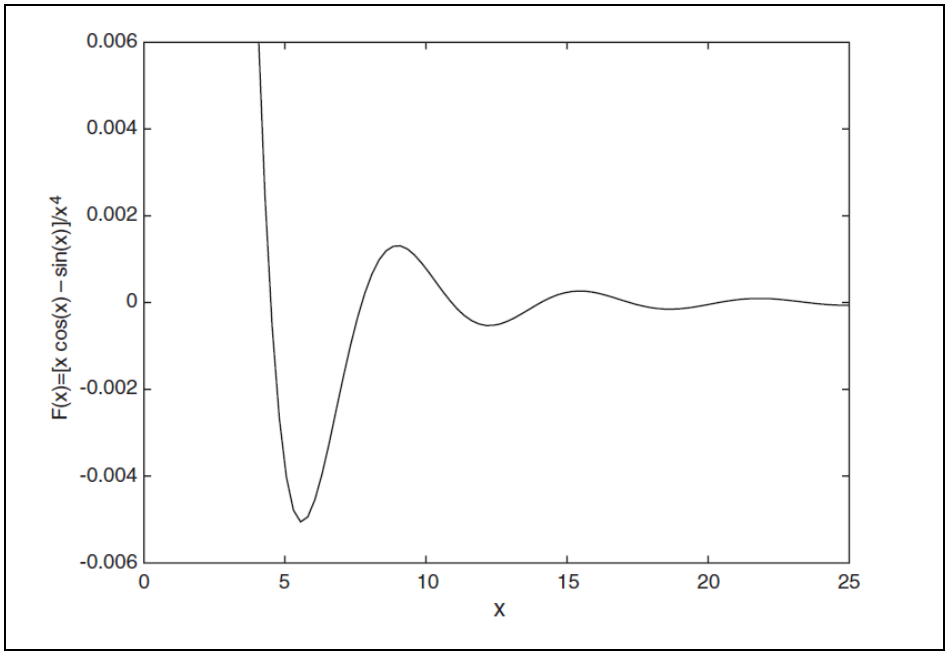
$$J_{(R)} = \frac{m^* k_F^4}{\hbar^2} F(2k_F R) \tag{2.18}$$

Burada m^* etkin kütle, k_F serbest elektron gazının Fermi dalga vektörü. Burada salınım fonksiyonu aşağıdaki gibidir [63]

$$F_{(x)} = \frac{x\, cos^x - sin\, x}{x^4} \tag{2.19}$$

Şekil 2.14'te bu fonksiyonun salınım kısmı gösterilmiştir [64]. Hem lokal manyetik momentleri hem de hareketli taşıyıcıları olan sistemlerde (katkılı DMS'de olduğu gibi) bu taşıyıcılar, lokal momentler arasında bir ferromanyetik etkileşime aracılık edebilir; bu durum Zener taşıyıcı aracılı değişim olarak adlandırılır [65].

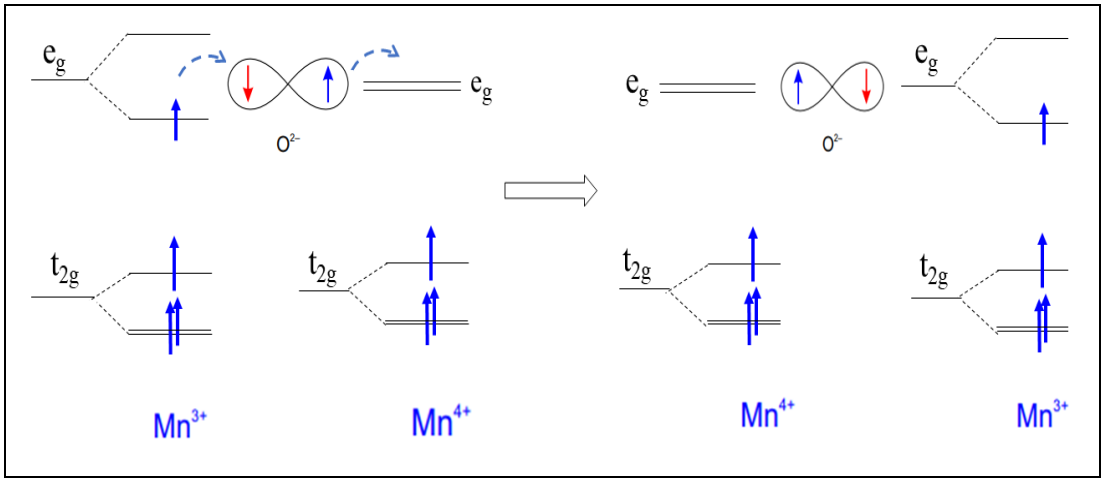
Ferromanyetik düzen, değiş-tokuş etkileşimi nedeniyle yarılan spin alt bantları arasındaki yeniden enerji dağıtımı nedeniyle taşıyıcıların enerjisinin düşmesi ile ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.14: RKKY etkileşim enerjisinin salınımlı kısmı.

Son olarak Perovskit manganitlerde olduğu gibi ferromanyetik düzeni tanımlayan, Mn'nın tam dolu olmayan d-kabukları ile taşıyıcı yükler arasındaki dolaylı bir etkileşim olan çif değiş-tokuş etkileşimi Zener tarafından ortaya atılmıştır [66]. Bu etkileşim birbirinden faklı oksidayson durumlarındaki iyonlar arasında meydana gelen kuantum mekaniksel ve dolaylı bir manyetik etkileşimdir. Zener'e göre atom-içi Hund enerjisi sonsuza gider ($J_H \rightarrow \infty$) ve spinler bir iyondan diğer iyona sıçrama yaparken spin yönünü değiştiremezler; Sıçrama olabilmesi için komşu iki iyonun çekirdek (t_{2g}) spinlerinin birbirine paralel olması şarttır. Sistemin toplam serbest enerjisinin en az olabilmesi için sistemde iletim elektronları mevcut olduğunda ferromanyetik etkileşimlerin tercih edildiğini öne sürmüştür. Örneğin, katkısız Lantanyum Manganit kristalinde tüm elektronlar atomik orbitallerde lokalizedir ve bu kristal yalıtkan ve antiferromanyetiktir. Zener, sisteme boşluk (hole) katkılanması ile yapının elektriksel iletkenlik ve ferromanyetik durum sergilediğini açıklamış ve böylece iletkenlik ve ferromanyetizmanın birbirini destekleyen iki mekanizma olduğunu göstermiştir. Bu etkileşim dolaylı bir etkileşim olarak tanımlanır ve bunun nedeni, teoriye göre, iki Mn iyonu arasında elektron iletiminin aralarındaki O iyonu sayesinde olmasıdır. Mn^{+3}

iyonun e_g seviyesindeki elektron kendiliğinden O'nun 2p-orbitaline, O'nun 2p-orbitalindeki elektron ise kendiliğinden Mn^{+4}'ün e_g seviyesine sıçrar. Bu sürece de çift-değiş tokuş denir. Şekil 2.15'te bu etkileşim şematik olarak gösterilmiştir [41].

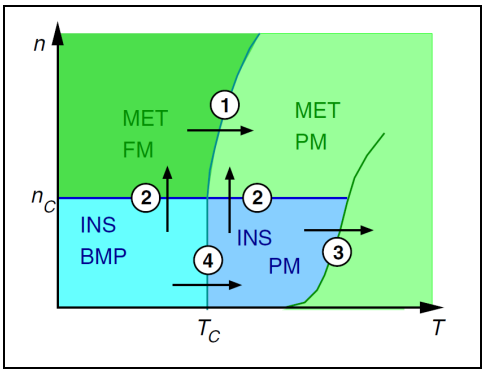


Şekil 2.15: Çift değiş-tokuş etkileşiminin şematik gösterimi.

2.7.3. Bağlı Manyetik Polaronlar

Manyetik yarı iletkenlerle bağlantılı olarak bağlı manyetik polaronlar (BMP'ler) kavramı, ilk olarak oksijen bakımından yetersiz EuO'da düşük sıcaklıkta metal-yalıtkan geçişini açıklamak için ortaya atılmıştır [67]. BMP modelinde, oksijen boşlukları hem elektron dönoru hem de elektronları bağlayarak yalıtkanlığa neden olan elektron tuzakları olabilir. Elektron boşluğu tarafından tuzaklanan her elektron, kendi yörüngesi içinde yer alan kafesteki yerel momentler ile ferromanyetik kuplaj yapar, böylece büyük bir net manyetik momente sahip bağlı bir polaron ortaya çıkar. Sistemde komşu polaronlar güçlü bir şekilde etkileşmezse, paramanyetik ve yalıtkan durum oluşur. Bununla birlikte, belirli polaron-polaron mesafeleri ve elektron-elektron ve elektron-yerel moment değiş-tokuş sabitlerinin kombinasyonları ile polaronlar ferromanyetik bir şekilde çiftlenebilir [68], [69]. Herhangi bir niceliksel öngörüde bulunmak zordur, ancak iki BMP arasındaki değiş tokuşun ferromanyetik düzene neden olduğu kritik mesafe değeri birkaç Bohr yarıçapı düzeyindedir [69]. Değiş-tokuş etkileşiminin genliği daha sonra mesafe ile hızla düşer. Kritik bir elektron yoğunluğunun üzerinde, boşluğun çekici potansiyeli ortaya çıkar, dönor elektronlar bağlanmaz hale gelir ve sistem metalik (bir Mott yalıtkan-metal geçişine benzer şekilde) ve sıcaklığa bağlı olarak ya paramanyetik ya da ferromanyetik düzen gözlenir

[70]. Şekil 2.16'da bağlı manyetik polaronların teorik faz diyagramları gösterilmiştir [64].



Şekil 2.16: Manyetik safsızlıkla katkılanmış, oksijen eksikliği olan bir yarı iletkenin şematik faz diyagramı.

Şekil 2.16'da taşıyıcı yoğunluğu n ve sıcaklık T'nin fonksiyonları olarak farklı fazlar gösterilmiştir. BMP fazındaki bağlı manyetik polaronlar ferromanyetik olarak çiftlenebilir. İşaretli geçişler şunlardır: (1) Tc'de metal fazda ferromanyetik-paramanyetik faz geçişi, (2) $n \geq n_c$ için yalıtkan-metal geçişlerini, (3) elektronların ısıl olarak yalıtkan-metal geçişi iletim bandına uyarılmasını ve (4) bağlı manyetik polaronlardan atomik paramanyetik düzene geçişi açıklamaktadır [64].

2.8. ZnO'nun Elektronik ve Optik Özellikleri

Bir yarıiletkenin band yapısı elektronik yapısının temelidir. Sonuç olarak, band yapısı ile ilgili net bilgilere sahip olunduğunda teknolojik uygulamalar için elverişliliği elektronik açıdan anlaşılabilir. ZnO band yapısını anlayabilmek için birçok teorik çalışmalar çeşitli karmaşıklıklarda yapılmıştır. Bununla beraber sayılı sayıda deneysel çalışmalar da mevcuttur. X-ışını/UV absorbsiyon veya emisyon çalışmaları ile katı malzemelerin elektronik çekirdek seviyeleri anlaşılamaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar genelde elektronik seviyeler arası geçişe karşılık gelen enerji değerlerinin yorumlanması üzerinedir. Çalışılan bir başka teknik ise fotoelektron spektroskopisi kullanarak X-ışını bölgesinde fotoelektrik etkiyi incelemektir. ZnO üzerine yapılan ilk teorik çalışma 1969 yılına kadar uzanmaktadır. Daha sonra birçok deneysel çalışmalar yapılsa da külçe (bulk) ZnO'nun band yapısını en iyi açıklayan çalışma Röossler tarafından yapılmıştır [71]. İlk deneysel çalışma X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile

yapılmıştır [72]. Sonuç olarak, ZnO içindeki Zn 3d seviyeleri açık bir şekilde açıklanmış ve daha önce enerji değerleri üzerine yapılan teorik ve deneysel çalışmalar arasındaki uyuşmazlığın nedeninin açısal momentum ile ilgili olduğu anlaşılmıştır. Devam eden yıllarda yeni teorik teknikler ile (lokal yoğunluk yaklaşımı ve "tight-binding") enerji seviyeleri hesaplamaları daha basit hal almıştır. Bu yaklaşımlarla tatmin edici deneysel/teorik benzerlikler elde edilmiştir. Yeni bilgisayar destekli hesaplama teknikleri ile teorik çalışmalar ZnO 3d seviyelerinin etkilerini hesaba katarak valans band durumları oluşturulmuştur [73]. Açıya bağlı fotoelektron spektroskopisi ile ZnO (0001) elektronik yapısı üzerine çalışmalar ile normal ve normal-dışı emisyon spektrası, Zn 3d durumları aynı zamanda külçe ve yüzey durumları hakkında değerli bilgiler vermiştir. Bununla beraber ZnO'ya Mn katkılayarak elektronik yapısındaki değişimleri gözlemleyen birçok çalışma mevcuttur.

Güncel çalışmalardan birkaçı incelendiğinde ZnMnO kristallerinin optik ve elektronik yapıları hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Peroksit moleküler ışın epitaksi yöntemi ile büyütülen ZnMnO katmanları üzerine yapılan araştırmalarda filmlerin yüksek elektriksel dirence sahip olduğu gözlenmiştir. Katkılama miktarının artması ile "Band Edge" enerjisi yüksek değerlere kaymış ve durum Zn iyonları yerlerine Mn katkılanmasına bağlanmıştır ancak foton enerjisi fotolüminesans spektrumunda bu kayma gözlenmemiştir ancak genlik değerlerinde yüksek düşüş hatta x=0,8'den sonra tamamen bastırıldığı rapor edilmiştir [74].

Bir başka çalışmada MOCVD yöntemiyle büyütülen ZnMnO ince filmlerin optik ve elektronik yapıları üzerine yapılan çalışmalarda band yapısının Mn katkılaması ile değiştiği yine gözlenmiş ve bu durumun elektronik ve optik yapıyı değiştirdiği belirtilmiştir. Yapılan çalışmada elektriksel hareketliğin (mobilite) Mn safsızlığı ile birlikte dramatik olarak düştüğü, bu durumun asıl nedeninin yük taşıyıcı yoğunluğu değil aktivasyon enerjisi ile ilgili olduğu rapor edilmiştir [75]. Aslında Mn^{+2} ile ilişkili elektronik ve optik özelliklerin incelenmesi ZnMnO'da değiş-tokuş, süper-değiş-tokuş paramanyetik/antiferromanetik etkileşimleri daha iyi anlayabilmek için kritik öneme sahiptir [76].

3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1. Malzeme Üretim Teknikleri

$Zn_{1-x}Mn_xO$ (x=0,01 ile x=,01 arasında) yapısındaki numuneler iki farklı alttaş üzerine aynı üretim teknikleri kullanılarak üretilmiştir. İki seri (nano-rod ve nano-küre) cam üzerine, diğer seri ise silikon alttaş üzerine büyütülmüştür. Bileşikler Sol-Jel tekniği ile hazırlanarak "dip-coating" tekniği ile film şeklinde dönüştürülmüştür.

3.1.1. Cam Alttaş Üzerine Numunelerin Büyütülmesi

Bu seri içindeki tüm numuneler nano-rod şeklinde üretilmiştir. Mn katkılı ZnO nano-rodları hazırlamak için kimyasal bileşikler olarak Çinko klorid [$ZnCl_2$], mangan (II) klorid tetrahidrat [$MnCl_2$ x$4H_2O$], etelin glisol monometil eter [$CH_3OCH_2CH_2OH$] ve etanolamin [$HOCH_2CH_2NH_2$] bileşikleri sırasıyla Zn^{2+} kaynağı, çözücü ve stabilizatör olarak kullanılmıştır. Homojen ve temiz çözelti elde etmek için, farklı uygun katkılama içeriğine (0, 1, 2, 5 ve 10) sahip 12 mmol çinko klorür ve mangan (II) klorür tetrahidrat, manyetik karıştırıcı üzerinde 15 ml etilen glikol monometil eter içinde, oda sıcaklığında, yarım saat süreyle tek tek çözülmüştür. Hazırlanan çözeltiler, sürekli karıştırılarak uygun çinko klorür ve mangan (II) klorür tetrahidrat içeriklerine göre aynı cam kap içerisinde ayrı ayrı karıştırılmıştır. Daha sonra uygun miktarda etanolamin, daha iyi kristalleşme elde etmek için pH'ı yaklaşık 10'a düzenlemek amacıyla damlalar şeklinde ilave edilmiştir. Takiben, toplam solüsyon büyütme işleminden önce istenilen olgunlaşmaya ulaşabilmesi için 24 saat karıştırılmıştır.

Film örnekleri bir dikey fırında, 400 °C'de, bilgisayar kontrollü daldırarak kaplama sistemi ile cam substrat üzerine büyütülmüştür. Sonra, filmler yatay bir fırında 550 °C'de hava ortamında 1 saat tavlanmıştır.

3.1.2. Si Alttaş Üzerine Numunelerin Büyütülmesi

Bu seri içindeki tüm numuneler granüler yapıda üretilmiştir. Üretim süreci Bölüm 4.1.1'deki ile aynıdır. Ancak numunelerin üretilmesi için kullanılan kaynak numuneler farklılık göstermektedir.

3.2. X-Işını Kırınımı Spektroskopisi

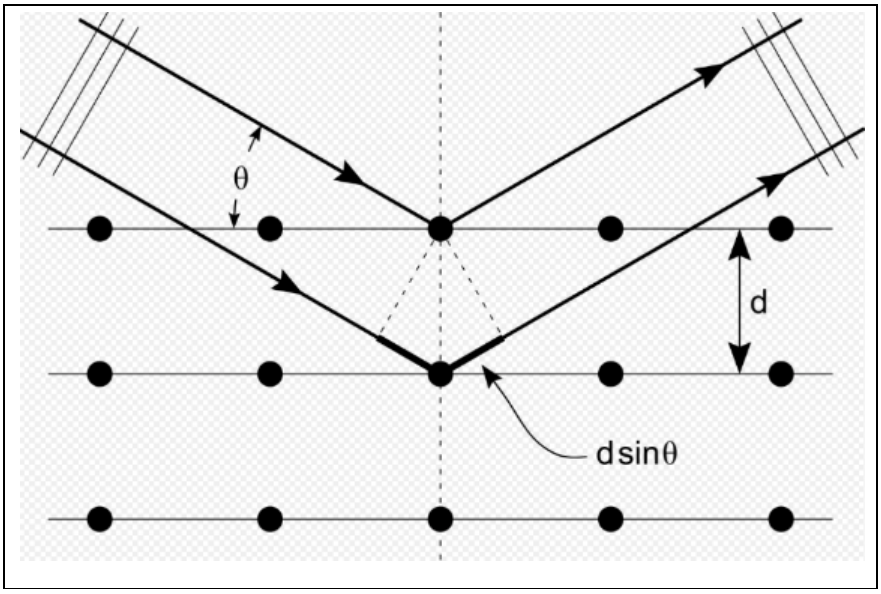
X-ışınlar KeV fotonlarıdır. Atomik X-ışınları düşük atom sayılı atomlarda iç kabuklara elektronik geçişler sırasında yayılırlar. X-ışınları yüksek enerjili elektromanyetik ışımalardır. Dalga boylar 10 piko-nano metre arasında, frekansları ise $3x10^{15}$ ile $3x10^{18}$ hz arasındadır. Bu ışınlar maddeler ile fotoabsorbsiyon, Compton saçılımı ve Rayleigh saçılımı isimli üç yolla etkileşime girer. Bu etkileşimlerin şiddeti X-ışınının enerjisi ve malzemenin temel atomik yapısına bağlıdır. Ancak kimyasal yapıya bağlı değildir çünkü bu fotonlar kimyasal bağlanma enerjilerinden çok fazla enerjiye sahiptir. Düşük enerjilerde fotoabsorbisyon veya fotoelektrik absorbsiyon baskın iken yüksek enerjilerde Compton etkilidir.

X-ışınları bir vakum tüpü içinde üretilir. Bu tüp içinde katot elektronları yüksek voltaj ile hızlandırılarak bir metal anoda çarptırılır ve X-ışını üretilir. X-ışınları kristalografide kritik öneme sahiptir çünkü saçılım açılarına göre malzemelerin kristal yapıları hakkında bilgi edinilebilir. Işınlar malzemelere gönderildikten sonra belirli açılarda saçılmalar yaparlar. Bu açılar ve genlik değerleri ile elektron yoğunluğunun 3 boyutlu fotoğrafları çıkarılabilir ve böylece kristaldeki atomların konumları, kimyasal bağlar, kristografik bozukluklar gibi birçok özellik incelenebilir.

Kristallerde atomlar düzgün şekilde sıralanmıştır. Atomlar daha doğrusu atomun elektronların X-ışınlarının saçılmasına neden olur. Aslında elektronlarla etkileşim sonucu ortaya çıkan ikinci X-ışınları gözlenmektedir. Bu olaya elastik saçılma denir ve elektronlara saçılgaç (scatterer) adı verilir. Düzgün sıralanmış bu elektronlar düzgün küresel dalgalar üretirler. Ancak bu dalgalar birçok yönde yıkıcı girişim yapsalar da belirli yönlerde yapıcı girişime uğrarlar. Bu olay fiziksel olarak Bragg yasası ile ifade edilir [77].

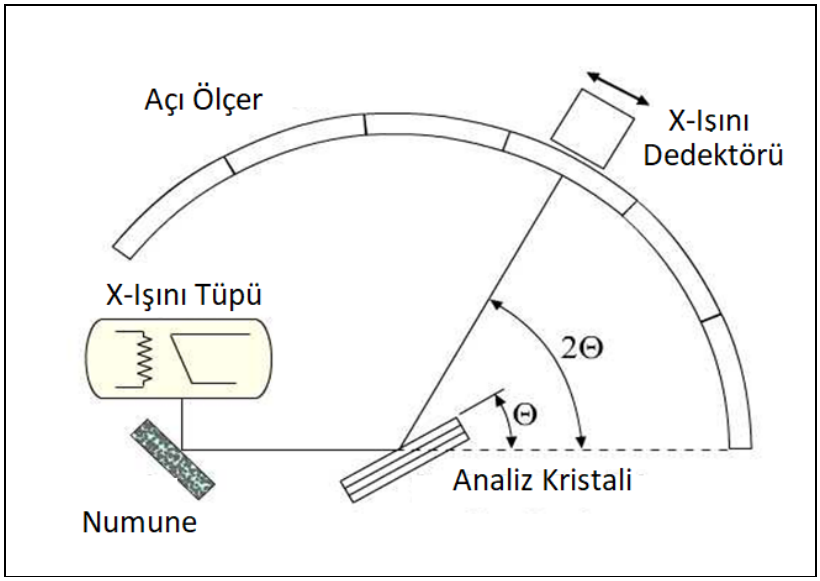
$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.1}$$

Burada d kırınım düzlemleri arasındaki mesafe, kırınım düzlemi ile gelen ışın arasındaki açı, n bir tam sayı ve λ gelen ışının dalga boyudur. Kırınım deseninde ortaya çıkan bu özel noktalar yansıma noktaları olarak adlandırılır. Şekil 3.1'de Bragg kırınımı şematik olarak gösterilmiştir [41].



Şekil 3.1: Bragg kırınımın şematik gösterimi.

Bir X-ışını spektrometresi birkaç temel bileşenden meydana gelir: Yüksek voltaj kaynağı (50 kV-100 kV), geniş band X-ışını tüpü, genellikle tungsten anot ve berilyum cam, örnek tutucu, bir analiz kristali, açıölçer ve detektör cihazı (Şekil 3.2) [78].



Şekil 3.2: Tipik bir X-Işını spektrometresinin şematik görünümü.

Tüpten yayılan sürekli X-spektrumu numunedeki karakteristik spektral X-ışını çizgilerini uyarır. Doğadaki 92 elementin karakteristik bir spektrumu vardır. Optik spektruma göre X-ışını spektrumu basittir. Genellikle en güçlü çizgi K_α malzemeyi tanımlamaya yeterlidir. Belirli bir çizginin varlığı, bir elementin varlığına işaret eder ve yoğunluk, örnekteki belirli elementin miktarıyla orantılıdır. Karakteristik çizgiler, Bragg koşulu tarafından verilen bir açı altında bir kristalden, analizörden yansıtılır. Numune tüm kırınım açıları boyunca, detektör ise bunlara karşılık gelen 2-teta açıları boyunca döner. Hassas bir detektör ile tüm fotonlar sayılır. Detektörlerin açı boyunca adımlatılması ve belli bir süre yerinde bırakılmasıyla, her açısal konumdaki sayım sayısı çizgi yoğunluğunu verir. Bu sayımlar, uygun bir görüntüleme birimi ile bir eğri üzerine çizilebilir. Karakteristik X-ışınları belirli açılarda çıkar ve her X-ışını spektral çizgisinin açısal konumu bilindiğinden ve kaydedildiğinden, numunenin bileşimini bulmak kolaydır.

Bu tez çalışmasında XRD ölçümleri Rigaku 2000 DMAX kırınımölçer ile yapılmıştır. Kullanılan X-ışınları $K\alpha$ (1.5418 A) durumdadır. Şekil 3.3'te kullandığımız XRD sistemi gösterilmiştir.

(a) (b)

Şekil 3.3: XRD sistemi, (a) içten görünüş, (b) dıştan görünüş.

3.3. Yüzey Görüntüleme Teknikleri

Tez çalışmasında yüzey görüntüleme tekniklerinden Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) teknikleri kullanılmıştır.

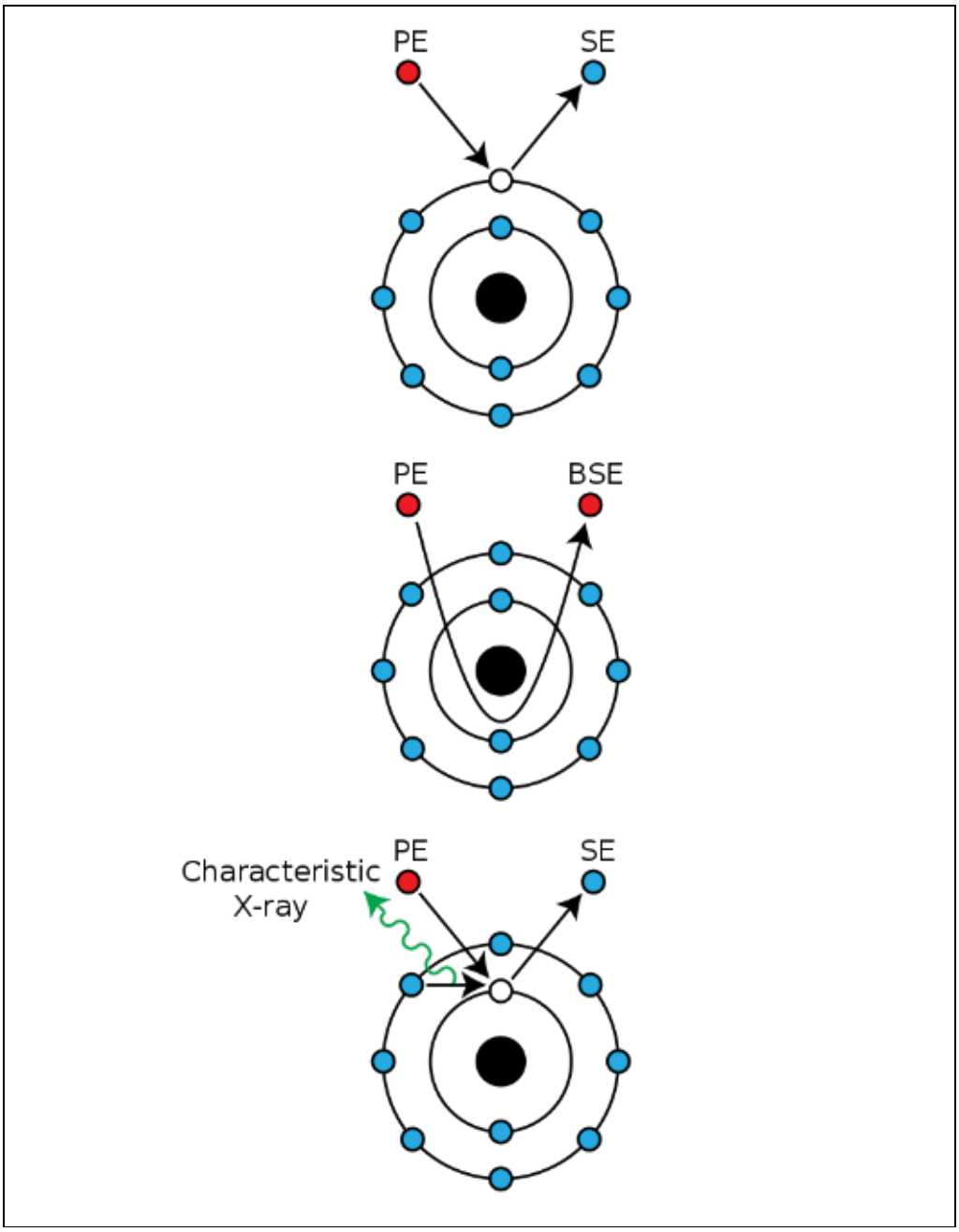
SEM, numune yüzeyinin elektronlar ile taranması prensibi ile çalışan bir mikroskoptur. Yüzeye odaklanan elektronların yüzey atomlarıyla etkileşime girmesinden dolayı yüzey yapısı hakkında bilgi edilebilir. SEM ile çok hassas çözünürlüklerde bilgi elde edilebilir. Genellikle, elektronlar tarafından uyarılan atomların yaydığı ikincil elektronların tespit edilmesi prensibine göre çalışır. Örnek kristal taranarak ve detektör yardımıyla yayılan ikincil elektronlar toplanır ve yüzeyin yapısını gösteren dijital bir görüntü oluşturulur. Şekil 3.4'te bir atom örneğinde ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve karakteristik X-ışınlarının yayılma prensipleri gösterilmiştir.

Tipik bir SEM'de, bir tungsten filaman katodu takılı bir elektron tabancasından bir elektron ışını yayılır. Tungsten normalde termiyonik elektron tabancalarında kullanılır, çünkü tüm metaller arasında en yüksek erime noktasına ve en düşük buhar basıncına sahiptir, bu nedenle elektron emisyonu için elektrikle ısıtılmasına izin verir ve nispeten düşük maliyetidir [79].

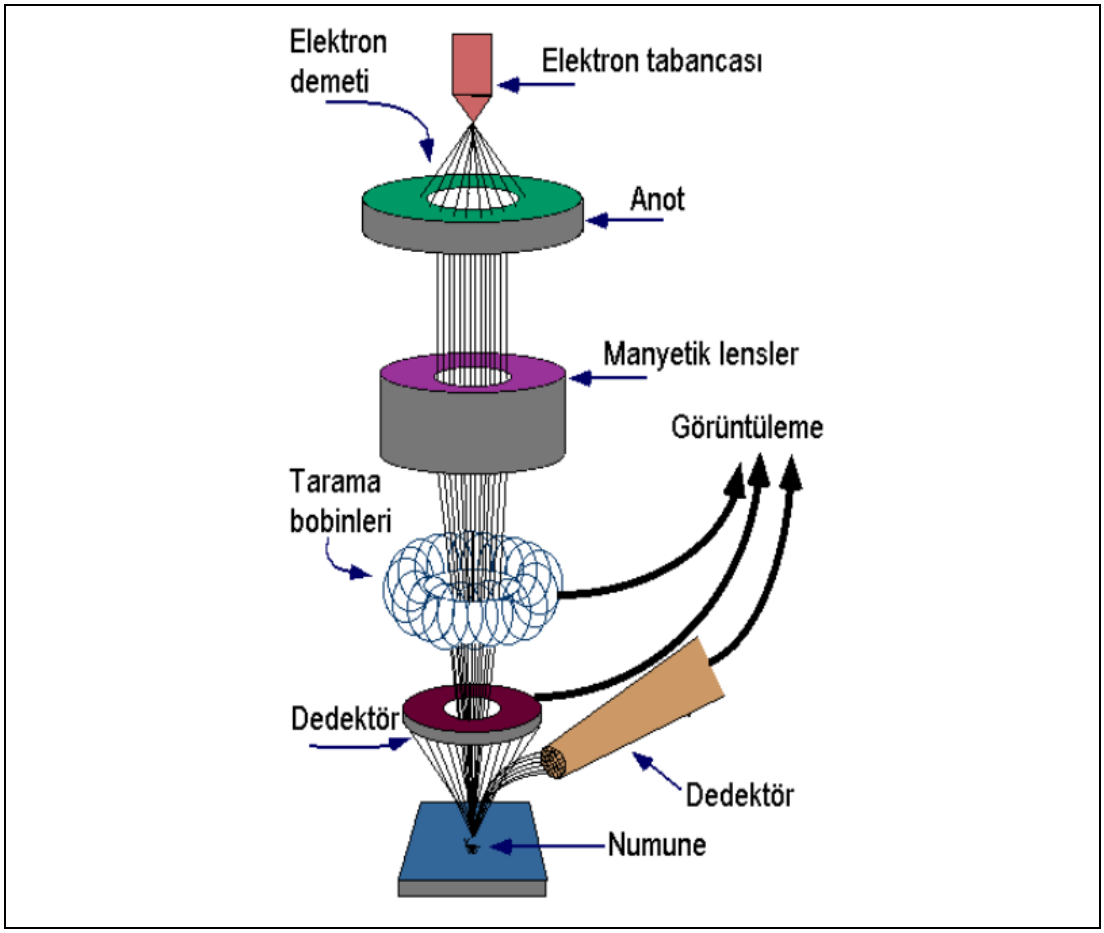
Genel olarak 0.2 keV ila 40 keV arasında değişen bir enerjiye sahip olan elektron ışını, bir veya iki yoğunlaştırıcı mercek tarafından yaklaşık 0.4 nm ila 5 nm çapında bir noktaya odaklanır. Işın, elektron kolonundaki, tipik olarak son lensteki, x ve y eksenlerindeki ışını saptıran, tarama bobinlerinin veya yansıtıcı plakalarının çiftlerinden geçer, böylece örnek yüzeyinin dikdörtgen bir alanını tarar.

Birincil elektron ışını numune ile etkileşime girdiğinde, elektronlar, 100 nanometre ve 5 mikrometre arasındaki uzunluğa sahip yüzey aralıklarında tekrarlanan rastgele saçılma ve absorbsiyon ile enerji kaybederler. Etkileşim hacminin boyutu, elektronun enerjisine, örnek numunenin atom numarasına ve numunenin hacimsel yoğunluğuna bağlıdır. Elektron ışını ile numune arasındaki enerji değişimi, yüksek enerjili elektronların elastik saçılma ile yansıması, esnek olmayan saçılma ile ikincil elektronların emisyonu ve her biri özel detektörlere tarafından tespit edilebilen elektromanyetik radyasyon emisyonu ile sonuçlanır. Numune tarafından emilen ışın akımı da tespit edilebilir ve numune akımının dağılımının görüntülerini oluşturmak

için kullanılabilir. Bir bilgisayar monitöründe (veya eski modeller için, bir katot ışın tüpünde) parlaklıkta varyasyonlar olarak görüntülenen sinyalleri yükseltmek için çeşitli tiplerde elektronik amplifikatörler kullanılır. Bilgisayar video hafızasının her pikseli, mikroskoptaki numune üzerindeki ışının pozisyonu ile senkron edilerek görüntü oluşturulur. Oluşan görüntü numunenin taranan bölgesinden yayılan sinyalin yoğunluğunun bir dağılım haritasıdır. Daha eski mikroskoplar görüntüleri filme çeker, ancak çoğu modern cihaz dijital görüntüler toplar [80].



Şekil 3.4: İkincil elektronlar (PE), geri saçılan elektronlar (BSE) ve karakteristik X-ışınlarının yayılma prensipleri.



Şekil 3.5: SEM cihazının şematik gösterimi.

Taramalı elektron mikroskobu Şekil 3.5'te gösterildiği gibi, optik kolon, örneğin yerleştirildiği bölme ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır [80]. Optik kolon bölümden; elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı manyetik lensler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer alır. Manyetik lens sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Paskal vakum altında tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan detektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

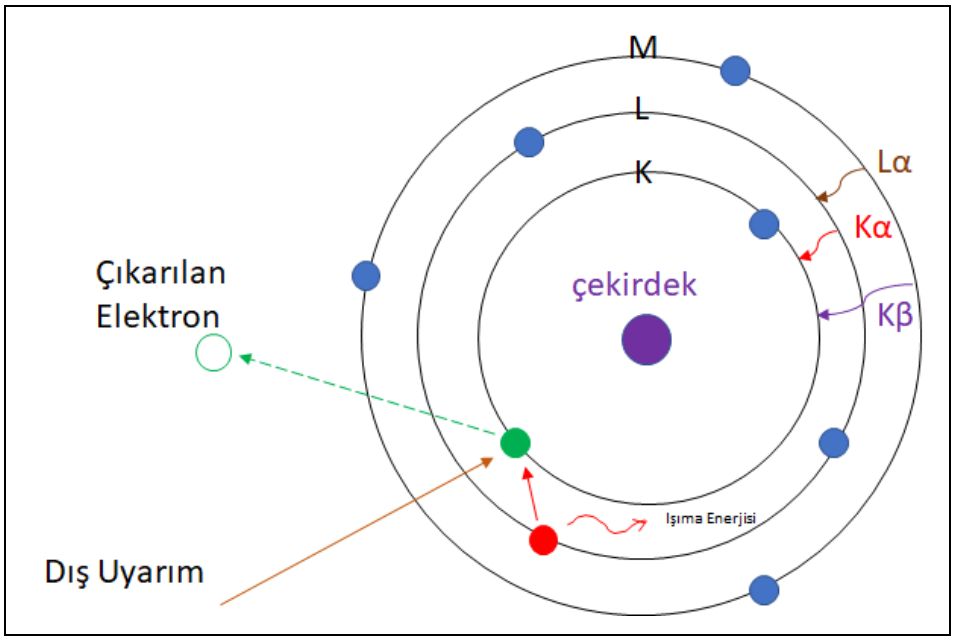
Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS, EDX, EDXS veya XEDS), bazen enerji dağıtıcı X-ışını analizi (EDXA) veya enerji dağıtıcı X-ışını mikroanalizi (EDXMA) olarak da adlandırılır, temel analiz veya kimyasal için kullanılan analitik

bir tekniktir. X-ışını uyarma kaynağı ile bir numunenin etkileşimine dayanır. Karakterizasyon yetenekleri, büyük ölçüde, her bir elementin elektromanyetik emisyon spektrumunda benzersiz bir pike izin veren benzersiz bir atomik yapıya sahip olduğu temel ilkesine bağlıdır. Tepe konumları, Moseley yasası tarafından tipik bir EDX cihazının deneysel çözünürlüğünden çok daha iyi bir doğrulukla tahmin edilir.

Bir numuneden karakteristik X-ışınlarının emisyonunu uyarmak için, incelenen numuneye bir X-ışını demeti odaklanır. Numune içindeki bir atom, ayrı enerji seviyelerinde temel durum (veya uyarılmamış) elektronlar veya çekirdeğe bağlı elektron kabukları içerir. Gelen ışın, iç kabuktaki bir elektronu harekete geçirebilir ve elektronun bulunduğu yerde bir elektron deliği (hole) oluştururken onu bulunduğu kabuktan çıkarabilir. Dıştaki, daha yüksek enerjili bir kabuktan bir elektron daha sonra deliği doldurur ve daha yüksek enerjili kabuk ile düşük enerjili kabuk arasındaki enerji farkı bir X-ışını biçiminde salınabilir. Bir örnekten yayılan X ışınlarının sayısı ve enerjisi, enerji dağıtıcı bir spektrometre ile ölçülebilir. X-ışınlarının enerjileri, iki kabuk arasındaki enerji farkının ve yayan elementin atomik yapısının karakteristiği olduğundan, EDS, numunenin temel bileşiminin ölçülmesine izin verir.
EDS kurulumunun birincil bileşenleri;

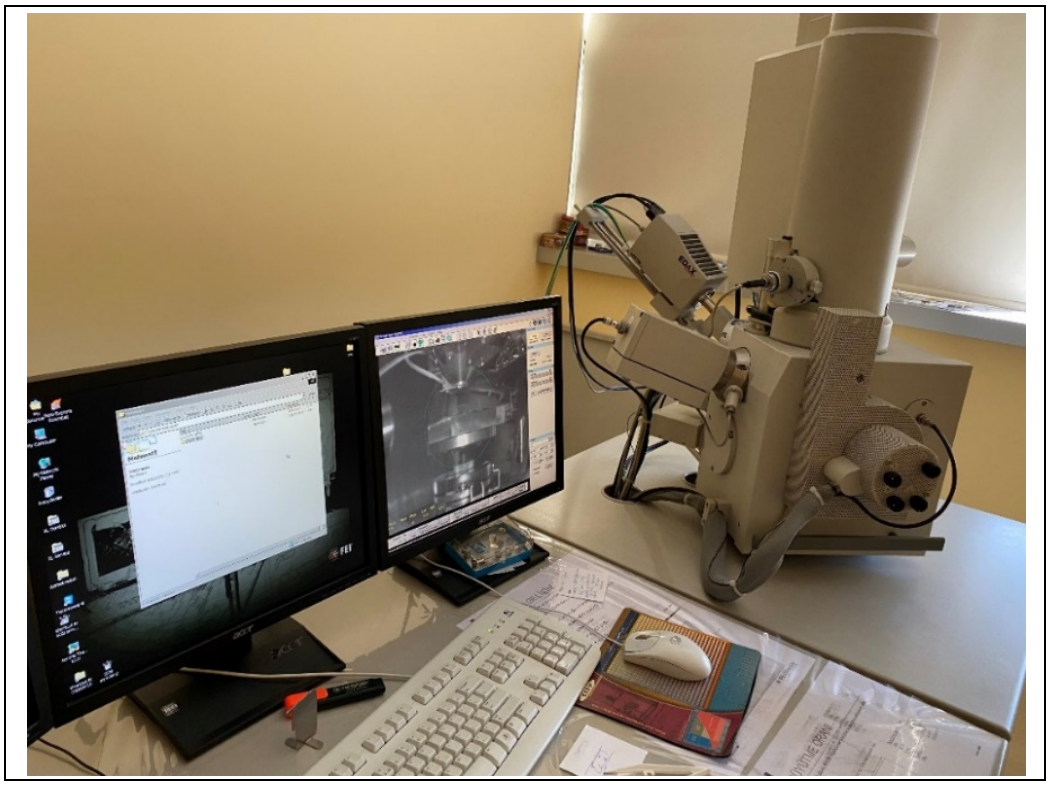
- uyarma kaynağı (elektron ışını veya x-ışını ışını),
- röntgen detektörü,
- darbe işlemcisi,
- analizci,

bölümlerinden oluşur. Elektron ışını uyarımı elektron mikroskoplarında, SEM ve taramalı geçirimli elektron mikroskoplarında (STEM) kullanılır. X ışını ışını uyarımı, X ışını floresan (XRF) spektrometrelerinde kullanılır. X ışını enerjisini voltaj sinyallerine dönüştürmek için bir detektör kullanılır; bu bilgi sinyalleri ölçen ve veri gösterimi ve analizi için bir analizöre ileten bir puls işlemcisine gönderilir. En yaygın detektör, sıvı nitrojen ile kriyojenik sıcaklıklara soğutulan Si (Li) detektörüdür. Şimdi, daha yeni sistemler genellikle Peltier soğutma sistemlerine sahip silikon sapma detektörleri (SDD) ile donatılmıştır. Şekil 3.6'da EDS çalışma prensibi gösterilmiştir [81].



Şekil 3.6: EDS çalışma prensibi.

Yüzey görüntüleme sistemi olarak çalışmalar boyunca kullandığımız SEM sistemi (EDAX Amatek) Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: SEM sistemi.

3.4. Mıknatıslanma Ölçüm Teknikleri

3.4.1. Elektron Paramanyetik Rezonans

Elektron paramanyetik rezonans (EPR) veya elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi, eşleşmemiş elektronlara sahip materyalleri incelemek için bir yöntemdir. EPR'nin temel kavramları nükleer manyetik rezonans (NMR) ile benzerdir, ancak atomların çekirdek spini yerine uyarılan elektron spini ön plandadır. EPR spektroskopisi özellikle metal kompleksleri veya organik radikalleri incelemek için kullanışlıdır.

Tüm elektronların manyetik momentleri ($m_s = \pm\frac{1}{2}$) ve spin kuantum sayıları ($s = \frac{1}{2}$) vardır. Harici bir H manyetik alan altında manyetik momentler antiparalel ($m_s = -\frac{1}{2}$) veya paralel ($m_s = \frac{1}{2}$) şeklinde yönelirler. Her yönelimin Zeeman etkisinden dolayı bir enerji değeri vardır [25]:

$$E_{zeeman} = m_s g_e \mu_B H \tag{3.2}$$

Burada, g_e g-faktörü ($g_e = 2{,}0023$, elektron için), μ_B ise Bohr Manyetondur. Çiftleşmemiş serbest elektronun alt ve üst durumu arasındaki enerji farkı bu durumda aşağıdaki gibi olur [25].

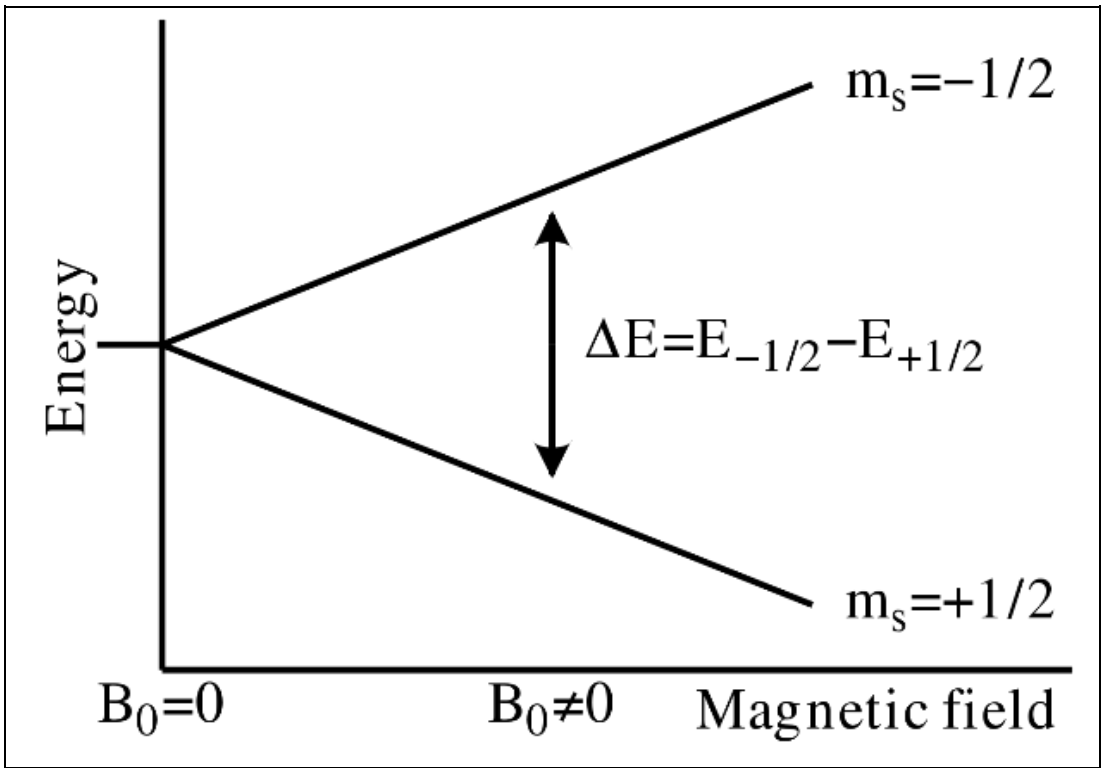
$$\Delta E_{zeeman} = g_e \mu_B H \tag{3.3}$$

g-faktörü ve Bohr Manyeton sabit olduğundan, bu eşitlikten yarılma enerjisinin direkt olarak harici manyetik alanla doğru orantılı olduğu anlaşılır.

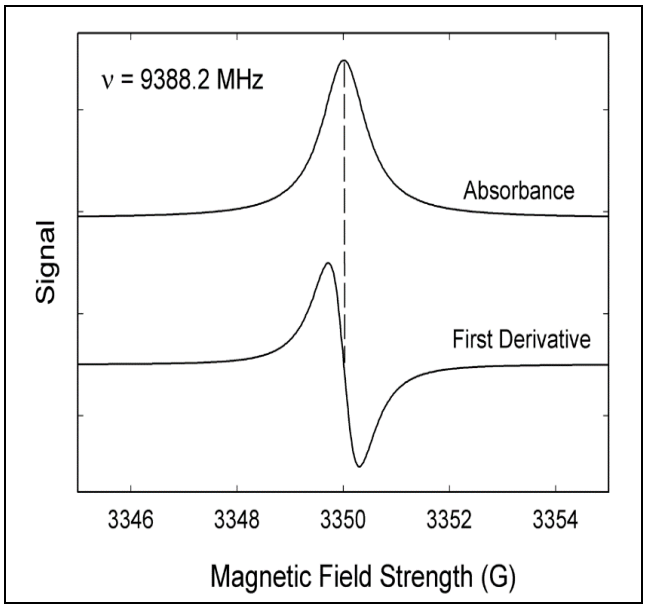
Çiftleşmemiş elektron bir foton ile uyarıldığında veya foton salınımı yaptığında iki seviye arasında geçiş yapabilir. Buradaki geçiş şartı $E_{photon} = h\nu$ rezonans durumudur. Bu ifade Denklem 4.2 ile birleştirilir ise ünlü EPR eşitliği elde edilir [25].

$$h\nu = g_e \mu_B H \tag{3.4}$$

Deneysel olarak bu ifade birçok EPR frekans ve alan değerlerinin birlikte yazılabilmesine izin verse de EPR ölçümler büyük oranda 0,35 T manyetik alanlara kadar ve mikrodalga frekanslarında (9-10 GHz) yapılmaktadır. Buna ek olarak, EPR spektroskopisi manyetik alan sabit tutularak frekans değişimi prensibine göre yapılabildiği gibi tersi de yapılabilir. Genellikle maliyetler ve pratiklik açısından frekans sabit tutularak manyetik alan değiştirilir. Bu tez çalışmasında da aynı durum söz konusudur. Bu durumda, serbest radikaller gibi paramanyetik merkezler sabit frekansta mikrodalgaya maruz bırakılır. Manyetik alanın arttırılmasıyla, manyetik enerji ile mikrodalga enerjisi eşitlenene kadar enerji seviyeleri yarılması artmaya devam eder (Şekil 3.8). Rezonans durumunda ise çiftleşmemiş elektronlar iki spin durumu arasında hareket edebilir. Maxwell-Boltzman dağılımına göre düşük durumlarda daha az elektron bulunduğu için sistem tarafından enerji soğurulur ve bu enerji bir spektrum halinde görüntülenir. Şekil 3.9'da bu durumun bir örneği gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Zeeman yarılması.



Şekil 3.9: Örnek EPR spektrumu.

Şekil 3.10: EPR sistemi.

EPR spektrumun birçok bilim dalında sayısız uygulaması mevcuttur. Örneğin fizikte F-merkezler gibi paramanyetik merkezleri belirlemek, elektronik yapıları tespit etmek gibi alanlarda kullanılabilir. EPR ölçümlerinin yapıldığı sistemi Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

3.4.2. Statik Mıknatıslanma Ölçüm Teknikleri

Manyetik moment/statik mıknatıslanma ölçümleri Quantum Design Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi'nin (PPMS) Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) modülü ile yapılmıştır. VSM, Faraday indüksiyon prensbine göre çalışmaktadır. N_s sarımlı ve A yüzey alanlı bir bobinde indüklenen elektromotor kuvvetini tespit eder. Elektromotor kuvveti ε aşağıdaki ifade ile verilir [41].

$$\varepsilon = -N_s \, d\phi \, dt \tag{3.5}$$

Burada ϕ manyetik akı olup aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\phi = BAcos\vartheta \tag{3.6}$$

Burada B manyetik akı yoğunluğu ve ϑ ise B ile bobinin yüzey normali arasındaki açıdır. Manyetik akı yoğunluğu ile manyetik alan (H) arasındaki ilişki aşağıdaki ifade ile verilir.

$$B = \mu_0 H \tag{3.7}$$

Burada μ_o vakumun manyetik geçirgenliğidir. Bobin içine M mıknatıslanmasına sahip bir malzeme yerleştirildiğinde manyetik akı aşağıdaki gibi elde edilir.

$$B = \mu_0 (M + H) \tag{3.8}$$

Manyetik akı değişimi Denklem 3.7 ile 3.8 arasındaki farka eşittir.

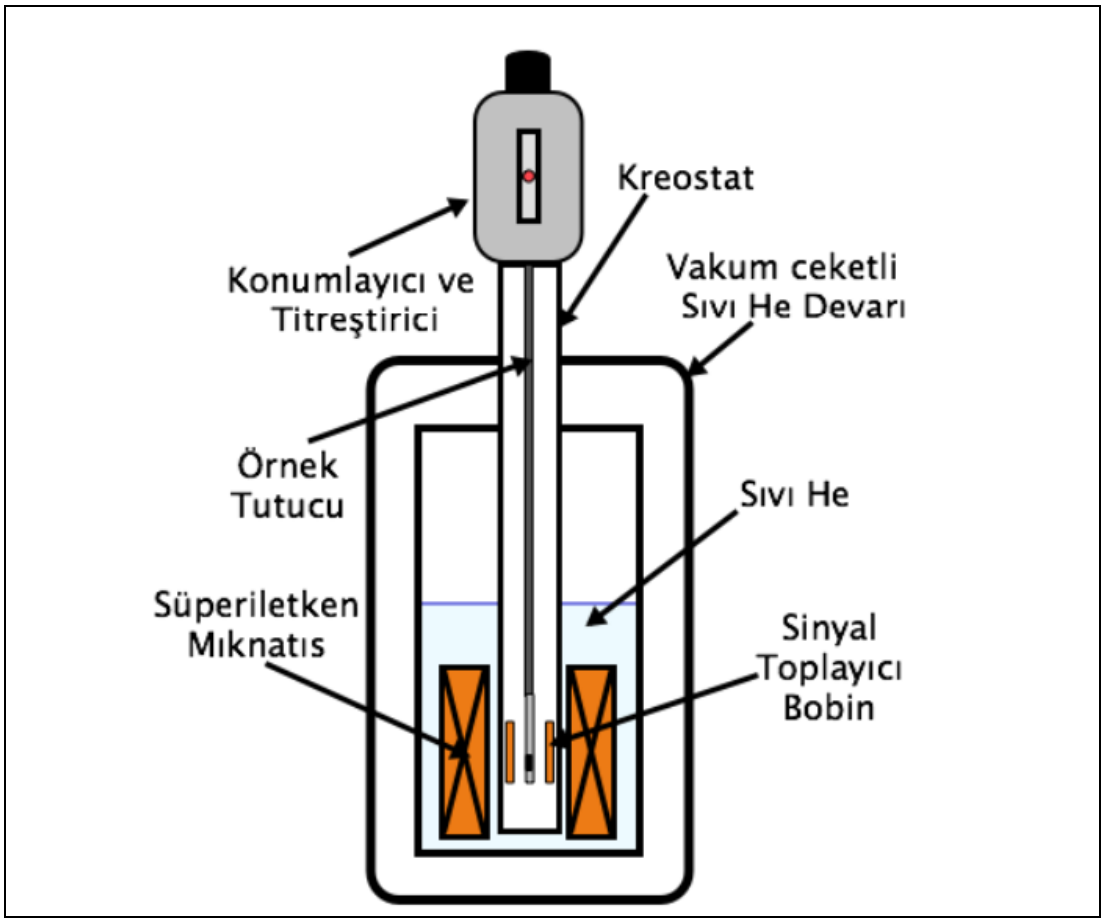
$$\Delta B = \mu_0 M \tag{3.9}$$

Denklemler toparlandığında elektromotor kuvveti ile mıknatıslanma arasında aşağıdaki ilişki aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\varepsilon dt = N_s A \mu_0 M cos\vartheta \tag{3.10}$$

Elektromotor kuvveti ölçüldüğünde mıknatıslanma ile orantılı bir sinyal elde edilir. Gerçekte, eğer sistem mıknatıslanması kesin bilinen bir başka numune ile kalibre edilirse sarım sayısı ve yüzey alanı parametrelerine gerek kalmaz [82]. Şekil 3.11'de kullanılan VSM sistemi gösteriminin görüntüsü ve Şekil 3.12'de VSM şematik görünümü verilmiştir [80]. Sistem temelde sıvı helyum içine tutulan süperiletken mıknatıs, sıcaklık kontrollü bir kriyostat, sinyal toplayıcı selenoid, numune tutucu, sıcaklık değişiminden kaynaklanan kaymaları düzeltmek için konumlayıcı ve örneğe sabit frekansta titreşim hareketi yaptıran titreştirici ile bunların elektronik bileşenlerinden oluşur. Numune, süperiletken mıknatısın merkezine yerleştirilir. Dikey, kuartz bir tutucuya bağlanan numune manyetik alan içerisinde konumlayıcı ve titreştirici ile titreşim hareketi yapar. Numunenin çevresindeki toplayıcı selenoidler titreşim hareketi sonucu oluşan ve manyetik momentin büyüklüğü ile orantılı olan sinyali toplar.

Şekil 3.11: VSM sistemi.



Şekil 3.12: VSM şematik gösterimi.

3.5. Optik Soğurma Ölçüm Teknikleri

Soğurma veya absorbsiyon spektroskopisi, bir numune ile etkileşimi nedeniyle, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak radyasyonun soğurmasını ölçen spektroskopik tekniklerin genel adıdır. Numune, yayılan alandan enerjiyi, yani fotonları emer. Soğurmanın yoğunluğu frekansın bir fonksiyonu olarak değişir ve bu değişim soğurma spektrumudur. Elektromanyetik spektrum boyunca soğurma spektroskopisi gerçekleştirilir.

Soğurma spektroskopisi, bir numunedeki belirli bir maddenin varlığını belirlemek ve çoğu durumda mevcut maddenin miktarını ölçmek için analitik bir kimya aracı olarak kullanılır. Kızılötesi ve ultraviyole görünür spektroskopi, analitik uygulamalarda özellikle yaygındır. Soğurma spektroskopisi ayrıca moleküler ve atomik fizik, astronomik spektroskopi ve uzaktan algılama çalışmalarında da kullanılır.

Soğurma spektrumlarını ölçmek için çok çeşitli deneysel yaklaşımlar vardır. En yaygın sistem, üretilen bir radyasyon demetini bir numuneye yönlendirmek ve içinden geçen radyasyonun yoğunluğunu tespit etmektir. İletilen enerji, soğurma hesaplamak için kullanılabilir. Kaynak, örnek düzenleme ve tespit tekniği, frekans aralığına ve deneyin amacına bağlı olarak önemli ölçüde değişir.

Bir malzemenin soğurma spektrumu, malzeme tarafından emilen radyasyonun bir dizi frekans boyunca fraksiyonudur. Soğurma spektrumu temel olarak malzemenin atomik ve moleküler bileşimi tarafından belirlenir. Radyasyonun, moleküllerin iki kuantum mekaniği durumu arasındaki enerji farkıyla eşleşen frekanslarda absorbe edilmesi daha olasıdır. İki durum arasındaki bir geçiş nedeniyle oluşan soğurma, soğurma çizgisi olarak adlandırılır ve bir spektrum tipik olarak birçok çizgiden oluşur.

Soğurma çizgilerinin oluştuğu frekanslar ve bunların nispi yoğunlukları, öncelikle numunenin elektronik ve moleküler yapısına bağlıdır. Frekanslar ayrıca numunedeki moleküller arasındaki etkileşimlere, katılardaki kristal yapıya ve çeşitli çevresel faktörlere (örneğin, sıcaklık, basınç, elektromanyetik alan) bağlı olacaktır. Çizgiler ayrıca, esas olarak sistemin spektral yoğunluğu veya durumlarının yoğunluğu tarafından belirlenen bir genişliğe ve şekle sahip olacaktır.

Absorbsiyon spektroskopisine yönelik en basit yaklaşım, bir kaynakla radyasyon üretmek, bir detektörle bu radyasyonun referans spektrumunu ölçmek ve ardından ilgili numuneyi kaynak ile detektör arasına yerleştirdikten sonra numune spektrumunu yeniden ölçmektir. Ölçülen iki spektrum daha sonra malzemenin absorbsiyon spektrumunu belirlemek için birleştirilebilir. Tek başına numune spektrumu absorbsiyon spektrumunu belirlemek için yeterli değildir çünkü deneysel koşullardan kaynak spektrumu, kaynak ile detektör arasındaki diğer materyallerin absorbsiyon spektrumları ve detektörün dalgaboyuna bağlı olarak değişecektir. Referans spektrumu, bu deneysel koşullardan aynı şekilde etkilenecektir ve bu nedenle tüm kombinasyon, materyalin absorbsiyon spektrumunu verir.

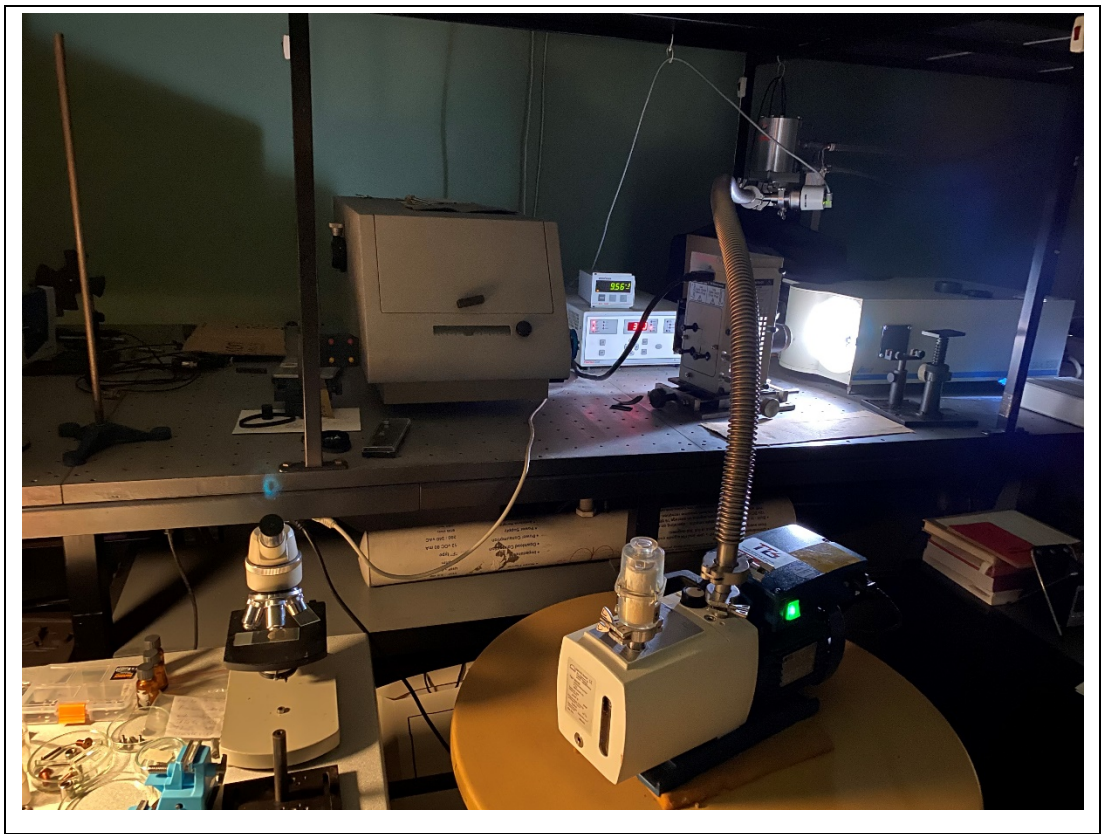
Elektromanyetik spektrumu kapsamak için çok çeşitli radyasyon kaynakları kullanılmaktadır. Spektroskopi için, genellikle bir kaynağın, absorbsiyon spektrumunun geniş bir bölgesini ölçmek için geniş bir dalga boyunu kapsaması arzu edilir. Bazı kaynaklar doğal olarak geniş bir spektrum yayar. Bunların örnekleri, kızılötesi içindeki kürecikleri veya diğer siyah cisim kaynaklarını, görünür ve ultraviyole ve röntgen tüplerindeki cıva lambalarını içerir. Yakın zamanda geliştirilmiş, yeni bir geniş spektrumlu radyasyon kaynağı, tüm bu spektral bölgeleri

kapsayan, senkrotron radyasyonudur. Diğer radyasyon kaynakları dar bir spektrum oluşturur, ancak emisyon dalga boyu bir spektral aralığı kapsayacak şekilde ayarlanabilir. Bunların örnekleri, mikrodalga bölgesindeki klistronları ve kızılötesi, görünür ve ultraviyole bölgedeki lazerlerdir (ancak tüm lazerlerin ayarlanabilir dalga boyları yoktur).

Radyasyon gücünü ölçmek için kullanılan detektör, ilgili dalga boyu aralığına da bağlı olacaktır. Çoğu detektör, oldukça geniş bir spektral aralığa duyarlıdır ve seçilen sensör genellikle belirli bir ölçümün hassasiyet ve gürültü gereksinimlerine daha fazla bağlı olacaktır. Spektroskopide yaygın olan detektör örnekleri arasında mikrodalgada heterodin alıcılar, milimetre dalga ve kızılötesi bolometreler, cıva kadmiyum tellür ve kızılötesinde diğer soğutulmuş yarı iletken detektörler ve görünür ve ultraviyole foto-diyotlar ve foto-çoğaltıcı tüpler bulunur.

Hem kaynak hem de detektör geniş bir spektral bölgeyi kapsıyorsa, spektrumu belirlemek için radyasyonun dalga boyunu çözmenin bir yolunu da bulmak gerekir. Radyasyonun dalga boylarını uzamsal olarak ayırmak için genellikle bir spektrograf kullanılır, böylece her dalga boyundaki güç bağımsız olarak ölçülebilir. Spektrumu belirlemek için interferometri kullanmak da yaygındır. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi bu tekniğin yaygın olarak kullanılan bir uygulamasıdır.

Bir absorbsiyon spektroskopi deneyi oluştururken dikkate alınması gereken diğer iki konu, radyasyonu yönlendirmek için kullanılan optikler ve numune materyalini (küvet veya hücre olarak adlandırılır) tutma veya içerme araçlarını içerir. Çoğu UV, görünür ve NIR ölçümü için hassas kuvars küvetlerinin kullanılması gereklidir. Her iki durumda da ilgilenilen dalga boyu aralığında nispeten az absorbsiyona sahip materyallerin seçilmesi önemlidir. Diğer malzemelerin absorbsiyonu numuneden absorbsiyonu engelleyebilir veya maskeleyebilir. Örneğin, birkaç dalga boyu aralığında numuneyi vakum altında veya nadir bir gaz ortamında ölçmek gerekir çünkü atmosferdeki gazlar engelleyici absorbsiyon özelliklerine sahiptir. Optik soğurma ölçümleri için kullanılan sistem Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Optik özellikler ölçüm sistemi.

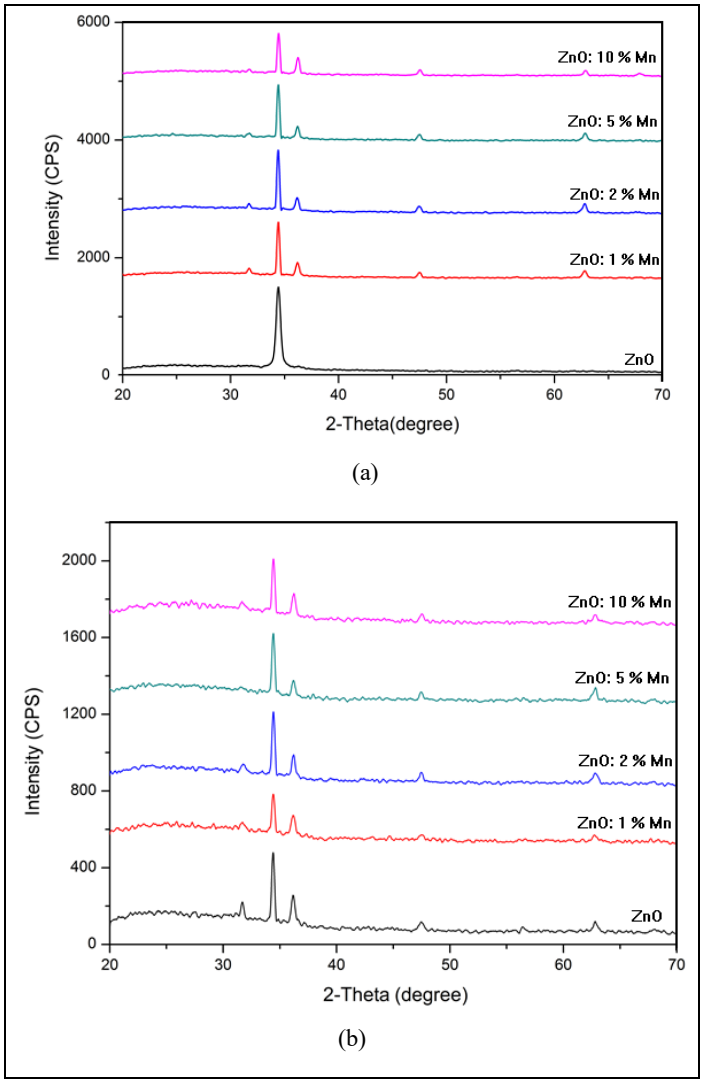
Optik soğurma spektrum ölçümleri görünür bölgede Triax 550 tip ızgara monokromatör kullanılarak yapılmıştır. Cihaz 0,2 A çözünürlüğe sahiptir ve ışık kaynağı olarak da 300 W güce sahip Thermo Oriel Xenon lamba kullanılmıştır. İletilen (transmitted) ışık Hamamatsu R-1527 foto-çoğaltıcı ile saptanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Cam Alttaş Üzerine Büyütülen $Zn_{1-x}Mn_xO_3$ İnce Filmlerin Yapısal, Optik, Elektriksel ve Manyetik Özellikleri

4.1.1. Yapısal Özellikler

Şekil 4.1'de 0,1 ile 0,01 arasındaki katkılama değerlerinde nanorod (a) ve nanoküre (b) yapılarda cam üzerine büyütülen $Zn_{1-x}Mn_xO$ filmlerinin XRD spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Cam üstüne büyütülen Mn katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları. a) nanorod, b) nanoküre.

Şekil 4.1'den de gözüktüğü gibi, örnekler vürtzit yapıdadır. Herhangi ikincil veya safsızlık fazları gözlenmemiştir. XRD deseninin pozisyonları hekzagonal kristal simetri sistemine göre indekslenmiştir. Literatürde bu sonuçlara uygun birçok çalışma mevcuttur [76], [83], [84].

Tablo 4.1 ve 4.2'de filmlerin kristal yapı çalışmaları ile ilgili sonuçlar gösterilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, ZnO'ya Mn katkılanması ile maksimum yarı tam genişlik (FWHM), pik pozisyonu (2θ), ortalama kristalit büyüklüğü (D_{002}), örgü sabiti (c), dislokasyon yoğunluğu (δ) ve mikro gerilme (ε) değerleri önemli derecede değişmektedir.

Tablo 4.1: Mn katkılı ZnO nano-rod filmlerin XRD datasından elde edilen yapısal parametreler.

Kimyasal Kompozisyon	**FWHM (β^o)**	**2θ (deg.)**	**D_{002} (nm)**	**C (nm)**	**δ ($x10^{-3}$)**	**ε ($x10^{-1}$)**
ZnO	0.60	34.40	16	0.5417	63	485
ZnO: Mn (1 %)	0.45	34.44	22	0.5424	45	363
ZnO: Mn (2 %)	0.37	34.42	27	0.5420	37	298
ZnO: Mn (5 %)	0.47	34.42	21	0.5420	47	379
ZnO: Mn (10 %)	0.54	34.40	18	0.5417	55	436

Tablo 4.2: Mn katkılı ZnO nano-küre filmlerin XRD datasından elde edilen yapısal parametreler.

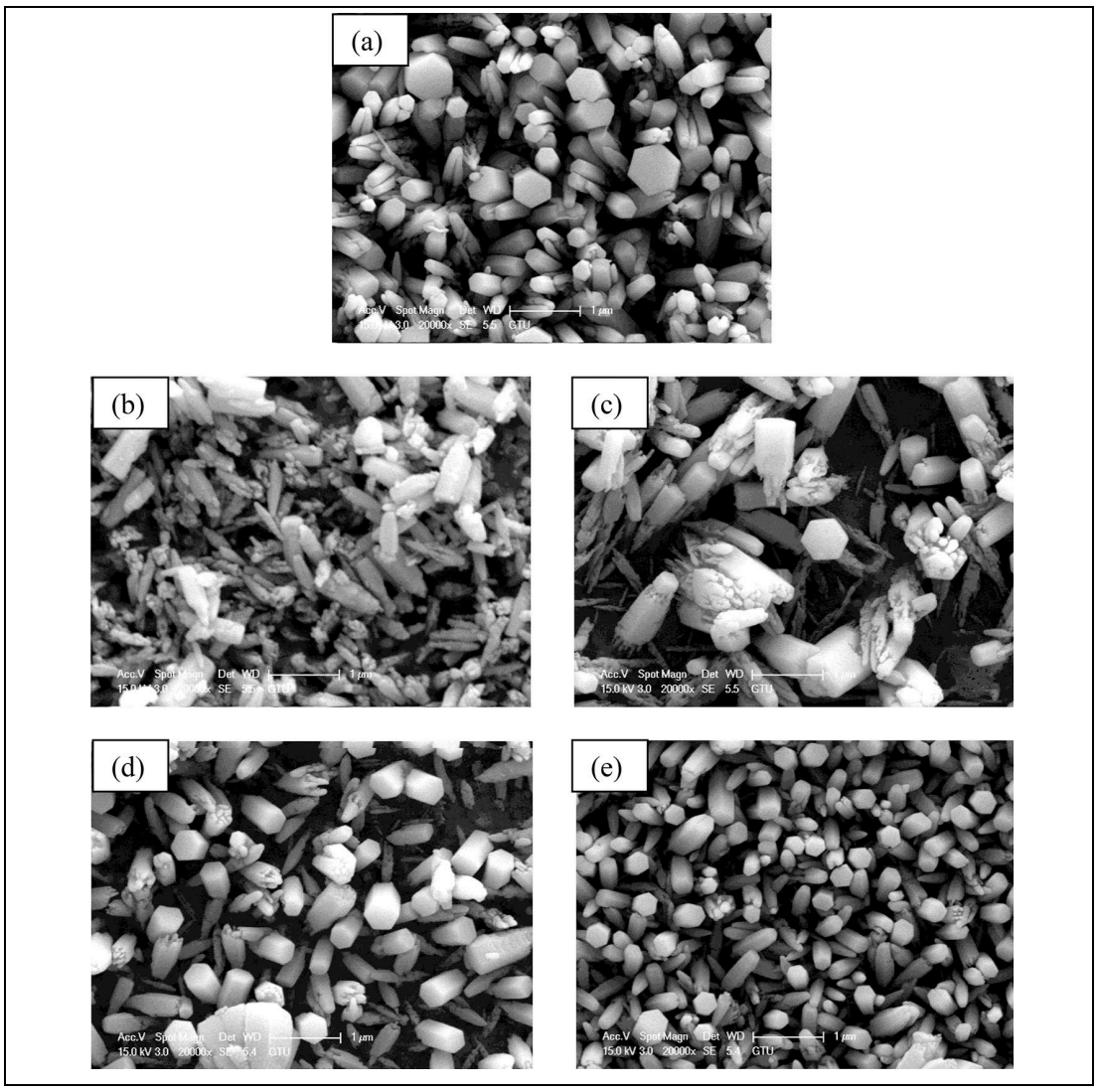
Kimyasal Kompozisyon	**FWHM (β^o)**	**2θ (deg.)**	**D_{002} (nm)**	**C (nm)**	**δ ($x10^{-3}$)**	**ε ($x10^{-1}$)**
ZnO	0.34	34.38	29	0.5414	34	274
ZnO: Mn (1 %)	0.54	34.42	18	0.5420	55	436
ZnO: Mn (2 %)	0.40	34.42	25	0.5420	40	322
ZnO: Mn (5 %)	0.45	34.40	22	0.5417	45	363
ZnO: Mn (10 %)	0.49	34.46	20	0.5207	50	395

Tablo 4.1 ve 4.2'de de açıkça görüldüğü gibi, her iki yapı için Mn %1 değerinde olduğunda c değeri hafifçe yükselmiş, daha sonra %10'a kadar katkılama değerlerinde düşmüştür. Kristalit boyutları aynı davranışı göstermektedir. Dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerilmeler aynı davranışını sergilememekte fakat %2 de spesifik bir davranış görülmektedir. %1'de meydana gelen örgü sabitindeki hafif artış, Vürtzit yapısı değişmeden Zn (0.74 Å) yerine daha büyük iyonik yarıçapa sahip Mn (0.80 Å) iyonlarının yerine yerleşmesinden kaynaklamaktadır [85]. Buna bağlı olarak kristalit boyutunun artması, aynı zamanda katkı atomlarının etrafındaki bozulmalara bağlı olarak kafesin genişlemesine atfedilebilir. Bunun sonucunda iyonik yarıçaplar arasındaki uyumsuzluk ortaya çıkmış, böylece kafes içindeki genişlemeler ortalama kristalit boyutunun genişlemesine yol açmıştır.

Mn katkılaması %1'den fazla olduğu durumda hem örgü sabitinde hem de kristalit boyutlarında azalma gözlenmiştir. Örgü sabitindeki azalım Zn koordinatlarına farklı yarıçaptaki Mn iyonlarının yerleşme olasılığına bağlı olmasına atfedilebilir. Göktaş ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da belirtildiği gibi, teorik açıdan, Mn^{+3} (0,66 A), Mn^{+4} (0,60 A) ve Mn^{+2} (0,80 A) iyonik yarıçapları Zn (0,749 A) yarıçapından büyük ve küçük oldukları için saf ZnO'ya göre katkılı filmlerin spektrumu yüksek

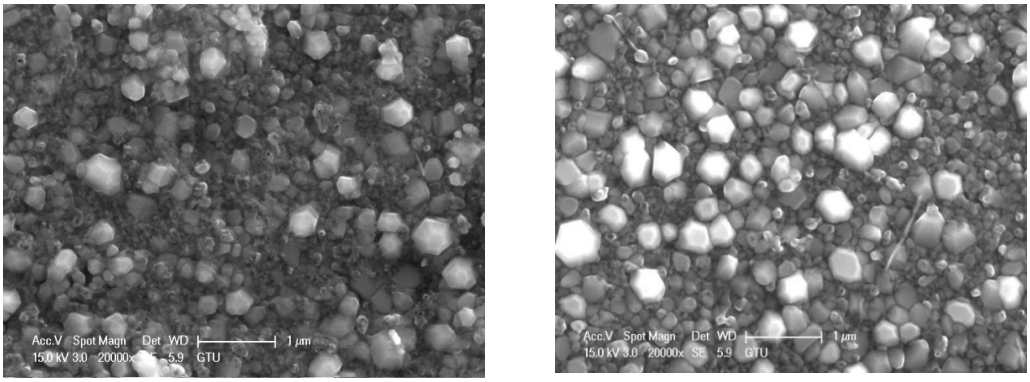
veya düşük açılarda pik verebilir [86]. Bu çerçevede Zn koordinatlarına Mn^{+3} veya Mn^{+4} yerleşimi örgü sabitini küçültecektir. Ortalama kristalit boyutlarındaki azalım ise, Mn'ın %2'den fazla katkılanmasının ZnO kristal yapısını bozması ve kristal büyümesini engellemesine neden olmasından kaynaklanabilir.

Elde edilen kristalit boyutlarındaki değişim Şekil 4.2'de gösterilen SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar ile örtüşmektedir. İlk olarak, görüntülerden tüm numunelerin nano-rod yapıda granüler filmler olduğu anlaşılmaktadır. Şekilden açıkça görüldüğü gibi kristalit boyutları %1'den (Şekil 4.2.b) sonra büyümeye başlamış, maksimuma %2'de (Şekil 4.2.c) ulaşmıştır. Daha fazla katkılama oranlarında meydana gelen düşüş XRD sonuçları ile uyumludur. Ortalama karekök pürüzlülük (RMS) değerlerinin 50 ile 100 nm arasında değiştiği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.2: $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanorod ince filmlerin yüzey SEM görüntüleri. a) %0 Mn, b) %1 Mn, c) %2 Mn, d) %5 Mn, e) %10 Mn.

Şekil 4.3'te nanoküre yapıdaki %5 ve %10 Mn katkılı ince filmlerin SEM görüntüleri görülmektedir. Yüzey morfolojisi gösterilen şekillerden de görülebildiği gibi her iki numune de nano-küresel granüler yapıdadır. Ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü her iki numune için 50 nm olduğu tahmin edilmektedir.

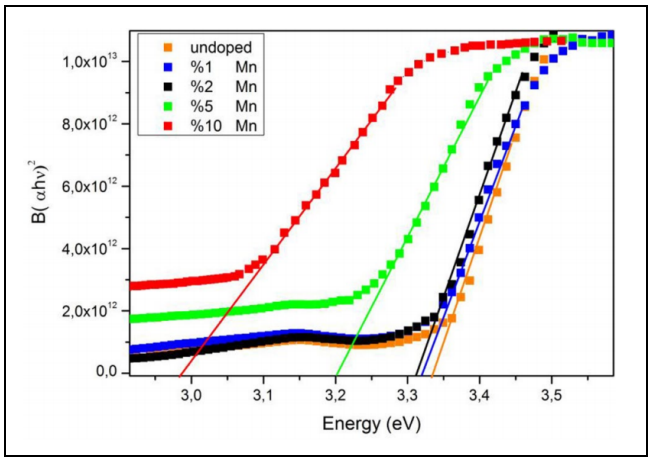


(a) (b)

Şekil 4.3: Cam üstüne büyütülen Mn katkılı ZnO ince filmlerin SEM yüzey görüntüleri: a) %5 Mn, b) %10 Mn.

4.1.2. Optik Özellikler

Mn katkılamanın ZnO'nun optik özelliklerini nasıl etkilediğini incelemek için oda sıcaklığında optik soğurma çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.4'te katkısız ve farklı oranlarda (%1, %2, %5 ve %10) Mn katkılanmış ZnO örneklerinin optik soğurma spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Gelen fotonun enerjisine karşı $(\alpha h\nu)^2$ bağlılığını ifade eden Tauc eğrileri.

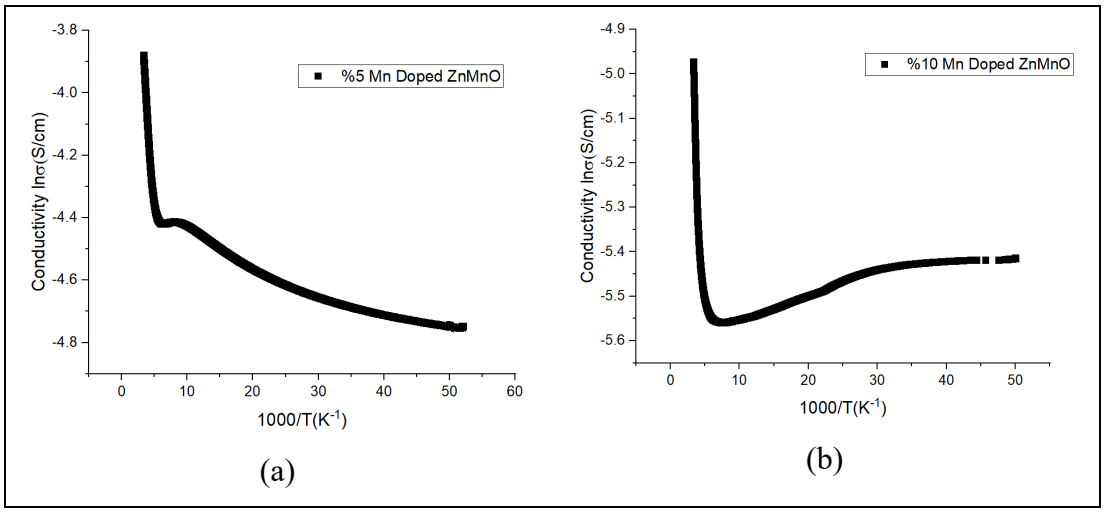
Direkt Band enerji aralığını hesaplamak için kullandığımız ifade aşağıdaki gibidir.

$$\alpha h\nu = C\left(h\nu - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.1}$$

Burada α optik soğurma katsayısı, $h\nu$ photon enerjisi, C bir sabit, h plank sabiti, ν gelen fotonun frekansı ve E_g direkt band enerji aralığıdır. $(\alpha h\nu)^2$'a karşı enerji eğrileri (Tauc eğrileri) katkısız ve katkılanmış örnekler için Şekil 4.3'de görülmektedir. Burada Band aralığı enerjisi $h\nu$'nün sıfır olduğu x eksenine karşılık gelen enerji değeridir. Katkısız numuneler için Band aralığı yaklaşık olarak 3.34 eV olarak belirlenmiştir. Katkılama oranı $x = 0.0$ ile 0.1'arasında artarken Band aralığı 3.34'den 2.97 eV değerine düşmektedir. Bu durum Mn katkılı ZnO için yapılan önceki araştırmalarla paralellik göstermektedir [85], [86], [87]. Singh ve arkadaşları tarafından bahsedildiği gibi [86], Mn konsantrasyonunun artmasıyla E_g'nin düşmesi, konakçı (host) matriksin band elektronları ile geçiş metal iyonlarının lokalize spinleri arasındaki $sp - d$ etkileşimlerinden kaynaklanıyor olabilir. Bu durum ZnO içindeki Zn yerlerine Mn katkılanması ile oluşur.

4.1.3. Elektriksel Özellikler

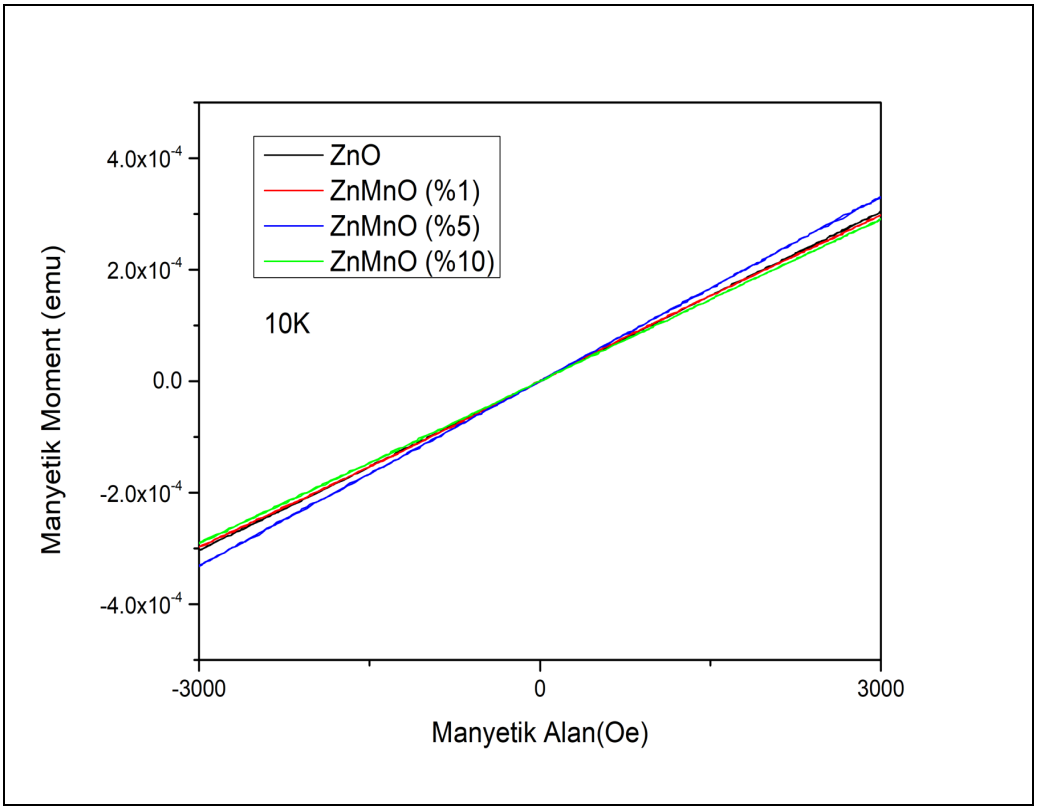
Şekil 4.5'te cam üzerine büyütülen nano-rod formda ZnMnO örneklerinden %5 ve %10 Mn katkılı olanlarının yüzey iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri gösterilmiştir. Ölçümler malzemelerden gümüş kontaklar alınarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi her iki katkılama durumunda iletkenlik sıcaklıkla artış göstermekte ve bir sıcaklık değerinden sonra doyuma gittiği gözlenmektedir. Bu durum da yarıiletken malzemelerin karakteristik özelliğidir. Burada elde edilen bir diğer sonuç ise katkılama miktarı ile yüzey iletkenliğinin arttığıdır. Bu bizi ZnO yapısına Mn katkılamanın iletkenliği arttığını sonucuna götürür. Bu durum optik incelemelerden elde ettiğimiz Mn katkılamaya göre düşen direkt Band aralığı ile uyuşmaktadır. Ayrıca Mn katkılama ile yük taşıyıcı konsantrasyonun arttığı da literatürde rapor edilmiştir [88].



Şekil 4.5: Cam üstüne büyütülen nano-rod yapıdaki ince filmlerin sıcaklığa bağlı yüzey iletkenlikleri: (a) %5 Mn, (b) %10 Mn.

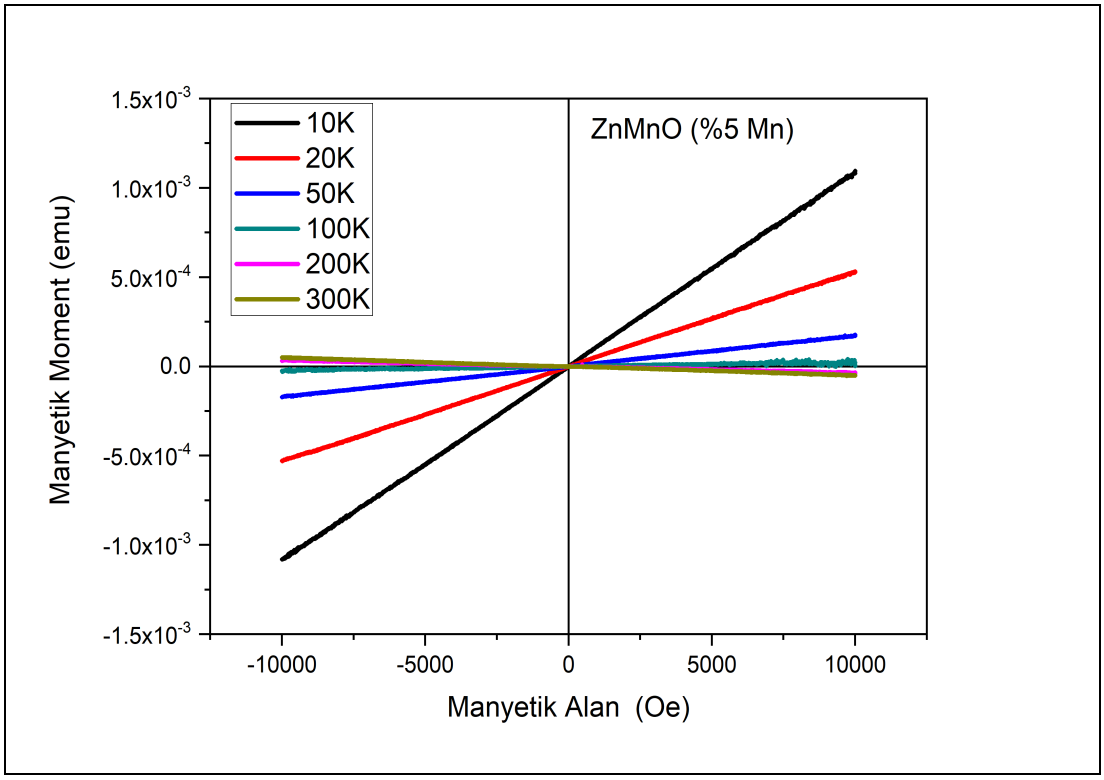
4.1.4. Manyetik Özellikler

Şekil 4.6'da $Zn_{1-x}Mn_xO$ nano-rod ince filmlerin harici manyetik alana karşı manyetik moment eğrileri gösterilmiştir.



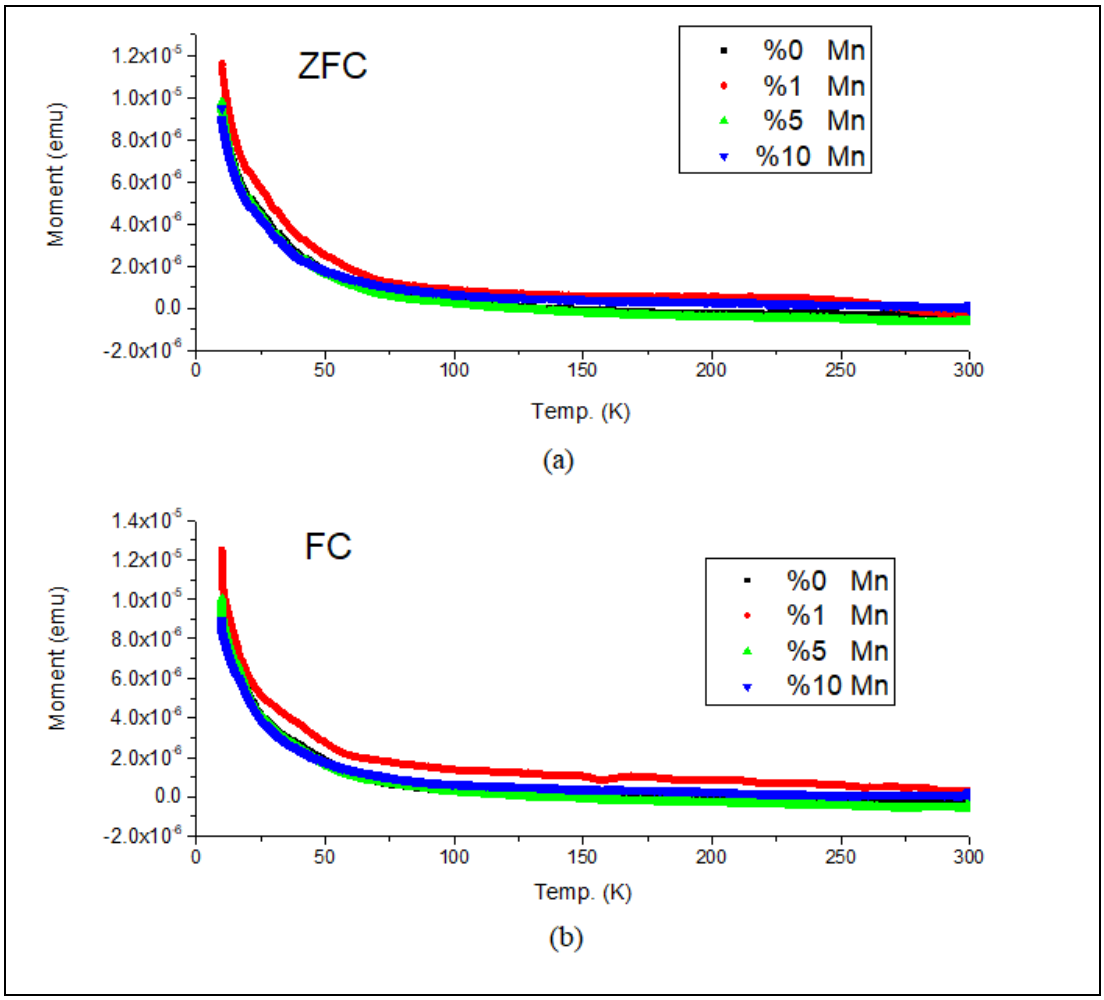
Şekil 4.6: 10 K sıcaklıkta elde edilmiş $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanorod ince filmlerin MH karakteristikleri.

Şekil 4.7'de örnek olarak gösterilen (%5 Mn katkılı ZnMnO) farklı sıcaklıklara karşılık gelen mıknatıslanma eğrileri gösterilmiştir. Şekil 4.3 ve 4.4'ten de görüldüğü gibi mıknatıslanmanın paramanyetik durumda olduğu görülmektedir ve sıcaklıkla manyetik moment genliklerinin düştüğünü anlaşılmaktadır. Katkısız ZnO ve diğer katkılama oranları için de benzer manyetik özellikler elde edilmiştir.



Şekil 4.7: Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş %5 Mn katkılı ZnMnO nanorod ince filmlerin MH karakteristikleri.

Aynı durum Şekil 4.8'de gösterilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma karakteristiklerinde de görülmektedir. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri ZFC ve FC süreçleri altında elde edilmiştir. Burada ZFC, sıfır harici manyetik alanla 10 K sıcaklığa kadar soğutulan numunelerin tekrar istenilen sıcaklığa ısıtılırken 100 Oe alanla mıknatıslanmalarının ölçülmesi prensibine; FC ise 100 Oe harici manyetik alanla yine 10K sıcaklığa soğutulduktan sonra yine aynı alanda istenilen sıcaklığa kadar çıkılırken mıknatıslanma ölçümleri elde etme prensibine dayanmaktadır.



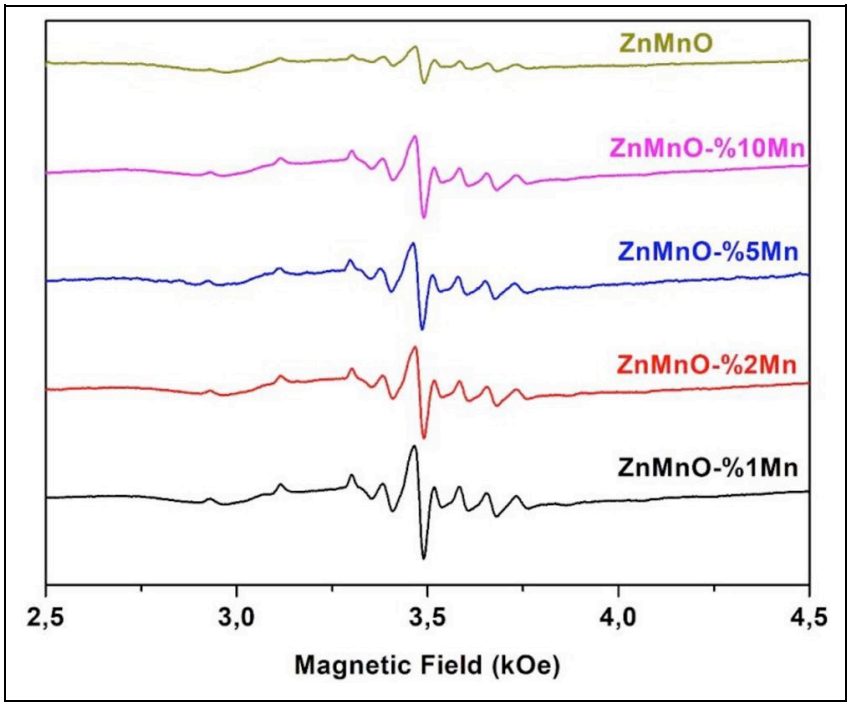
Şekil 4.8: $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanorod ince filmlerin, (a) FC ve (b) ZFC sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri.

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi iki eğri seti de tipik Curie yasasına uyan paramanyetik karakteristik sergilemektedir. Yüksek Mn katkılama değerlerinde daha yüksek moment değerleri görülmektedir. Ayrıca, ters manyetik duygunluk (χ^{-1}) karakteristikleri de paramanyetik durumu doğrulamaktadır. Düşük x katkılama değerlerinde χ^{-1} değeri arttığı ve x arttıkça ters duygunluk değerinin doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir.

ZFC ve FC karakteristiklerin numuneler için benzer olmasından dolayı ferromanyetik, süperparamanyetik ve "spin glass" durumların olmadığı ortaya çıkmadır. Mıknatıslanma incelemelerini derinleştirmek adına numunelerin manyetik rezonans incelemeleri de yapılmıştır.

Şekil 4.9'da $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanorod ince filmlerin oda sıcaklığı Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) pikleri gösterilmiştir. EPR spektrumu geleneksel paramanyetik Mn^{+2} (S=5/2) piklerine bağlanmıştır. Rezonans çizgilerinin açıya

bağlılığı düzlem dışı geometride incelenmiştir. Sonuçlardan bütün numuneler toz numune gibi davrandığı anlaşılmaktadır. Spektrumun simülasyonundan izotropik kristal alan parametresi 71 Oe ve izotropik g-faktörü 1.951 değerleri elde edilmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi, şu ana kadar rapor edildiği üzere Mn katkılı ZnO yapısı tutarlı değildir. Örneğin, oda sıcaklığı ve altında ferromanyetik [21], [86], "spin glass" [49], paramanyetik [50], [51] antiferromanyetik [52] durumları rapor edilmiştir. Birçok araştırmacının raporlarına göre mıknatıslanma değerlerinin düşük olduğu ve küçük tanecik boyutları ve az miktarlarda olmasından dolayı XRD'de gözükmeyen manyetik safsızlardan kaynaklandığı düşünülebilir. Buna ek olarak, birçok araştırmacının yine rapor ettiği gibi, geçiş metali katkılanmış ZnO'daki kendiliğinden ortaya çıkan manyetik düzen daha çok kusur kaynaklıdır. Yine bu çalışmada elde edilen sonuçlardan Mn iyonları ile orijinal ZnO kristal örgüsü arasından bir manyetik düzen oluşmadığı ortaya çıkmaktadır.

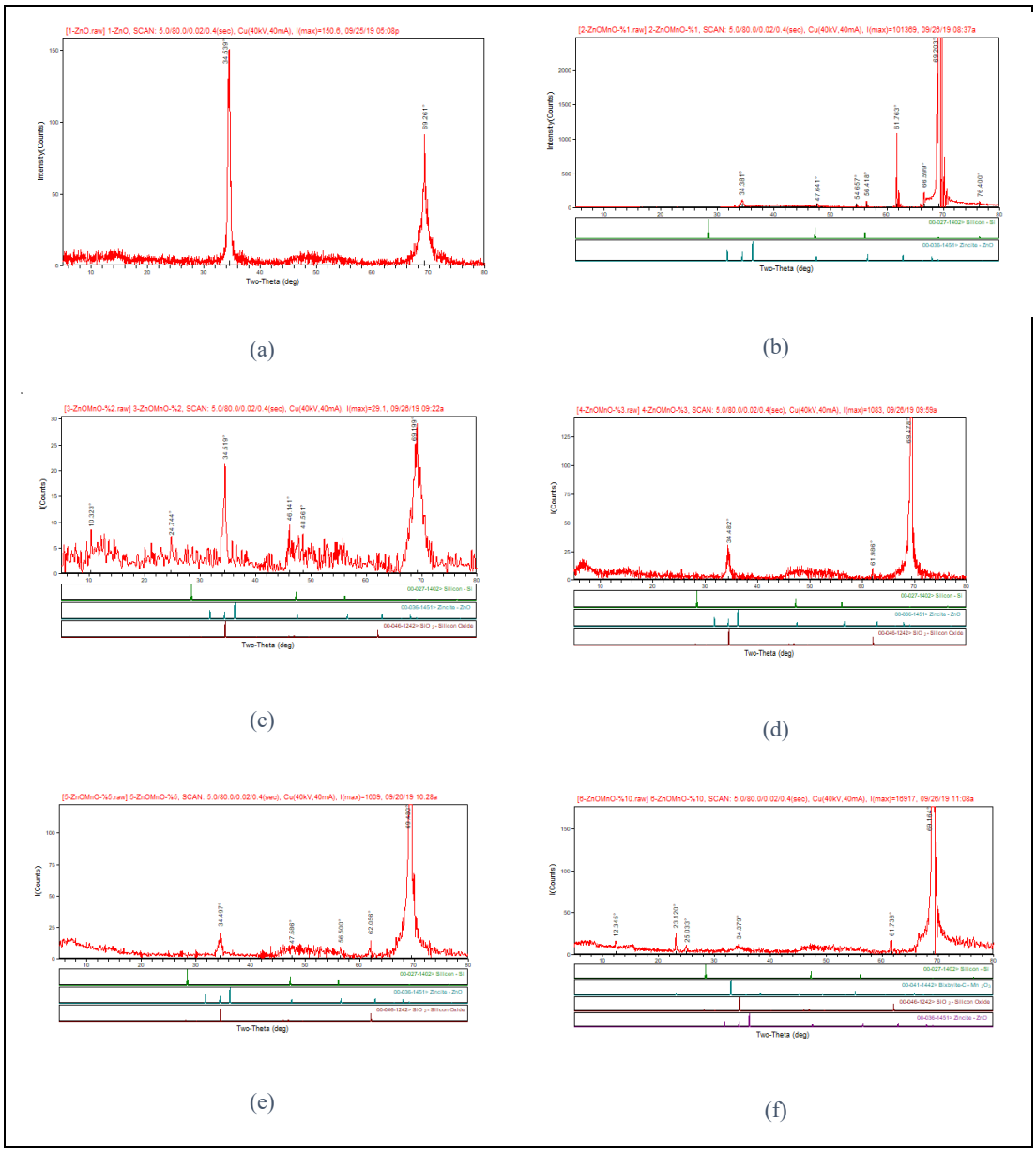


Şekil 4.9: $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanorod ince filmlerin oda sıcaklığında EPR spektrumları.

4.2. Si Alttaş Üzerine Büyütülen $Zn_{1-x}Mn_xO$ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Manyetik Özellikleri

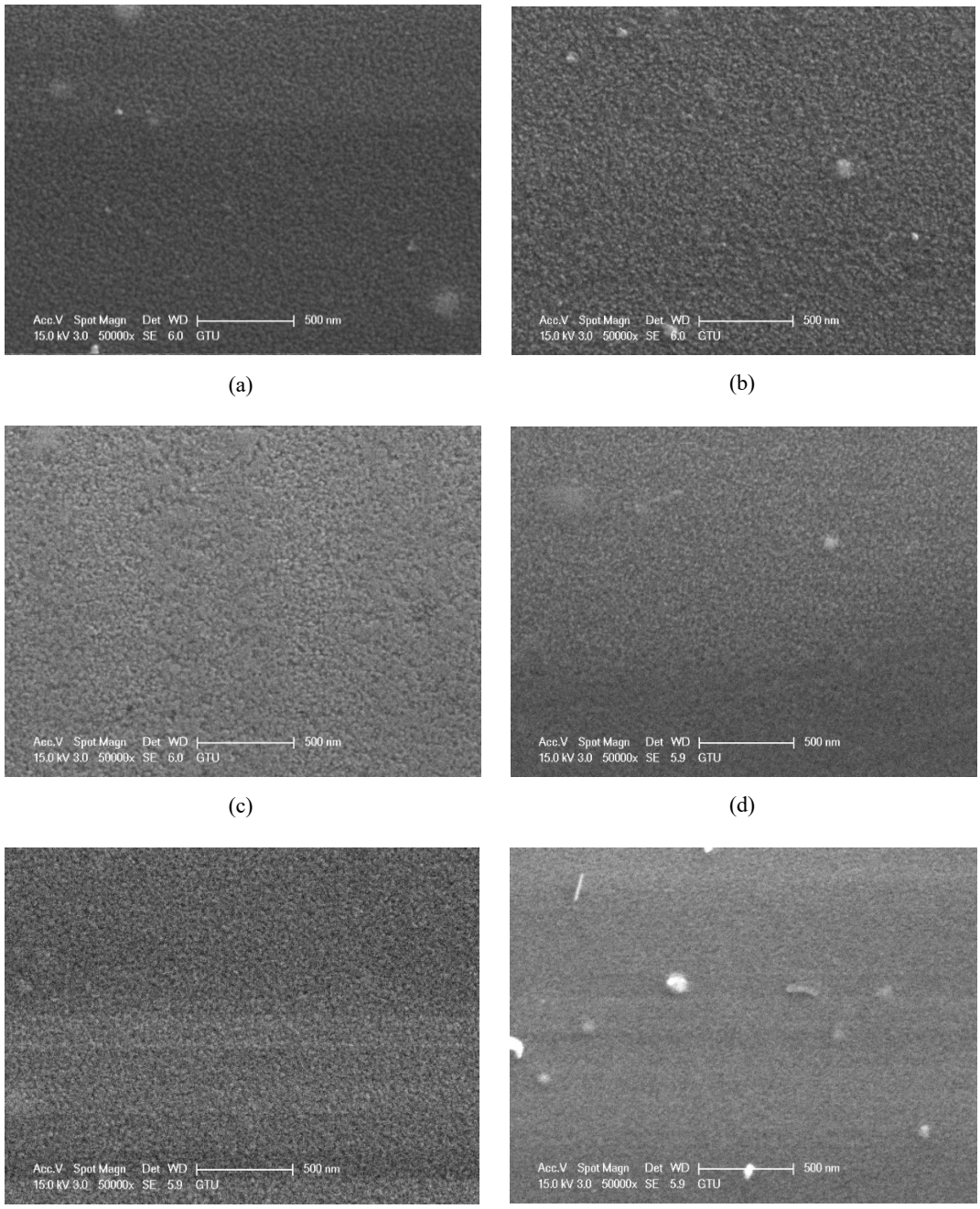
4.2.1. Yapısal Özellikler

Şekil 4.10'da Silikon alttaş üzerine büyütülen $Zn_{1-x}Mn_xO$ kristallerinin XRD spektrumları gösterilmiştir. Burada x=0,01 ile 0,1 arasında değişen değerlerde elde edilen spektrumlar Şekil 4.10 (a), (b), (c), (d), (e) ve (f) şekillerinde verilmiştir.



Şekil 4.10: Mn katkılı ZnO granüler ince filmlerin XRD spektrumları (a), 1% (b), 2% (c), 3% (d), 5% (e), 10% (f).

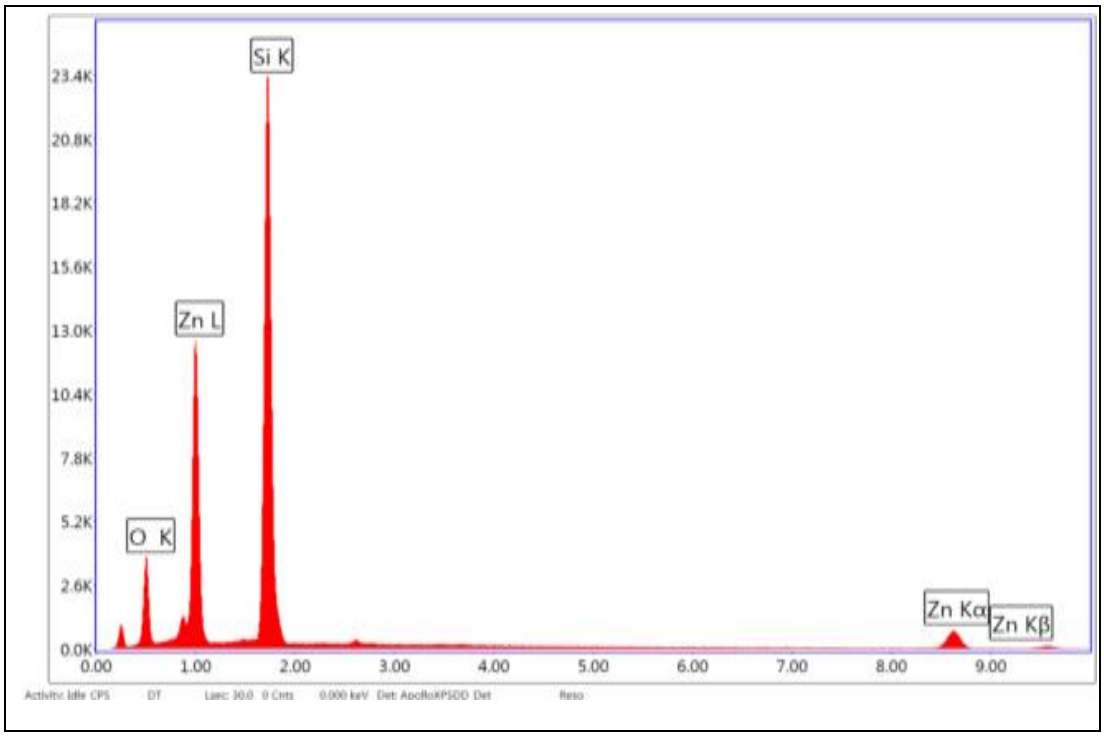
Şekil 4.11'de Si alttaş üzerine büyütülen $Zn_{1-x}Mn_xO_3$ kristallerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Burada x=0,01 ile 0,1 arasında değişen değerlerde elde edilen spektrumlar Şekil 4.8 (a), (b), (c), (d), (e) ve (f) şekillerinde verilmiştir.



Şekil 4.11: Mn katkılı ZnO granüler ince filmlerin SEM görüntüleri; (a), 1% (b), 2% (c), 3% (d), 5% (e), 10% (f).

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi tüm numuneler granüler yapıda olup karekök yüzey pürüzlülüğü (RMS) yaklaşık tüm numuneler için 50-100 nm arasında olduğu tahmin edilmektedir.

Şekil 4.12'de katkısız ZnO'nun EDS spektrumu gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi alttaş olarak kullanılan Si ile ZnO yapısından başka önemli safsızlık yoktur. Tablo 4.3'de ağırlıkça yüzde, atomik yüzdeler ve göreceli genlik değerleri verilmiştir.

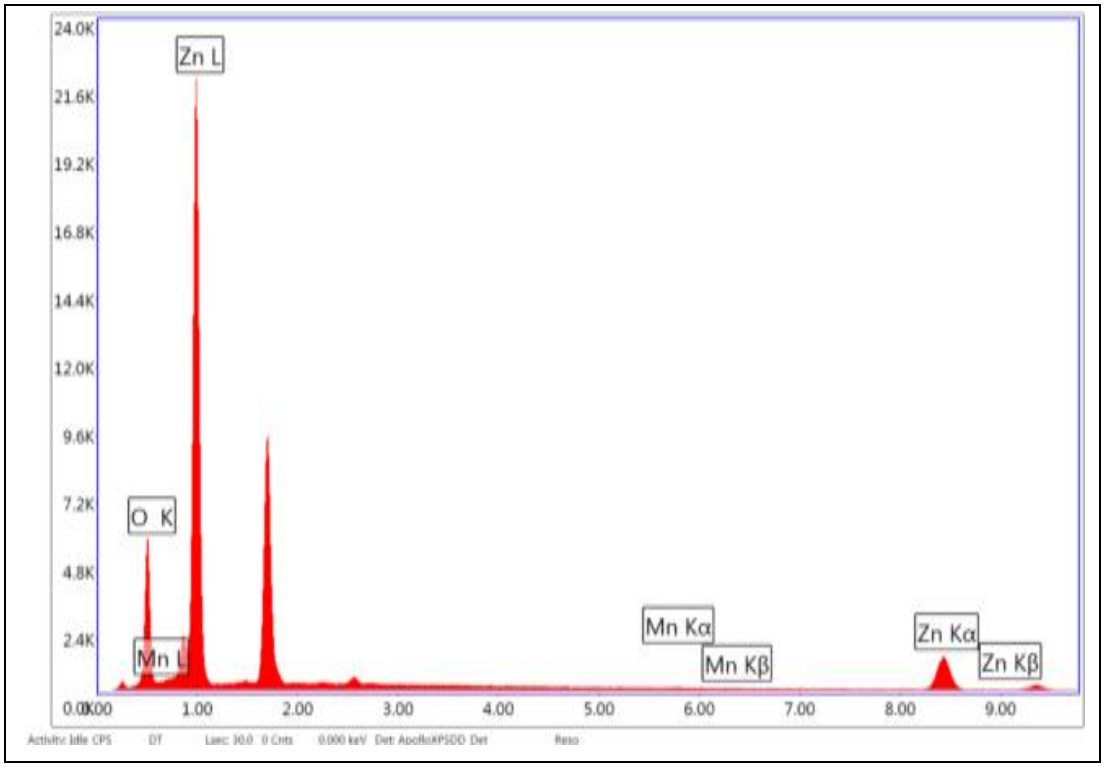


Şekil 4.12: Katkısız ZnO EDS spektrumu.

Tablo 4.3: Katkısız ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik%	Net Genlik.	Net Genlik Hata
O K	15.48	30.12	753.03	0.01
Si K		51.95	6400.32	0
Zn K	37.66	17.93	373.12	0.02

Şekil 4.13'de %1 Mn katkılı ZnO'nun EDS spektrumu gösterilmiştir.



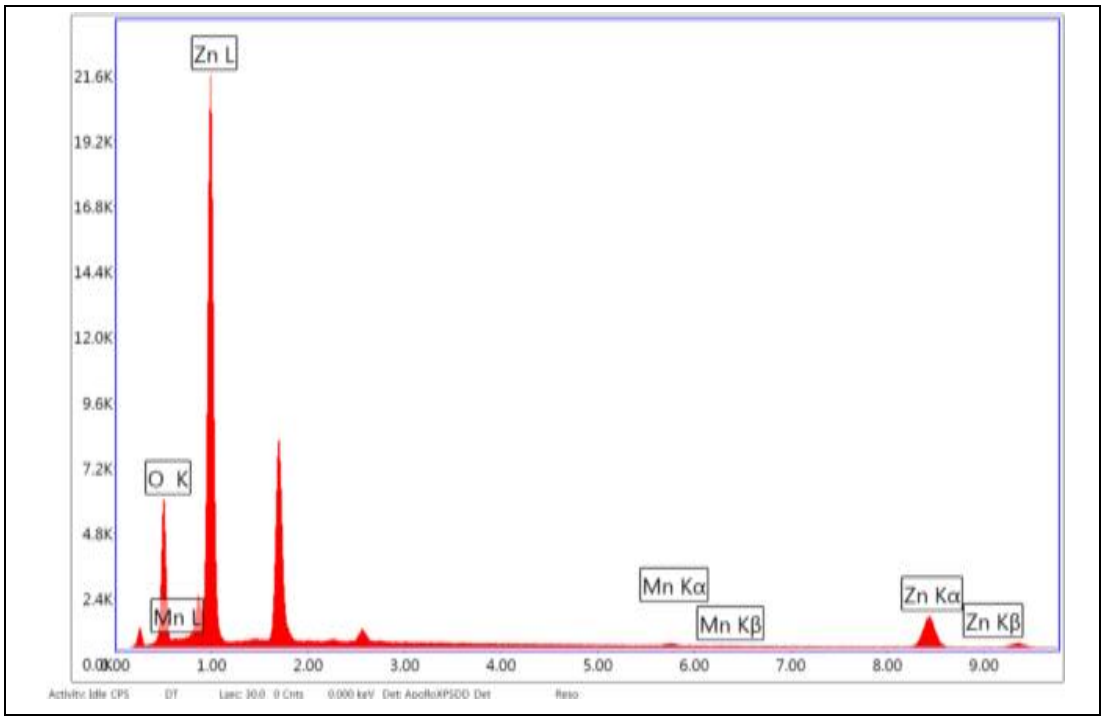
Şekil 4.13: %1 Mn katkılı ZnO ince filmlerin EDS spektrumu.

Tablo 4.4'te %1 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin ağırlıkça yüzde, atomik yüzler ve göreceli genlik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.4: %1 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik%	Net Genlik.	Net Genlik Hata
O K	23.19	55.2	1117.99	0.01
Mn K	0.45	0.31	14.64	0.4
Zn K	76.36	44.48	631.31	0.01

Şekil 4.14'te %2 Mn katkılı ZnO ince filmlerin EDS Spektrumları gösterilmiştir.



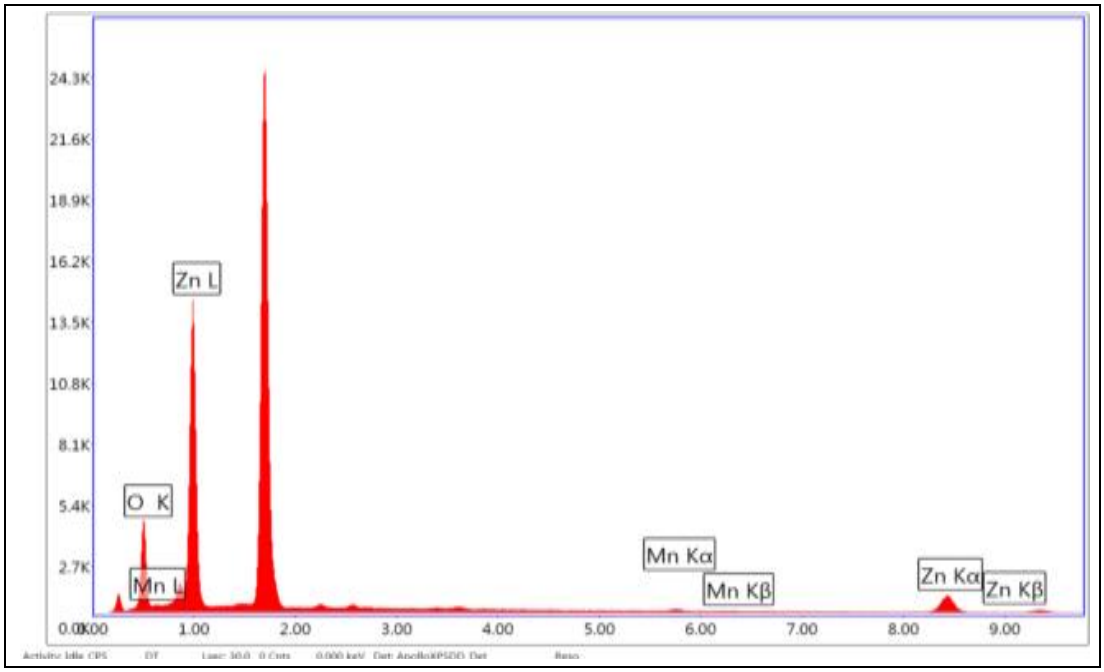
Şekil 4.14: %2 Mn katkılı ZnO ince filmlerin EDS spektrumu.

Tablo 4.5'te %2 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin ağırlıkça yüzde, atomik yüzler ve göreceli genlik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.5: %2 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Genlik.	Net Genlik Hata
O K	23.89	56.11	1124.5	0.01
Mn K	1.25	0.86	38.88	0.17
Zn K	74.85	43.03	597.54	0.01

Şekil 4.15'de %3 Mn katkılı ZnO'nun EDS spektrumu gösterilmiştir.



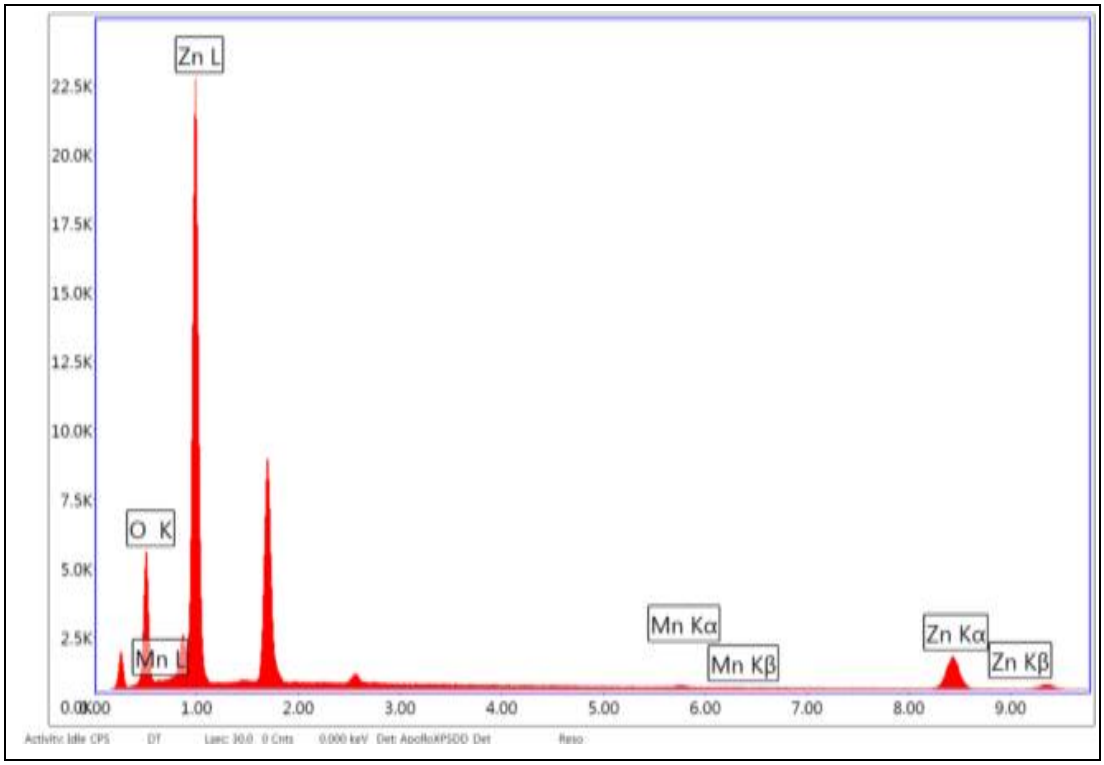
Şekil 4.15: %3 Mn katkılı ZnO ince filmlerin EDS spektrumu.

Tablo 4.6'da %3 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin ağırlıkça yüzde, atomik yüzler ve göreceli genlik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.6: %3 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik%	Net Genlik.	Net Genlik Hata
O K	25.89	58.7	826.11	0.01
MnK	1.61	1.06	32.99	0.17
ZnK	72.51	40.24	384.46	0.02

Şekil 4.16'da %5 Mn katkılı ZnO'nun EDS spektrumu gösterilmiştir.

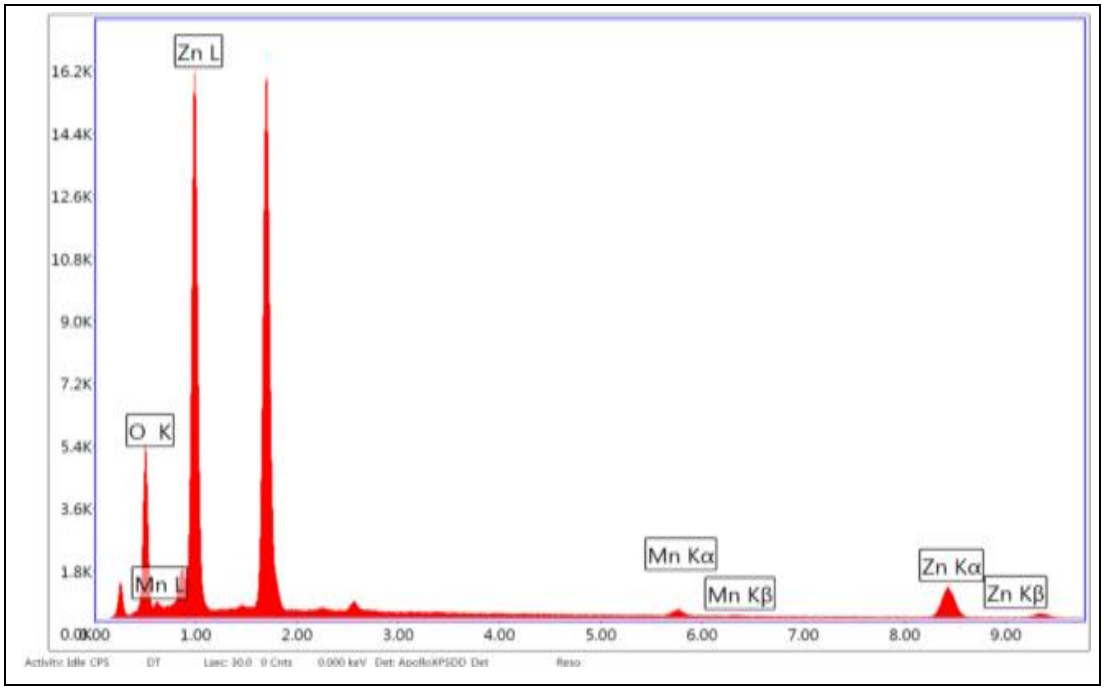


Şekil 4.16: %5 Mn katkılı ZnO'nun EDS spektrumu.

Tablo 4.7: %5 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik%	Net Genlik.	Net Genlik Hata
O K	21.98	53.45	1033.26	0.01
MnK	0.96	0.68	30.37	0.21
ZnK	77.06	45.87	626.51	0.01

Tablo 4.7'de %5 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin ağırlıkça yüzde, atomik yüzler ve göreceli genlik değerleri verilmiştir. Şekil 4.17'de %10 Mn katkılı ZnO'nun EDS spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 4.17: %10 Mn katkılı ZnO'nun EDS spektrumu.

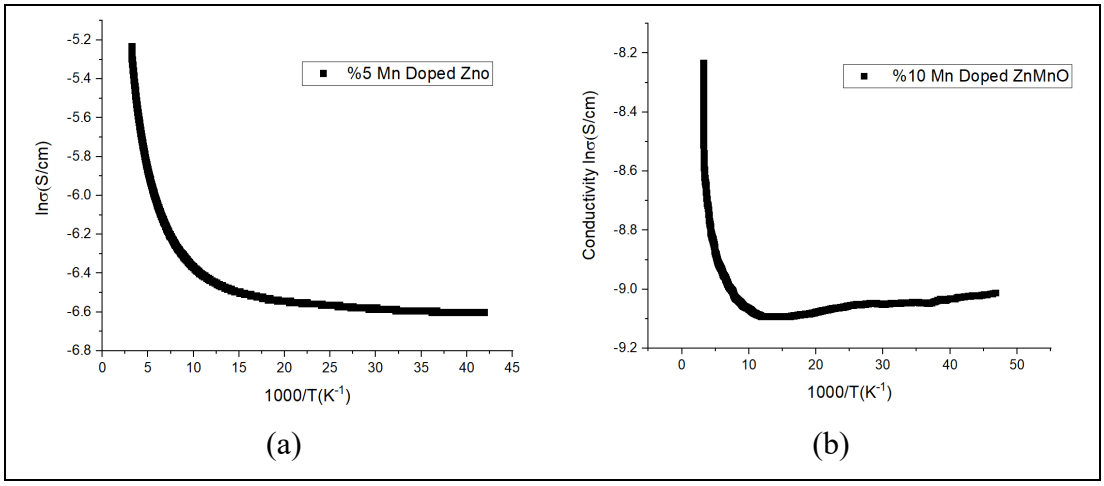
Tablo 4.8'de ağırlıkça yüzde, atomik yüzler ve göreceli genlik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.8: %10 Mn katkılı ZnO ince film örneğinin yapısal değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik%	Net Genlik.	Net Genlik Hata
O K	25.28	57.83	1002.97	0.01
MnK	3.32	2.21	83.65	0.09
ZnK	71.4	39.97	468.4	0.01

4.2.2. Elektriksel İncelemeler

Şekil 4.18.'de Si-alltaş üzerine büyütülen granüler yapıdaki Mn katkılı ZnMnO ince filmlerin sıcaklığa bağlı yüzey iletkenlikleri gösterilmiştir.



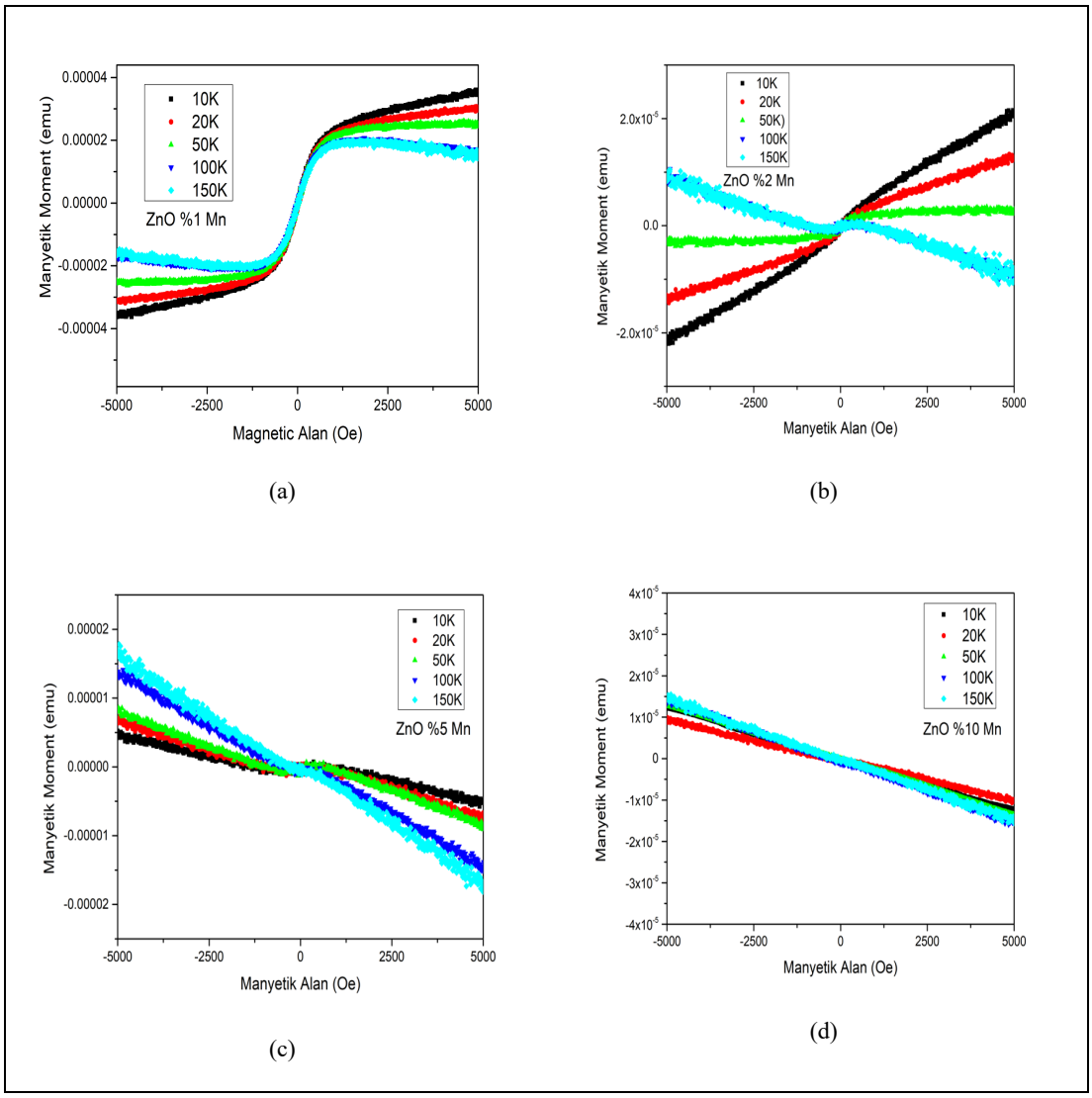
Şekil 4.18: Si alttaş üstüne büyütülen granüler yapıdaki ince filmlerin sıcaklığa bağlı yüzey iletkenlikleri: (a) %5 Mn, (b) %10 Mn.

Şekil 4.18'de görülen sonuçlar Şekil 4.5'deki sonuçlar ile benzer karaktere sahiptir. Ancak burada alttaşların iletkenliklere etki ettiği görülmektedir. Si-alttaş üzerine büyütülen numunelerde iletkenlik değerleri daha yüksek çıkmaktadır. Bu alttaş etkisi aşağıdaki bölümde incelenen manyetik özellikleri de etkilemektedir. Özellikle, tavlanan numunelerde yük taşıyıcı konsantrasyonu artmakta (hole difüzyonundan dolayı) böylece daha iyi bir iletkenlik oluşmaktadır.

4.2.3. Mıknatıslanma İncelemeleri

Bu bölümde Si alttaş üzerinde büyütülen Mn katkılı ZnO ince filmlerin statik mıknatıslanma özellikleri incelenmiştir. Malzemeler önce tavlanmadan ölçülmüş daha sonra 500 C'de tavlanarak ölçümler tekrarlanmıştır.

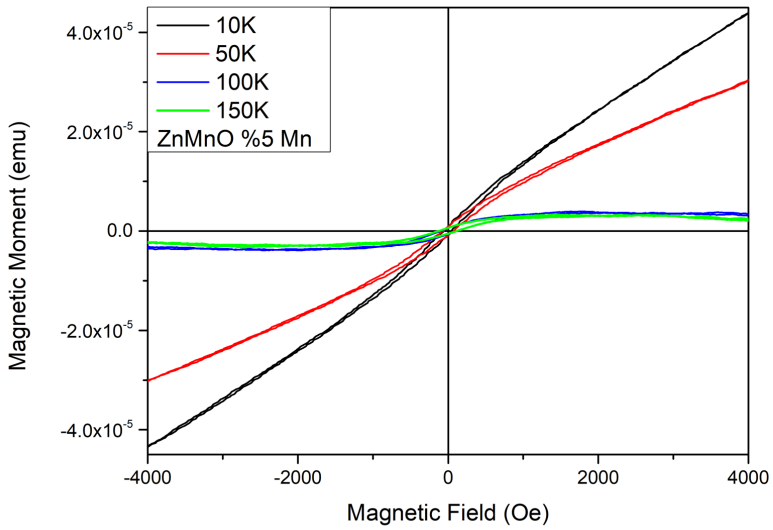
Şekil 4.19'da $Zn_{1-x}Mn_xO$ granüler ince filmlerin (x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1) harici manyetik alana karşı manyetik moment eğrileri gösterilmiştir.



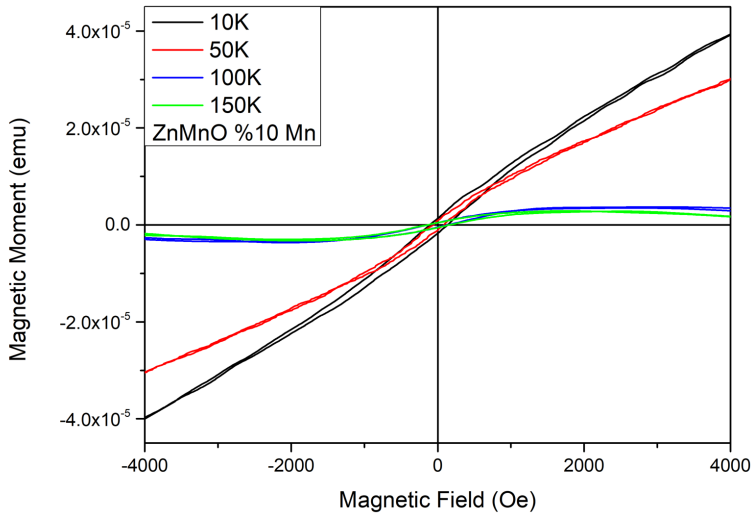
Şekil 4.19: $Zn_{1-x}Mn_xO$ granüler ince filmlerin harici manyetik alana karşı manyetik moment eğrileri. a) x=0.01, b) x=0.02, c) x=0.05, d) x=0.1.

Şekilden de görüldüğü gibi tüm numuneler paramanyetik durumdadır ve ayrıca Mn katkılaması arttıkça manyetik moment genlikleri düşmekte ve diyamanyetik etkiler gözlenebilir olmaktadır.

Şekil 4.20'de tavlanan numuneler (%5 Mn ve %10 Mn) için harici manyetik alana karşı manyetik moment eğrileri gösterilmiştir.



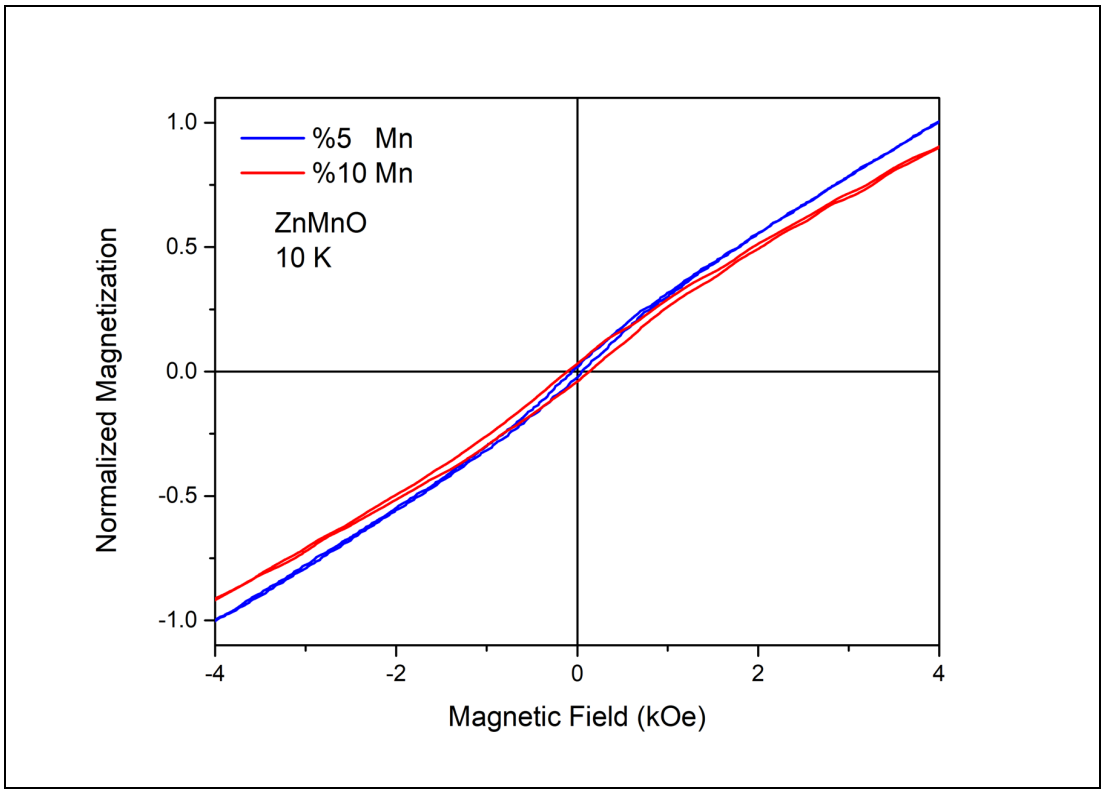
(a)



(b)

Şekil 4.20: $Zn_{1-x}Mn_xO$ granüler ince filmlerin harici manyetik alana karşı manyetik moment eğrileri, a) x=0.05, b) x=0.1.

Şekil 4.20'den de görüldüğü gibi her iki numune de ferromanyetik karakter sergilemekte ve beklendiği gibi sıcaklıkla mıknatıslanma değerleri azalmaktadır. Şekil 4.21'de 10 K sıcaklıkta, iki numune için elde edilen histerezis eğrileri üst üste çizdirilerek Mn katkılamanın ferromanyetik özellikler bakımından etkisi gözlenmiştir.

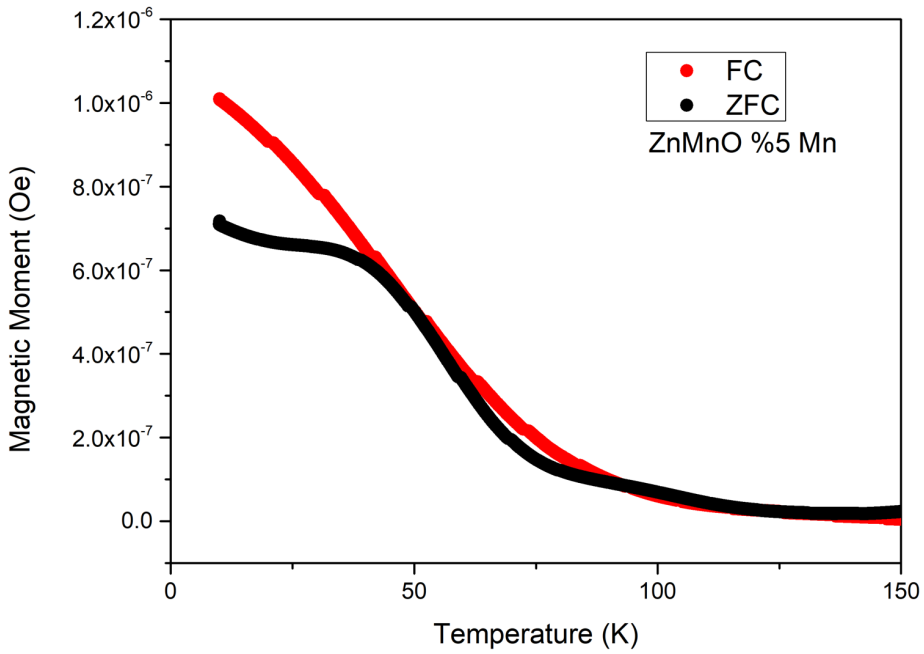


Şekil 4.21: Tavlanan %5 ve %10 Mn katkılı ZnMnO numunelerinin histerezis eğrilerinin karşılaştırılması.

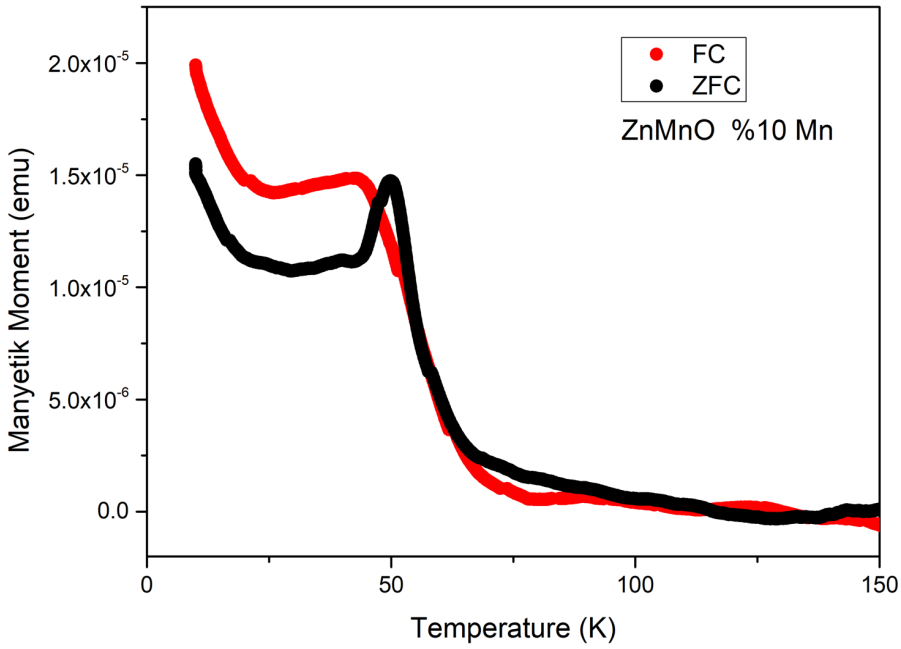
Şekilden 4.21'den açıkça görüldüğü gibi Mn katkılama oranı %5'den %10'a çıkardığında ferromıknatısların zorlayıcı alanları ve üretilen manyetik enerjiler (U=MH) artmakta ve daha güçlü ferromıknatıs elde edilmektedir. Şekil 4.18'de aynı numunelerin FC ve ZFC karakteristikleri gösterilmiştir.

ZFC rejiminde, sıcaklık 300 K'den 10 K'e kadar düşürülürken manyetik alan uygulanmamış ve daha sonra sıcaklık 10 K'den tekrar 300 K'e çıkartılırken sabit 100 Oe harici manyetik alan uygulanarak ölçümler alınmıştır. FC rejiminde, sıcaklık 300 K'den 50 K'e düşürülürken sabit 100 Oe manyetik alan uygulanmış ve ölçümler, sıcaklık 10 K'den 300 K'e çıkartılırken yine aynı genlikte harici statik manyetik alan altında alınmıştır.

Şekilden 4.18'den görüldüğü gibi FC mıknatıslanmaları tipik ferromanyetik davranış göstermektedir. Tüm örneklerde tersinmezlik sıcaklığı (T_{irr}) adı verilen sıcaklıktan düşük sıcaklıklarda FC ile ZFC arasında çatallaşma görülmektedir. Genellikle, kusursuz kristallerde T_{irr} sıcaklığı ferromanyetik faz geçiş sıcaklığına eşittir.



(a)

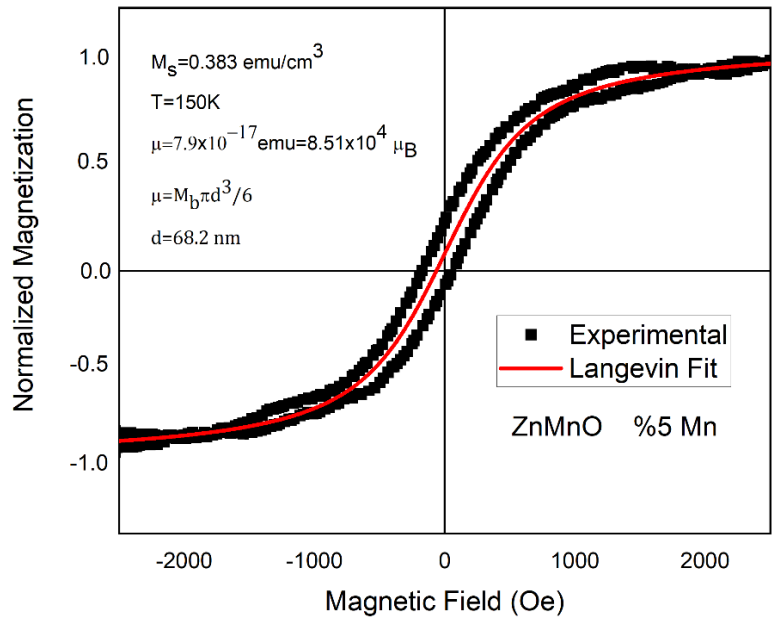


(b)

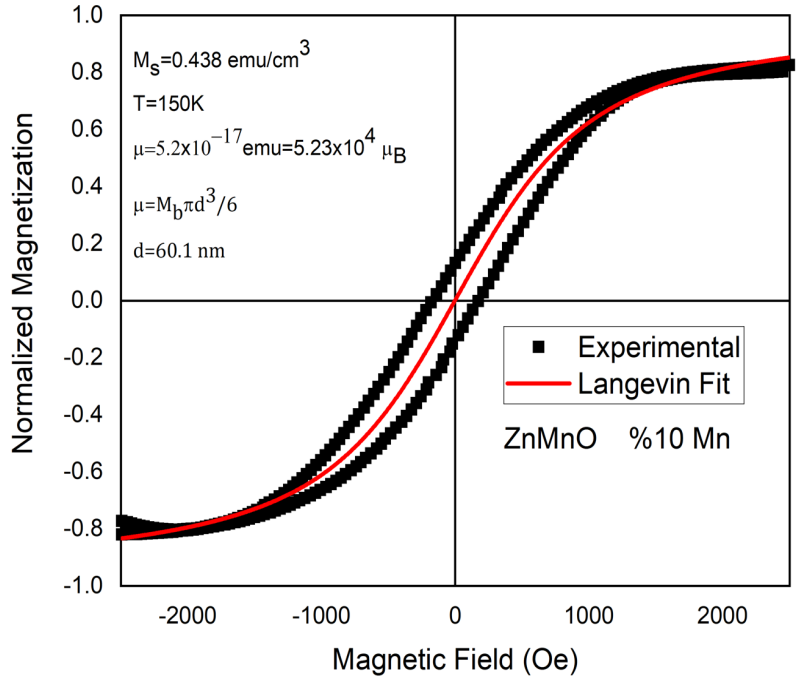
Şekil 4.22: Tavlanan, a) %5 ve b) %10 Mn katkılı ZnMnO numunelerinin ZFC ve FC eğrileri.

Ek olarak, her üç örnekte de ZFC bölgesinde T_{max} adı verilen lokal maksimum sıcaklığından düşük sıcaklıklarda, sıcaklığın düşmesi ile mıknatıslanmanın düştüğü görülmektedir. T_{irr}'in altında, ZFC ve FC arasında gözlenen çatallaşmalar dengesiz (non-equilibirium) mıknatıslanmanın meydana geldiğini göstermektedir. Ferromanyetik fazdan süperparamanyetik faza geçiş sıcaklığı olan engelleme sıcaklığının altında, dondurulan manyetik momentlerin sıcaklığın artırılması ile harici alan yönünde dönmesi kolaylaşırken süperparamanyetik faza geçişten sonra granüllerin tek bir büyük manyetik moment gibi davranmasından dolayı ısıl etkiler bu manyetik momentleri rastgele yöneltmeye çalışır ve mıknatıslanma düşer. Bu açıdan T_{max} ortalama engelleme sıcaklığı olarak tanımlanabilir ve T_{max} ile T_{irr} arasındaki fark geniş engelleme sıcaklık dağılımına neden olmaktadır [89]. Ayrıca yapısal analizlerde görüldüğü gibi granüler yapıların geniş boyut dağılımları bu farka neden olmaktadır. Genellikle bu çatallaşmanın nedeni sistemde süperparamanyetik durumlar olduğunda ortaya çıkar. Daha önce de bahsedildiği gibi nano boyutlu granüler yapılarda süperparamanyetik durumlar görülmektedir. Her iki katkılama oranında da yaklaşık 80 K Curie sıcaklığı elde edilmiştir. 10 K'deki doyum mıknatıslanma değerleri %5 ve %10 Mn oranlarına göre, sırasıyla, doyum mıknatıslanmaları 10.6 emu/cm^3 ile 17.4 emu/cm^3 ve zorlayıcı alanlar 49 Oe ve 144 Oe değerlerindedir. Grain boyutları ve onların manyetik momentleri hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek için mıknatıslanma eğrileri Langevin fonksiyonuna fit edilmiştir. Şekil 4.23'te numunelerin süperparamanyetik durumda Langevin fonksiyonuna fit edilen eğriler %5 ve %10 Mn için gösterilmiştir. Fit fonksiyonu olarak Denklem 2.14 kullanılmıştır.

Burada %5 ve %10 Mn katkılamalarında, sırasıyla, granüllerin manyetik momentleri $7.90 \times 10^4 \mu_B$ and $5.23 \times 10^4 \mu_B$ ve granüllerin ortalama büyüklükleri 68.2 nm ve 60.1 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 10 K'de kalıcı mıknatıslanma değerleri yine aynı sıraya göre, 0.98 ve 1.32 emu/cm^3 olduğu gözlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.23: Mıknatıslanma eğrilerinin Langevin düzeltmeleri: (a) %5 Mn, (b) %10 Mn.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sol-Gel tekniği kullanılarak cam alttaş üzerinde büyütülen nanorod yapılı polikristal $Zn_{1-x}Mn_xO$ filmlerin ($0 \leq x \leq 0.1$) yapısı, optik ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. X ışını kırınımı (XRD) analizi, 15 ila 25 nm arasındaki ortalama kristalit boyutlarını ortaya çıkarmıştır. Artan Mn içeriğinde hem kristalit boyutunun hem de kafes sabitinin kademeli olarak artığı, % 0.2'ye kadar ve daha sonra Mn içeriğinin daha da artmasıyla bu parametrelerin azaldığı gözlemlenmiştir.

$Zn_{1-x}Mn_xO$ film örneklerinin band aralığı değerinin Mn konsantrasyonunun x=0.0'dan 0.1'e artmasıyla 3.34'ten 2.97 eV'ye düştüğü ortaya çıkmıştır. Sıfır Alan Soğutmada (ZFC) kaydedilen $Zn_{1-x}Mn_xO$ filmin mıknatıslanması alanlı soğutma (FC) ve alansız soğutma (ZFC) sıcaklık bağımlılıkları çalışmaları, herhangi bir manyetik sıralama olmaksızın paramanyetik durumun varlığını ortaya koymuştur.

Cam üzerine büyütülen nanoküre yapılarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bunlarla beraber Elektron Paramanyetik Rezonans çalışmalarından düzlem dışı geometride izotropik pikler gözlenmiş ve numunelerin toz benzeri davranış sergiledikleri ortaya çıkmıştır.

Silikon sübstrat üzerinde büyütülen numunelerin hepsinin granüler yapıda olduğu SEM çalışmalarından gözlenmiş ve granül boyutlarının yaklaşık 20 nm olduğu hesaplanmıştır. EDS ve XRD çalışmalarından malzemelerde belirgin safsızlıklar görülmemiş ve kristal yapının vürtzit yapıda olduğu görülmüştür. Statik mıknatıslanma ölöçümleri malzemeler tavlanmadan ve tavlandıktan sonra iki seri halinde yapılmıştır. Tavlama öncesi yapılan çalışmalarda çok zayıf olsa da bazı ferromanyetik etkiler gözlenmiş ve devamında tavlama sonucunda bu malzemeler ile yapılan ZFC ve FC termomanyetik ölçümler ve harici manyetik alana karşı mıknatıslanma ölçümleri ferromanyetik düzenin katkılama ile ortaya çıktığını göstermiştir. %5 ve %10 Mn katkılı ZnMnO ince filmleri derinlemesine analiz edildiğinde zorlayıcı alanların ve MH manyetostatik enerjinin katkılama arttıkça yükseldiği görülmüştür. Bu da Mn katkılamanın ferromanyetik yapıyı arttırdığı sonuca çıkmaktadır.

Yukarıda bahsedildiği gibi, daha önce bildirilen sonuçlar, farklı hazırlama teknikleri ve sentez koşullarından dolayı farklılıklar göstermekte ve Mn katkılı ZnO

ile ilgili verilerin oldukça tutarsız olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin, düşük sıcaklıklarda veya oda sıcaklıklarında düşük seviyede ferromanyetik davranışın yanı sıra, paramanyetik, antiferromanyetik, spin-cam gibi diğer manyetik özellikler de gözlenmiştir. Bazı araştırmalar daha önce geçiş metal katkılı ZnO'da manyetik düzen için içsel mekanizmanın kusur aracılığı ile olduğunu, bazı araştırmalar ise taşıyıcı aracılı değiş-tokuş mekanizmasından dolayı manyetik düzenin ortaya çıktığını savunmaktadır.

Genel olarak, DMS materyallerinin manyetik davranışı, taşıyıcı aracılı değişim etkileşimlerine (RKKY) göre açıklanır. ZnO, oksijen boşlukları ve çinko geçişleri nedeniyle doğal bir n-tipi malzemedir. Bu nedenle, serbest elektronların konsantrasyonu genel olarak manyetik fazın stabilize edilmesinde önemli bir rol oynar. Ancak, Mn katkılı ZnO durumunda ferromanyetizmaya ulaşmak için elektron konsantrasyonunun düşük olması gerekir. Aksine, GaAs bazlı ferromanyetik yarı iletken filmlerde ferromanyetizmanın artması ve Curie sıcaklık değerlerinin artmasının, tipik olarak aşırı deliklerin oluşmasından kaynaklanan çift değiş-tokuş benzeri etkileşimlerin artışına atfedildiği bilinmektedir [90]. $Ga_{1-x}Mn_xAs$ durumunda, tavlama işlemlerinden sonra artan taşıyıcı konsantrasyonunun, lokalize serbest delikler ile lokalize Mn^{2+} iyonları arasındaki değişim etkileşimini arttırmak için yeterli olduğu bildirilmiştir [90]. Dolayısıyla, bizim bakış açımıza göre, tavlanmış $Zn_{1-x}Mn_xO$ filmlerinde x=0.05 ve 0.1 olan ferromanyetik düzenin iyileştirilmesi, termal tavlamanın bir sonucu olarak p-tipi Si substratından delik (hole) difüzyonundan kaynaklanıyor olarak yorumlanabilir. Bu nedenle, bulgularımız manyetik düzen ile Mn katkılı ZnO'nun örnek iletkenliği (taşıyıcı konsantrasyonu) arasında güçlü bir korelasyon olduğunu düşündürür ve bizi bu sistemlerdeki ferromanyetizmanın, aşırı deliklerin oluşmasından kaynaklanan taşıyıcı aracılı bir mekanizma tarafından yönlendirildiği sonucuna götürür.

Cam ve Si alttaş için yapılan sıcaklığı bağlı yüzey iletkenlikleri ölçümlerinden Mn katkılama ile malzemelerin iletkenliklerinin arttığı, bu durumdan Mn katkılamanın yük taşıyıcı yoğunluğunu arttırdığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu durum optik ölçümlerden elde edilen band aralığı düşüşüne de atfedilebilir.

KAYNAKLAR

[1] Ohno H., (1998), "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic", Science, 281 (5379), 951-956.

[2] Wolf S. A., Awschalom D. D., Buhrman R. A., Daughton J. M., von Molnár 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.

[3] Prinz G. A., (1998), "Magnetoelectronics", Science, 282 (5394), 1660-1663.

[4] Mauger A., Godart C., (1986), "The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides", Physics Reports, 141 (2-3), 51-176.

[5] Treintinger L., Göbek H., Pink H., (1976), "Magnetic semiconducting spinels in the mixed system $Co_{1-x}Fe_xCr_2S_4$", Material Research Bulletin, 11, 1375-1379.

[6] Steigmeier E. F., Harbeke G., (1970) "Phonons and magnetic order in ferromagnetic $CdCr_2Se_4$ and $CdCr_2S_4$", Physik Der Kondensierten Materie, 12, 1-15.

[7] MacDonald A. H., Schiffer P., Samarth N., (2005), "Ferromagnetic Semiconductors: Moving Beyond (Ga,Mn)As", Nature Materials, 4, 195-202.

[8] Jungwirth T., Sinova J., Mašek J., Kučera J., MacDonald A. H., (2006) "Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors", Reviews of Modern Physics, 78 (3), 809-864.

[9] Ohno H., Shen A., Matsukura F., (1996), "(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs", Applied Physics Letters, 69 (3), 363-365.

[10] Munekata H., Ohno H., von Molnar S., Segmüller A., Chang L. L., Esaki L., (1989), "Diluted magnetic III-V semiconductors", Physical Review Letters, 63 (17), 1849-1852.

[11] von Molnár S., Read D., (2002), "Magneto-transport in magnetic compound semiconductorsand metals", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242-245.

[12] 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: Mn_xGe_{1-x}", Science, 295 (5555), 651-654.

[13] Wolf S. A., Awschalom D. D., Buhrman R. A., Daughton J. M., von Molnár 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.

[14] Coey J. M. D., Venkatesan M., Fitzgerald C. B., (2005), "Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides", Nature Materials, 4 (2), 173-179.

[15] Furdyna, J. K., (1988), "Diluted magnetic semiconductors", Journal of Applied Physics, 64 (4), 29-64.

[16] Haury A., Wasiela A., Arnoult A., Cibert J., Tatarenko S., Dietl T., Merle d'Aubigné Y., (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.

[17] Ohno H., (1998), "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic", Science, 281 (5379), 951-956.

[18] Matsumoto Y., (2001), "Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide" Science, 291 (5505), 854-856.

[19] Janisch R., Gopal P., Spaldin N. A., (2005), "Transition metal-doped $TiO_2$and ZnO—present status of the field", Journal of Physics: Condensed Matter, 17 (27), 657-689.

[20] Dietl T., (2000), "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors", Science, 287 (5455), 1019-1022.

[21] Sharma P., Gupta A., Rao K. V., Owens F. J., Sharma R., Ahuja R., Gehring G. A., (2003), "Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO" Nature Materials, 2 (10), 673-677.

[22] Theodoropoulou N., Misra V., Philip J., LeClair P., Berera G. P., Moodera, J. S., Som T. (2006), "High-temperature ferromagnetism in Zn1−xMnxO semiconductor thin films" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 300 (2), 407–411.

[23] Lim S. W., (2004), Jeong M. C., Ham M. H., "Hole-Mediated Ferromagnetic Properties in $Zn_{1-x}Mn_xO$ Thin Films", Japanese Journal of Applied Physics, 43-L280.

[24] Kolesnik S., Dabrowski B., Mais J., (2004), "Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO", Journal of Applied Physics, 95 (5), 2582–2586.

[25] Kittel C., (2004), "Introduction to Solid State Physics", 8th Edition, Wiley.

[26] Myers H. P., (1997), "Introductory Solid State Physics", 2nd Edition, CRC Press.

[27] Griffiths D. J., (2017), "Introduction to Electrodynamics", Cambridge University Press; 4th edition, Pearson.

[28] Brown W. F., (1962), "Magnetostatic Principles in Ferromagnetism", North-Holland Pub. Co.

[29] Langevin P., (1905), "Sur la théorie du magnétisme", Journal of Theoretical and Applied Physics, 4 (1), 678-693.

[30] Landau L. D., (1930), "Diamagnetismus der metalle", Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei 64(9), 629-637.

[31] Web 1, (2020), https://phy.ntnu.edu.tw/~changmc/Teach/SS/SS_note/chap11.pdf (Erişim Tarihi: 15/08/2020).

[32] Web 2, (2002), http://physics.ucsc.edu/~peter/231/magnetic_field/node5.html (Erişim Tarihi: 15/08/2020).

[33] Lévy L. P., Reich D. H., Pfeiffer L., West K., (1993), "Aharonov-Bohm ballistic billiards", Physica B: Condensed Matter, 189 (1-4), 204-209.

[34] Richter K., Ullmo D., Jalabert R. A., (1996), "Orbital magnetism in the ballistic regime: geometrical effects", Physics Reports, 276 (1), 1-83.

[35] Van Vleck J. H., (1932), "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Claredon Press.

[36] Web 3, (2019), https://www.phys.ens.fr/IMG/pdf/chapter_2-3.pdf (Erişim Tarihi: 10/10/ 2020).

[37] Takura Y., Nagaosa N., (2000), "Orbital Physics in Transition Metal Oxides", Science, 288, 462-468.

[38] Bradley A. J., Rodgers J. W., (1934), "The Crystal Structure of the Heusler Alloys", Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 144, 340-359.

[39] Aharoni A., (1996), "Introduction to the Theory of Ferromagnetism", Clarendon Press.

[40] McCaig M., (1977), "Permanent magnets in theory and practice", Pentech press.

[41] Önal F., (2019), "Perovskit Yapılı Manganit ve Ferrit İnce Filmlerin Manyetik ve Manyetoelektrik Özellikleri", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[42] Cullity B. D., Graham C. D., (2008), "Introduction to Magnetic Materials", 2nd Edition, Wiley-IEEE Press.

[43] Néel L., (1949), "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites", Annals of Geophysics, 5, 99–13.

[44] Knobel M., Nunes W. C., Socolovsky L. M., De Biasi E., Vargas J. M., Denardin J. C., (2008), "Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8, 2836–2857.

[45] Thorne K. S., (2017), "Modern Classical Physics: Optics, Fluids, Plasmas, Elasticity, Relativity, and Statistical Physics", 1st Edition, Princeton University Press.

[46] Morkoç H., Özgür Ü., (2009), "Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology", 1st Edition, Wiley.

[47] Cheng Y., Li, W., (2016), "Manipulating coupling state and magnetism of Mn-doped ZnO nanocrystals by changing the coordination environment of Mn via hydrogen annealing", Chinese Physics B, 25 (1), 017301.

[48] Garcia M. A., Merino J. M., Fernández Pinel E., Quesada A., de la Venta J., Ruíz González M. L., Hernando A., (2007), "Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles" Nano Letters, 7 (6), 1489–1494.

[49] Jin Z., Fukumura T., Kawasaki M., (2001), "High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties", Applied Physics Letters, 78 (24), 3824–3826.

[50] Park J. Y., Yun Y. S., Hong Y. S., Oh H., Kim J., Kim, S. S., (2006), "Synthesis and electrical properties of aligned ZnO nanocolumns", Composites Part B: Engineering, 37 (6), 408–412.

[51] Tiwari A., Jin C., Kvit A., Kumar D., Muth, J., Narayan, J., (2002), "Structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconducting $Zn_{1-x}Mn_xO$ films", Solid State Communications, 121 (6-7), 371–374.

[52] Rao C. N. R., Deepak F. L., (2005), "Absence of ferromagnetism in Mn- and Co-doped ZnO", Journal of Materials Chemistry, 15 (5), 573.

[53] Masuko K., Ashida A., Yoshimura T., Fujimura N., (2007), "Preparation and the magnetic property of ZnMnO thin films on $(000\bar{1})$ ZnO single crystal substrate", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2, 711-713.

[54] Babić-Stojić B., Milivojević D., Blanuša J., Spasojević V., Bibić N., Simonović B., Arandelović D., (2008), "Ferromagnetic properties of the Zn-Mn–O system", Journal of Physics: Condensed Matter, 20 (23), 235217.

[55] Che Mofor A., El-Shaer A., Bakin A., Wehmann H. H., Ahlers H., Siegner U., Sievers S., Albrecht M., Schoch W., Izyumskaya N., Avrutin V., Stoemenos J., Waag A., (2006), "Magnetic property investigations on ZnMnO Superlattices and Microstructures", Superlattices and Microstructures, 39, 381–386.

[56] Wang D., Park S. Y., Lee Y., (2008), "Magnetic Properties of Mn-Doped ZnO Nanorods", Journal- Korean Physical Society, 53 (94).

[57] Röossler U., (1969), "Energy band of hexagonal II–VI semiconductors" Physical Review, 184 (3), 733–738.

[58] Langer D. W., Vesely C. J., (1970), "Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides" Physical Review B, 2 (12), 4885–4892.

[59] Vogel D., Krüger P., Pollmann J., (1995), "Ab initioelectronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials" Physical Review B, 52 (20), 14316–14319.

[60] Lalena J. N., Cleary D. A., (2010), "Principles of Inorganic Materials Design", 2nd Edition, John Wiley & Sons.

[61] Goodenough J. B., (1963), "Magnetism and chemical bond", 1st Edition, Interscience Publishers.

[62] Anderson P. W., (1963), "Theory of Magnetic Exchange Interactions:Exchange in Insulators and Semiconductors", Solid State Physics, 14, 99-214.

[63] Yoshida K., (1996), "Theory of Magnetism", 1st Edition, Springer.

[64] Janisch R., Gopal P., Spaldin N. A., (2005), "Transition metal-doped TiO2and ZnO-present status of the field", Journal of Physics: Condensed Matter, 17 (27), 657–689.

[65] Daoud Aladine A., Rodríguez Carvajal J., PinsardGaudart L., Fernández Díaz M. T., Revcolevschi A., (2002), "Zener Polaron Ordering in Half-Doped Manganites", Physical Review Letters, 89,097205.

[66] Zener C., (1951), "Interaction between thed-Shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factors in Fe, Co, and Ni", Physical Review, 83 (2), 299-301.

[67] Torrance J. B., Shafer M. W., McGuire T. R., (1972), "Bound Magnetic Polarons and the Insulator-Metal Transition in EuO", Physical Review Letters, 29, 1168.

[68] Durst A. C., Bhatt R. N., Wolff P. A., (2002), "Bound magnetic polaron interactions in insulating doped diluted magnetic semiconductors" Physical Review B, 65(23).

[69] Angelescu D., Bhatt R., (2002), "Effective interaction Hamiltonian of polaron pairs in diluted magnetic semiconductors" Physical Review B, 65, 075221.

[70] Kubler J., Vigren D., (1975), "Magnetically controlled electron localization in Eu-rich EuO" Physical Review B, 11, 4440.

[71] Röossler U., (1969), "Energy band of hexagonal II–VI semiconductors" Physical Review, 184 (3), 733-738.

[72] Langer D. W., Vesely C. J., (1970), "Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides" Physical Review B, 2 (12), 4885-4892.

[73] Avrutin V., Izyumskayaa N., Özgür Ü., El-Shaer A., Lee H., Schoch W., Reuss F., Beshenkov V. G., Pustovit A. N. Che Mofor A., Bakin A., Morko H., Waag A., (2006), "Optical and electrical properties of ZnMnO layers grown by peroxide MBE", Superlattices and Microstructures, 39, 291-298.

[74] Vogel D., Krüger P., Pollmann J., (1995), "Ab initioelectronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials", Physical Review B, 52 (20), 14316-14319.

[75] Mahmoud A. B., von Bardeleben H. J., Cantin J. L., Mauger A., Chikoidze E., Dumont Y., (2006), "From ferromagnetic to antiferromagnetic interactions inn-type $Zn_{1-x}Mn_xO$: An electron paramagnetic resonance study", Physical Review B, 74(11).

[76] Kim Y. M., Yoon M., Park I. W., Park Y. J., Jong Lyou H., (2004), "Synthesis and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ films prepared by the sol–gel method", Solid State Communications, 129, 175-178.

[77] Myers H. P., (2002), "Introductory Solid State Physics", 1st Edition, Taylor & Francis.

[78] Web 4, (2021), https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_spectroscopy (Erişim Tarihi: 10/10/2020).

[79] Web 5, (2021), https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope (Erişim Tarihi: 10/10/2020).

[80] Maksutoğlu M., (2017), "Katmanlı ve Granüler Yapılı Ferroik ve Multiferroik Malzemelerde Manyetoelektrik Etkiler", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[81] Web 6, (2021), https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy (Erişim Tarihi: 10/09/2020).

[82] Buschow K. H. J., Boer F. R., (2003), "Physics of magnetism and magnetic materials", 1st Edition, Springer.

[83] Wang J. B., Huang G. J., Zhong X. L., Sun L. Z., Zhou Y. C., Liu E. H., (2006), "Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles" Applied Physics Letters, 88 (25), 252502.

[84] Konne J. L., Christopher B. O., (2017), "Sol-Gel Syntheses of Zinc Oxide and Hydrogenated Zinc Oxide (ZnO:H) Phases", Journal of Nanotechnology, 2017, 1-8.

[85] Singh P., Kaushal A., Kau D., (2009), "Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", Journal of Alloys and Compounds, 471, 11-15.

[86] Göktaş A., Mutlu İ. H., (2013), "Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin films grown by sol–gel dip coating process", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 69 (1), 120-129.

[87] Karmakar R., Neogi S. K., Midya N., Banerjee, A., Bandyopadhyay S., (2016), "Magnetic properties of Mn doped ZnO: the role of synthesis route", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27 (6), 6371-6381.

[88] Gayen R. N., Paul R., (2015), "Nanocrystalline $Zn_{1-x}Mn_xO$ thin film based transparent Schottky diodes", Thin Solid Films, 605, 248-256.

[89] Cheng C. J., Lu C., Chen Z., You L., Chen L., Wang J., Wu T., (2011), "Thickness-dependent magnetism and spin-glass behaviors in compressively strained BiFeO3 thin films", Applied Physics Letters, 98, 242502.

[90] Hayashi T., Hashimoto Y., Katsumoto S., Iye, Y., (2001), "Effect of low-temperature annealing on transport and magnetism of diluted magnetic semiconductor (Ga,Mn)As", Applied Physics Letters, 78 (12), 1691–1693.

ÖZGEÇMİŞ

Hasan Türkan 16.08.1985 yılında Adıyaman ilinin Kahta ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimini Adıyaman'da tamamladı. Bir sene İngilizce hazırlık sınıfından sonra, 2005 yılında girdiği Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünü Fizik Bölümü'nü 2010 yılında lisans derecesi ile bitirdi. 2010-2011 Eğitim-Öğretim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü'nde yüksek lisans programına başladı, Ocak 2014 yılında mezun oldu. Daha sonra, 2014-2021 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimini tamamladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.

EKLER

A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Mikailzade F., Türkan H., Önal F., Karataş Ö., Kazan S., Zarbali M., Göktaş A., Tumbul A., (2020), "Structural, optical and magnetic characterization of nanorod-shaped polycrystalline $Zn_{1-x}Mn_xO$ films synthesized using sol–gel technique", Applied Physics A, 126, 10.